



Pyrolýza odpadních materiálů ze zpracování vlny

Tomáš ADAMEC^{1,*}

¹ Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Centrum ENET,
17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava – Poruba, Česká republika

* **Email:** tomas.adamec@vsb.cz

Předložený příspěvek popisuje možnosti pyrolýzy odpadů z ovčí vlny a z odpadu vznikajícího při recyklaci PET lahví. Vytvořené směsi jsou termicky zpracovány a sledován je energetický potenciál výstupních materiálů.

Klíčová slova: pyrolýza, lanolin, odpadní plasty

1 Úvod

Jedním z mnoha odvětví, kde vzniká materiál vhodný pro termickou likvidaci, je kožedělní průmysl, konkrétně zpracování ovčí vlny. Současné metody, mezi které patří také skládkování, by se mohly rozšířit o technologii termického rozkladu bez přístupu kyslíku. Pyrolýza by mohla vyřešit problém likvidace nehomogenního organického odpadu za vzniku látek s energetickým potenciálem.

Dalším odvětvím průmyslu, kde dochází ke vzniku složitě využitelného odpadu, jsou recyklační závody pro PET lahve. Při recyklaci se oddělí etikety a víčka a spolu s flanky, které nedosahují požadované čistoty, již nejsou zpětně zapojeny do procesu recyklace a stává se z nich surovina s energetickým potenciálem bez využití.

Spojením odpadu z ovčí vlny a z recyklace PET lahví lze pyrolýzou vytvořit produkty, které ať už ve formě pyrolýzního plynu nebo bio oleje mají energický potenciál a mohou být dále použity, a to buď k ohřevu samotného procesu pyrolýzy nebo k výrobě elektrické energie.

2 Pyrolýza – specifikace technologie

Jako pyrolýza je označen proces termického rozkladu organického materiálu za nepřístupu médií obsahujících kyslík. Při tomto ději dochází ke vzniku pevné, kapalné i plynné frakce. Rozpad na těkavé produkty a koks probíhá při vyšších teplotách, kdy jsou organické látky méně stabilní a z vysokomolekulárních se rozkládají na nízkomolekulární látky. Tento proces probíhá v rozmezí teplot od 150 °C až do 1000 °C. Samotný průběh je ovlivněn vlastnostmi a druhem materiálu, jeho vlhkostí, reakční dobou a pyrolýzní teplotou. Za teploty do 200 °C dochází k vysoušení suroviny a oddělení vody za vzniku vodní páry, kdy je potřeba velkého množství tepla, jelikož daná reakce je silně endotermická. Po přechodu k teplotám v rozmezí 200 °C až 500 °C nastává fáze suché destilace a dochází k přeměně na plynné a kapalné organické produkty a pevný uhlík. [1]



3 Experimentální část

3.1 Použité materiály

K vytvoření směsi pro pyrolýzu byly použity odpady ze zpracování ovčí vlny – lanolinový koncentrát a prach. Lanolinový koncentrát je odpadní produkt vznikající při zpracování ovčí vlny praním a česáním. Prací voda se čistí na odpařovací čistírně a používá se v uzavřeném cyklu zpět pro praní. Nečistoty z prací, což je lanolinový koncentrát, který obsahuje kaly, písek a zbytkový lanolin, jsou z procesu čištění oddělovány v podobě horké mastné tekutiny. Taková hmota pak při teplotě pod 45 °C začíná tuhnout a mění se na mazlavý materiál připomínající vosk. Vlněný prach vzniká při zpracování vlny klepáním, mykáním a následným česáním.

Vzorek z recyklačního závodu obsahuje přes 90 % pomletých etiket z PET lahví a zbylá procenta jsou nečistoty, které se k nim v průběhu procesu zpracování dostanou – jedná se především o drť z víček. Chemicky má v tomto materiálu majoritní zastoupení polypropylen.

V případě vzorku SUZO se jedná o sušinu z vibračních odkalovačů (separátorů). Vliv na množství odpadu má, kromě objemu vstupu recyklovaných lahví, také typ lahví. Do zpracovatelského procesu vstupují čiré a barevné lahve, nestandardní lahve s PVC etiketou a drogistické PET. Tyto lahve se musí přepracovávat a dočišťovat na požadovanou kvalitu, a to může způsobit nárůst množství odpadu. SUZO se skládá z menších frakcí pomletého materiálu, ty frakce, které neprojdou linkou až na konečnou vzduchovou separaci a dotřídění, ale odejdou z linky právě frikcemi. Jsou zde zastoupeny částice různých materiálů: PP, LDPE, PET, HDPE, rozvlákněný karton a prach, který na nich ulpívá z OV při separaci. Pro vzorek PET Fines je charakteristická malá zrnitost (pod 2 mm) a bílá až šedá barva krystalu. V recyklačním závodě je to odpad, který se odebírá ve fázi odstředivého sušení. Složením je vzorek především nadrcený PET a nečistotami, kterých obsahuje minimum.



