

Justyna Wróbel, Urszula Pawłowska, Cezary Dębek

Możliwości zastosowania sadzy popirolitycznej w elektrochemicznych źródłach prądu

Zastosowanie materiału węglowego pochodzącego z pirolizy odpadów gumowych w bateriach to temat stosunkowo nowy, którym zainteresowanie nastąpiło w ostatnich kilkunastu latach. Materiały węglowe oparte na sadzy są komercyjnie stosowane jako dodatki o różnych zastosowaniach elektrodowych, co stwarza potencjalnie duże możliwości aplikacyjne dla sadzy popirolitycznej. Kluczowym etapem w procesie produkcji materiałów węglowych, atrakcyjnych z punktu widzenia elektrochemicznych źródeł energii, jest odpowiednia modyfikacja i aktywacja sadzy popirolitycznej m.in. przez obróbkę chemiczną. Morfologia, liczba i rodzaj porów, powierzchnia właściwa i inne właściwości fizykochemiczne materiałów opartych na węglu popirolitycznym wpływają na pojemność właściwą i wydajność badanych elektrod. W artykule zaprezentowano przegląd prac literaturowych, dotyczących możliwości zastosowania sadzy pochodzącej z procesu pirolizy zużytych opon i wyrobów gumowych, w elektrochemicznych źródłach prądu.

Słowa kluczowe: sadza popirolityczna, baterie, elektrochemiczne źródła prądu, piroliza odpadów gumowych.

Possibilities of pyrolytic carbon black application in electrochemical power sources

The use of carbon material derived from pyrolysis of rubber waste in electric cells is a relatively new topic, which has been of interest in recent years. Carbon materials based on carbon black are commercially used as additives with different electrode applications, which creates potentially large application possibilities for pyrolytic carbon black. The key stage in the process of production of carbon materials, attractive from the point of view of electrochemical energy sources, is appropriate modification and activation of pyrolytic carbon black by chemical treatment. Morphology, number and type of pores, specific surface and other physicochemical properties of materials based on pyrolytic carbon influence the specific capacity and efficiency of the electrodes studied. The article presents a review of literature papers concerning the possibility of using carbon black from the process of pyrolysis of used tyres and rubber products in electrochemical power sources.

Keywords: pyrolytic carbon black, electric cells, electrochemical power sources, pyrolysis of rubber waste.

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gumi, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów

Mgr Justyna Wróbel w 2012 roku ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Obecnie pracuje na stanowisku specjalisty badawczo-technicznego w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Oddziale Elastomerów i Technologii Gumi w Piastowie.



1. Wstęp

Wzrost ilości odpadów gumowych, w tym użytkowych opon i wyrobów gumowych powszechnego zastosowania stanowi istotny problem ekologiczny i gospodarczy. Wycofane z obiegu opony stanowią ok. 80% poeksploatacyjnych wyrobów gumowych ogółem [1]. Wymagania prawne, np. rozporządzenia unijne, oraz uwarunkowania społeczne i ekonomiczne promują rozwój gospodarki zamkniętego obiegu oraz obligują przedsiębiorców do uzyskania jak najwyższego stopnia odzysku i recyklingu [2–6]. Podjęte w ostatnich latach inicjatywy, w tym opublikowany w 2015 roku Pakiet Gospodarki o Obiegu Zamkniętym [7], powodują rozwój nowych metod recyklingu i rozbudowę branży odzysku materiałowego, umożliwiających częściowe zagospodarowanie odpadów gumowych w zamkniętym cyklu materiałowym. Ma to znaczenie zwłaszcza w branży motoryzacyjnej, gdyż głównym producentem odpadów gumowych jest sektor motoryzacyjny. W samochodzie osobowym znajduje się przeciętnie od 40 do 60 kg gumy [8]. Technologia przerobu zużytych opon metodą pirolizy jest bardzo atrakcyjna ze względu na nieduży wpływ na zanieczyszczenie środowiska, prawie całkowitą utylizację odpadów, możliwość optymalizacji technologii oraz potencjalnie szeroki zakres zagospodarowania komercyjnego jej produktów. Jednym z głównych produktów powstałych w procesie pirolizy, najtrudniejszym do dalszego zastosowania w produkcji przemysłowej, jest sadza popirolityczna. Znaczna część projektów obejmuje zagadnienia związane z przekształceniem sadzy popirolitycznej na produkt rynkowy, w celu zastosowania jej jako napełniacza w wyrobach gumowych, tworzywach i farbach [9–13]. Alternatywnym rozwiązaniem jest jej wykorzystanie jako surowca do produkcji elektrod do baterii i ogniw.