Obr. 1 - Vzorek vlněného prachu a lanolinového koncentrátu

3.2 Směsi

Ze vzorků ze zpracování vlny a z recyklace plastů se vytvořily celkově tři směsi. První směs s označením "I" je kombinace lanolinového koncentrátu, prachu a etiket z PET lahví. Pro vytvoření dostatečného množství materiálu k pyrolýze bylo naváženo 1800 g vzorku v poměru 4:1:1 (etikety:prach:lanolinový koncentrát) a totožný vzorek se připravil také pro další pyrolýzu s rozdílnou teplotou. Homogenizace materiálu se prováděla v míchačce Hobart N 50. Samotné



promíchávání muselo být uděláno na několik etap, neboť nízká objemová hmotnost směsi nedovolovala provést homogenizaci najednou.

Druhá směs je tvořena vzorkem č. 2 (PET Fines II), lanolinovým koncentrátem a prachem. Homogenizace materiálu probíhala stejným způsobem, jako tomu bylo v předchozím případě. Mísení tří různých vzorků bylo bezproblémové a k homogenizaci došlo během třiceti sekund. Opět byly vyrobeny dvě stejné směsi o totožné váze. Jako vhodný poměr složek byl zvolen model 7:1,5:1,5 (PET Fines II:lanolinový koncentrát:prach).

Poslední vyrobenou směsí byla variace lanolinového koncentrátu, vzorku č. 3 (SUZO) a vzorku č. 4 (PET Fines II). Před samotným smícháním bylo zapotřebí důkladně vysušit vzorek č. 3, neboť obsahoval značné množství zvláčeného papíru, který pochází s papírových etiket na PET lahvích. Tento papír pak do značné míry ovlivnil celý charakter homogenizované směsi, kdy určil její barvu – bílošedá. Celková hmotnost byla opět 2000 g v poměru 1:6:3 (lanolinový koncentrát:suzo:pet fines II).

3.3 Pyrolýza

Vlastní pyrolýza se uskutečnila na laboratorní pyrolýzní jednotce Pyrolab. Plyny jsou čištěny cyklonovým odlučovačem a v chladícím zařízení jsou umístěny nádoby s hladkými skleněnými kuličkami pro kondenzovanou kapalinu. Celkově došlo k šesti pyrolýzám třech různých vzorků o dvou různých teplotách – 600 °C a 500 °C.

První pyrolýzní zkouška proběhla na směsi I – lanolinový koncentrát, prach, etikety. Vzhledem ke kapacitě retorty, a hlavně především nízké objemové hmotnosti směsi, nebylo umožněno retortu naplnit celými 1800 gramy, které byly k tomuto účelu přichystány. Konečná použitá hmotnost k pyrolýzní zkoušce byla 1193 gramů za zvolené teploty 600 °C. Po uzavření retorty a její izolaci v polystyrenovém pouzdře došlo k inertizaci dusíkem, kterého se použilo 10 dm³. Celkový čas pyrolýzního procesu nepřesáhl dvě hodiny a koncová teplota v reaktoru vystoupala na 570 °C. Na fléře byl po začátku vytváření pyrolýzního plynu vidět středně velký stabilní oheň. Konečný objem plynu na závěr pokusu byl 530 dm³. Pyrolýzní kapalina pronikavého zápachu byla černo-hnědá látka s nízkou viskozitou o celkovém objemu 70 ml. Po ukončení pokusu a vychladnutí pyrolýzní jednotky bylo možné otevřít retortu a vybrat tuhý pyrolýzní zbytek, který měl hmotnost 295,5 g. Koks neobsahoval nespálené částice a byl snadno oddělitelný od stěny retorty. Obdobně proběhly i zkoušky u zbylých dvou směsí za teploty 500 °C a 600 °C.

4 Analýza výsledků

4.1 Tuhý zbytek

V rámci analýzy tuhého zbytku z pyrolýzy bylo zjišťováno také jodové adsorpční číslo vzorku, které podává informaci o schopnosti sorpčních vlastnostech materiálu a indikuje celkovou porozitu. [2]

Zjištěné hodnoty se pohybovaly v rozmezí 23 mg/g (pro tuhý zbytek z pyrolýzy III-II) až 40,6 mg/g (pro tuhý zbytek z pyrolýzy I-I). Pro srovnání lze zmínit vytvořený sorbent Biswasem et al. (2019), kde biouhlí na bázi zemědělského odpadu vytvořený pomalou pyrolýzou pro odstranění iontů Cu²⁺ a Ni²⁺ vykazovalo hodnotu až 109 mg/g pro Cu²⁺ a 149 mg/g pro Ni²⁺. [3]



Tab.1 - Jodová adsorpční čísla tuhého pyrolýzního zbytku

Vzorek	I-I	I-II	II-I	II-II	III-I	III-II
Jodové adsorpční číslo [mg/g]	40,6	24,5	30,9	35,1	42,7	23

4.2 Pyrolýzní olej

Významnými ukazateli jsou především spalné teplo (H_s) a výhřevnost (H_v), jejichž nejvyšší hodnoty vykazují vzorky I-I a III-I. Analýzou byl zjišťován i obsah síry, nicméně u žádného zkoumaného vzorku nedošlo k překročení hranice 0,2 hm.%. Největší podíl síry, která se ve vzorcích směsí vyskytovala, se pravděpodobně koncentrovala do tuhého zbytku.

Tab.2- Analýza pyrolýzní kapaliny

Vzorek	C (hm.%)	H (hm.%)	N (hm.%)	H_s [MJ/kg]	H_v [MJ/kg]
I-I	77,00	7,76	0,94	31,86	28,96
I-II	68,30	8,53	0,80	30,46	25,65
II-I	70,60	7,00	1,00	30,54	27,92
II-II	64,20	7,25	1,19	25,87	21,35
III-I	70,10	6,42	0,71	30,41	28,32
III-II	63,60	7,15	0,71	25,83	21,89

4.3 Pyrolýzní plyn

Data byla získávána z chromatografické analýzy, která poskytla přehled o tom, jaké složky vzorek pyrolýzního plynu obsahuje a v jakém se vyskytují množství.

Tab.3 - Výsledek chromatografické analýzy plynu pro směsi I-III při teplotách 500 °C a 600 °C

Pyrolýza	Objem složek ve vzorku plynu [obj. %]											
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀
I-I	9,36	6,94	18,42	21,44	0,03	17,86	9,19	0,01	12,76	3,09	0,17	0,73
I-II	8,19	7,09	19,62	23,55	0,02	16,84	9,15	0,01	12,25	2,60	0,17	0,50
II-I	16,66	24,12	36,85	17,31	0,10	3,58	0,88	0,01	0,43	0,06	0,00	0,01
II-II	6,13	30,61	41,20	15,83	0,23	3,71	1,18	0,01	0,86	0,21	0,01	0,03
III-I	12,93	24,70	34,45	17,28	0,08	5,92	1,93	0,02	2,34	0,31	0,02	0,03
III-II	13,01	22,02	35,92	17,26	0,04	5,51	2,63	0,01	2,93	0,58	0,03	0,06



Takto získané údaje poskytly možnost zjistit spalné teplo a následně také výhřevnost pyrolýzního plynu. Spalné teplo a výhřevnost jsou důležitými ukazateli potenciálu využití vzorku k energetickým účelům. Pro přehledné srovnání získaných plynů ze směsí odpadních plastů a odpadů ze zpracování ovčí vlny s běžně používanými plynnými palivy byla vytvořena Tabulka č. 4.

Tab.4- Přehled spalných tepel plynných paliv [4]

Palivo	H _s [MJ/m ³]
Alžírský zemní plyn	42,8
Norský zemní plyn	41,5
I-I	38,18
Tranzitní zemní plyn	37,7
I-II	36,84
Holandský zemní plyn	33,27
II-I	28,34
III-II	19,6
III-I	19,43
II-I	14,25

5 Závěr

Hodnoty pro výhřevnost kapalného zbytku lze považovat za nadprůměrné, neboť nejvyšší $H_V = 28,96$ MJ/kg byla u směsi I pyrolýzované při teplotě 600 °C a nejnižší výhřevnost dosáhla $H_V = 21,35$ MJ/kg pro směs II za teploty 500°C. Mimo zmíněná data byl pro kapalinu zjišťován i obsah C, H, N a spalné teplo.

V tomto ohledu má pyrolýzní kapalina získaná při laboratorních pokusech nadprůměrné hodnoty s potenciálem k dalšímu využití.

Pro tuhý zbytek (pyrolýzní koks) bylo zjišťováno jodové číslo, které je jedním z indikátorů pro vhodnost využití materiálu jako biosorbentu. Výsledky byly od 23 mg/g (III-II) do 42,7 mg/g (III-I), což nedosahuje potřebných hodnot, a proto tuhý zbytek nelze doporučit jako biosorbent.

Pyrolýzní plyn je médium, které se v průmyslových pyrolýzních jednotkách využívá zpětně k ohřevu materiálu. Výpočtem výhřevnosti vzniklého plynu se zjistilo, že směs I má srovnatelný energický potenciál se zemním plynem.



Použitá literatura

- [1] OBROUČKA, Karel. Termické zneškodňování odpadů. 1. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 1997, 144 s. ISBN 80-707-8505-5.
- [2] Rozbor aktivního uhlí. *ALS* [online]. Praha: ALS Czech Republic, 2013 [cit. 2022-10-26]. Dostupné z: <https://www.alsglobal.cz/premiove-analyzy/rozbory-aktivniho-uhli>
- [3] BÁRTOVÁ, Jana. *Využití sorbentů k odstranění zbytkové koncentrace niklu v upravené odpadní vodě*. Ostrava, 2020. Diplomová práce. VŠB - TU Ostrava.
- [4] FÍK, Josef. Zemní plyn - spalné teplo a další vlastnosti. *Tzb-info* [online]. Praha: TZB, 2004, 30.4.2004 [cit. 2022-10-22]. Dostupné z: <https://vytapani.tzb-info.cz/vytapime-plynem/1963-spalovaci-vlastnosti-zp-i>