2. Piroliza wyrobów gumowych

Piroliza polega na termicznym rozkładzie wyrobów gumowych bez dostępu tlenu zazwyczaj w temperaturze 400–800°C [14]. Przetwórstwo różnych materiałów za pomocą ich termicznego rozkładu bez dostępu tlenu jest metodą znaną i szeroko stosowaną w przemyśle. Dodatkowo w trakcie pirolizy zużytych opon emisja NO_x oraz SO_2 jest mniejsza niż przy spalaniu [5]. Koncepcja utylizacji gumy i kauczuków w procesach pirolitycznych pojawiła się już w roku 1946 w artykule J.L. Bolanda i W.J.C. Orra z Brytyjskiego Stowarzyszenia Producentów Gumy opublikowanym w *Rubber Chemistry and Technology*. Jednak pierwsze rozwiązania praktyczne, dotyczące głównie pirolizy opon samochodowych w prototypowych instalacjach, pojawiły się w latach siedemdziesiątych XX wieku [17–21]. Dwie dekady później firma Tire Pyrolysis Plant we

1. Introduction

The increase of amount of rubber waste, including wasted tyres and consumer rubber products, is a major environmental and economic problem. Withdrawn tyres constitute about 80% of total wasted rubber products [1]. Legal requirements, e.g. EU regulations, and social and economic conditions promote the development of the closed-loop economy and oblige entrepreneurs to achieve the highest possible level of recovery and recycling [2–6]. The initiatives undertaken in recent years, including the Closed Circuit Economy Package published in 2015 [7], result in the development of new recycling methods and the development of the material recovery industry, enabling partial management of rubber waste in a closed cycle. This is particularly important in the automotive sector, as it is the main producer of rubber waste. An average car contains 40 to 60 kg of rubber [8]. The technology of pyrolysis treatment of used tyres is very attractive due to its small impact on environmental pollution, almost complete waste disposal, possibility of optimization and potentially wide range of commercial management of its products. One of the main products of the pyrolysis process, the most difficult to further use in industrial production, is pyrolytic carbon black. A significant part of the projects covers issues related to the transformation of pyrolytic carbon black into a market product in order to use it as a filler in rubber products, plastics and paints [9–13]. An alternative solution is to use it as a raw material for the production of electrodes for batteries and cells.

2. Pyrolysis of rubber products

Pyrolysis is the thermal decomposition of rubber products without access of oxygen, usually at 400–800°C [14]. Processing of various materials by means of their thermal decomposition without oxygen access is a well-known and widely used method in industry. Additionally, during the pyrolysis of used tyres, the emission of NO_x and SO_2 is lower than during combustion [5]. The concept of utilization of rubber in pyrolytic processes appeared already in 1946 in an article by J.L. Boland and W.J.C. Orr from the British Association of Rubber Manufacturers published in *Rubber Chemistry and Technology*. However, the first practical solutions, mainly concerning the pyrolysis of car tyres in prototype installations, appeared in the 1970s [17–21]. Two decades later, Tire Pyrolysis Plant, in collaboration with Mitsubishi Materials [22], began commercial operations to process 250 tonnes of wasted tyres per day.

współpracy z Mitsubishi Materials [22] rozpoczęła komercyjną eksploatację instalacji przetwarzającej 250 t zużytych opon dziennie.

W zależności od zastosowanej technologii i parametrów procesu, w tym rodzaju i konfiguracji pieca, rodzaju i stopnia rozdrobnienia odpadów, temperatury i czasu procesu, jako produkty otrzymuje się produkty gazowe, ciekłe i stałą pozostałość, różniące się między sobą ilością i składem. W zależności od warunków i parametrów procesu, zawartość stałej pozostałości węglowej (bez stali) może wynosić nawet 22–49% mas., z typowymi wartościami około 38–40% mas. [23]. Generowany w trakcie pirolizy gaz jest wykorzystywany w systemach grzewczych i umożliwia kontynuację procesu pirolizy, zapewniając w większości przypadków samowystarczalność technologii pod względem energetycznym. Frakcję ciekłą stanowi olej popirolityczny, który wykorzystuje się jako surowiec do produkcji rafinowanych chemikaliów lub ze względu na dużą wartość opałową w stanie surowym jako paliwo. Drut stalowy odzyskany z procesu jest brykietowany i sprzedawany. Sadza popirolityczna powstająca w procesie pirolizy jest produktem najtrudniejszym do dalszego zastosowania w produkcji przemysłowej. Wynika to m.in. z obecności niektórych substancji dodawanych w procesie produkcji gumy, np. siarki, tlenku cynku czy krzemionki [24].

3. Przetwórstwo sadzy popirolitycznej

Pomimo wielu rozwiązań technologicznych dotyczących prowadzenia procesu pirolizy w skali pilotażowej, niska wartość użytkowa jej produktów oraz wysoki koszt technologii ich przerobu na produkty rynkowe, przez długi czas ograniczały zastosowanie tego procesu na skalę przemysłową. W celu uzyskania opłacalności inwestycji, gotowa przemysłowa instalacja pirolizy musi przerabiać co najmniej kilkadziesiąt tysięcy ton opon rocznie. Według danych z 2006 roku koszt przetworzenia 1 t opon na sadzę popirolityczną wynosi ok. 40 euro, przy wartości 53 euro za spalanie tej samej ilości opon jako paliwo [25]. Obecne uwarunkowania prawne i ekonomiczne, w tym dofinansowania nakładów inwestycyjnych firm w rozwój gospodarki odpadami oraz profity z realizacji projektów związanych z recyklingiem, spowodowały wzrost opłacalności inwestycji związanych z pirolizą opon samochodowych oraz większe zainteresowanie tym tematem prywatnych inwestorów. Jako przykład można podać Projekt „Carbon Black Green Tire” finansowany w 50% ze środków Unii Europejskiej (980 950 € z Eco-Innovation), w ramach którego holenderski koncern Black Bear Carbon BV, metodą pirolizy zużytych opon otrzymał sadzę wysokiej jakości [26]. Ze względu na wzrost cen klasycznej sadzy technicznej

Depending on the technology used and the process parameters, including type and configuration of furnace, type and degree of grinding of waste, temperature and time of process, as products are obtained gaseous and liquid substances and solid residues, differing in quantity and composition. Depending on the process conditions and parameters, the content of solid carbon residue (without steel) can reach even 22–49 wt. %, with typical values of about 38–40% wt. %. [23]. The gas generated during pyrolysis is used in heating systems and enables the continuation of the pyrolysis process, ensuring in most cases the self-sufficiency of the technology in terms of energy. The liquid fraction is pyrolytic oil, which is used as a raw material for the production of refined chemicals or, due to its high calorific value, as a fuel, too. The steel wire recovered from the process is briquetted and sold. Pyrolytic carbon black is the most difficult product to use in industrial production. It results from, among others, the presence of some substances added in the process of rubber production, e.g. sulphur, zinc oxide or silica [24].

3. Pyrolytic carbon black processing

Despite many technological solutions for pilot scale pyrolysis, the low usefulness of its products and the high cost of the technology of their transformation into marketable products have for a long time limited the use of this process on an industrial scale. In order to make the investment profitable, the ready industrial pyrolysis plant must process at least tens of thousands of tons of tyres per year. According to data from 2006, the cost of converting 1 tonne of tyres into pyrolytic carbon black is about EUR 40, while the value of burning the same amount of tyres as fuel is EUR 53 [25]. Current legal and economic conditions, including co-financing of investment outlays of companies in the development of waste management and profits from the implementation of projects related to recycling, have resulted in an increase in the profitability of investments related to pyrolysis of car tyres and greater interest in this subject from private investors. As an example we can mention the “Carbon Black Green Tire” project, financed in 50% by the European Union (€ 980 950 from Eco-Innovation), in which the Dutch concern Black Bear Carbon BV, by means of pyrolysis of used tyres, received high quality carbon black [26]. Due to the increase of prices of classic technical carbon black on the world markets, the market of pyrolytic carbon black is currently experiencing its heyday. The production of carbon black from used tires is carried out by such companies as Scandinavian Enviro Systems AB, Pyrolyx AG, Strebl

na rynkach światowych, rynek sadzy popirolitycznej przeżywa obecnie swój rozkwit. Produkcją sadzy z wyeksploatowanych opon zajmują się między innymi takie firmy jak Scandinavian Enviro Systems AB, Pyrolyx AG, Strebl Green Carbon, Tellus Technology Inc., Bolder Industries, Klean Carbon, Ecolomondo, Enviro [27]. Ekonomiczne i proekologiczne aspekty wdrażania sadz popirolitycznych do swoich ofert dostrzegają również przedsiębiorstwa zaopatrujące przemysł w klasyczne sadze techniczne oraz producenci wyrobów gumowych. Jako przykład można tu podać odpowiednio firmy MAKROchem i Geyer & Hosaja. Ze wsparcia Unii Europejskiej przy uruchomieniu nowoczesnej instalacji do pirolizy zużytych opon i odpadów gumowych skorzystała między innymi spółka Reoil [28]. Bardzo ciekawe rozwiązania technologiczne oraz prowadzone projekty realizuje Klinika Nowych Technologii Energetyki Środowiskowej Sp. z o.o. W ramach projektu własnego spółki „Technologia modyfikacji sadzy pirolitycznej powstałej w wyniku prowadzenia procesu pirolizy zużytych opon samochodowych do postaci Carbon Black” firma deklaruje, że przekształciła „surową” sadzę popirolityczną w sadzę wpisującą się swoimi właściwościami w klasyfikację sadz technicznych wg ASTM jako sadza N550 [29, 30]. Na rynku polskim, jak również światowym można znaleźć wiele małych i dużych przedsiębiorstw zajmujących się procesem pirolizy opon wycofanych z eksploatacji. Niewątpliwie największym problemem zakładów produkcyjnych jest wciąż otrzymywanie powtarzalnego produktu o stabilnej wysokiej jakości, z możliwie najmniejszą zawartością popiołu i siarki. Zainteresowanie tematem pirolizy opon oraz prognozowana coraz większa produkcja sadzy popirolitycznej skłoniła Międzynarodową Radę ASTM w 2017 roku do uruchomienia nowego komitetu technicznego (committee D36) w celu opracowania norm dla grupy sadz pochodzących z recyklingu opon oraz wyrobów gumowych (rCB – *recovered or recycled Carbon Black*) [31].

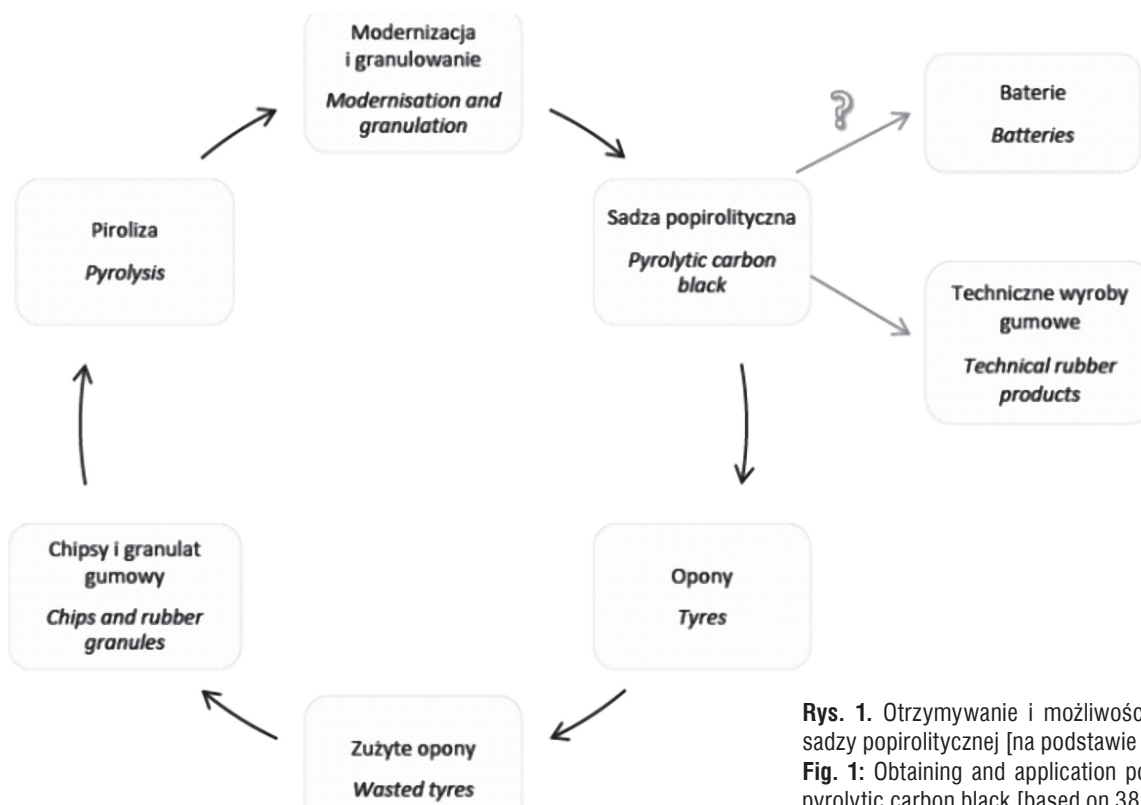
4. Potencjalne aplikacje sadzy popirolitycznej

Oprócz prac badawczo-rozwojowych związanych z komercyjnym wdrożeniem i wprowadzeniem technologii pirolizy wyrobów gumowych na rynek, poszukiwane są możliwości aplikacyjne dla sadzy popirolitycznej. W OEiTG w Piastowie od wielu lat prowadzone są prace badawcze na temat recyklingu wyrobów gumowych na drodze pirolizy [32, 33] oraz możliwości zastosowania sadzy popirolitycznej w produktach rynkowych [34, 35]. Docelową i główną oczekiwaną aplikacją sadzy popirolitycznej jest wdrożenie jej jako napełniacza do opon i innych wyrobów gumowych.

Green Carbon, Tellus Technology Inc., Bolder Industries, Klean Carbon, Ecolomondo, Enviro [27]. The economic and pro-ecological aspects of pyrolytic carbon black implementation into their offers are also noticed by companies supplying the industry with classical technical carbon black and by rubber products manufacturers. MAKROchem and Geyer & Hosaja are examples of this. Reoil, among others, has benefited from the support of the European Union for the commissioning of a modern pyrolysis plant for used tyres and rubber waste. Very interesting technological solutions and projects are being implemented by the Klinika Nowych Technologii Energetyki Środowiskowej Sp. z o.o. As part of the company's own project “Technology of pyrolytic carbon black modification resulting from the process of pyrolysis of used car tyres to Carbon Black”, the company declares that it transformed the “raw” pyrolytic carbon black into carbon black with its properties inscribed in the classification of technical carbon black according to ASTM as N550 carbon black [29, 30]. On the Polish and global markets there are many small and large companies dealing with the process of pyrolysis of end-of-life tyres. Undoubtedly, the biggest problem of the production plants is still to obtain a repeatable product of stable high quality, with the lowest possible ash and sulphur content. The interest in the subject of tire pyrolysis and the projected growing production of pyrolysis soot led the International Council of ASTM in 2017 to launch a new technical committee (committee D36) to develop standards for the group of recycled carbon black (rCB – *recovered or recycled carbon black*) [31].

4. Potential pyrolytic carbon black applications

Apart from research and development works connected with commercial implementation and introduction of rubber products pyrolysis technology on the market, application possibilities for pyrolytic carbon black are being sought. The OEiTG in Piastów has been conducting research works on the recycling of rubber products by means of pyrolysis for many years [32, 33] and the possibility of using pyrolytic carbon black in market products [34, 35]. The target and main expected application of pyrolytic carbon black is its implementation as a filler for tyres and other rubber products. The conducted research concerns both the process of pyrolysis itself, the development of technology and its optimization, as well as the valorization of the resulting products in order to assess the possibility of their management. There are also other markets where pyrolytic carbon black can be used, such as the precursor of carbon adsorbents, raw material in



Rys. 1. Otrzymywanie i możliwości aplikacyjne sadzy popirolitycznej [na podstawie 38, 39].

Fig. 1: Obtaining and application possibilities of pyrolytic carbon black [based on 38, 39].

Prowadzone badania dotyczą zarówno samego procesu pirolizy, opracowania technologii i jej optymalizacji, jak i waloryzacji powstałych produktów, w celu oceny możliwości ich zagospodarowania. Istnieją również inne rynki zbytu, gdzie sadza popirolityczna może znaleźć swoje zastosowanie, jak np. prekursor adsorbentów węglowych, surowiec w procesach metalurgicznych i odlewnictwie, surowiec w procesie Waelza, czy surowiec w produkcji pigmentów [36]. Korzystnym rozwiązaniem wydaje się wykorzystanie stałej pozostałości węglowej jako surowca materiałowego do produkcji nowych materiałów węglowych, stosowanych w różnych gałęziach przemysłu jak np. węgiel aktywny [37]. Jednym z bardziej nowatorskich pomysłów, jest wykorzystanie zmodyfikowanej sadzy popirolitycznej jako surowca do produkcji elektrod do baterii i ogniw [38, 39].

5. Materiały węglowe w elektrochemicznych źródłach prądu

Postęp technologiczny rynku motoryzacyjnego oraz ciągły rozwój przenośnych urządzeń elektronicznych powodują rosnące zapotrzebowanie na energię na całym świecie i wymuszają ulepszenie konstrukcji i działania już istniejących systemów magazynowania energii lub opracowanie zupełnie nowych typów. Nowoczesne aplikacje wymagają wysokiej wydajności

metallurgical processes and foundry engineering, raw material in the Waelz process, or in pigment production [36]. A favorable solution seems to be the use of solid carbon residue as a material for the production of new carbon products used in various branches of industry, such as active carbon [37]. One of the most innovative ideas is the use of modified pyrolytic carbon black as a raw material for the production of electrodes for batteries and cells [38, 39].

5. Carbon materials in electrochemical power supplies

Technological advances in the automotive market and the continuous development of portable electronic devices are resulting in a growing demand for energy worldwide and necessitate improvements in the design and operation of existing energy storage systems or the development of completely new types of energy storage. Modern applications require high efficiency and durability of electrochemical power sources, while reducing production costs. In the car itself, apart from the so-called SLI (starting, lighting, ignition), the lead-acid battery must ensure electric opening and heating of windows, operation of wipers and air conditioning [40]. Carbon materials, through the diversity of carbon forms and a multitude of inorganic and organic

i wytrzymałości elektrochemicznych źródeł prądu, przy jednoczesnym zredukowaniu kosztów produkcji. W samym tylko samochodzie oprócz tzw. SLI (*starting, lighting, ignition*) akumulator kwasowo-ołowiowy musi zapewnić elektryczne otwieranie i ogrzewanie szyb, działanie wycieraczek czy klimatyzacji [40]. Materiały węglowe, poprzez różnorodność form występowania węgla oraz mnogość związków nieorganicznych i organicznych zawierających ten pierwiastek, są obecne w każdym typie baterii, od najbardziej powszechnych akumulatorów kwasowo-ołowiowych i litowo-jonowych, poprzez superkondensatory, ogniwa paliwowe, baterie litowo-powietrzne, cynkowo-węglowe, cynkowo-powietrzne po sodowo-potasowe. Powszechność zastosowania, możliwość modyfikacji struktury oraz właściwości dodatków węglowych powodują, że węgiel w różnych postaciach jest uważany za jedno z potencjalnie głównych źródeł zmian technologicznych w tej dziedzinie. Kluczowym etapem w procesie produkcji materiałów węglowych, atrakcyjnych z punktu widzenia elektrochemicznych źródeł energii, jest ich odpowiednia modyfikacja i aktywacja. W celu poprawy parametrów pracy baterii jako dodatki elektrodowe wykorzystuje się materiały na bazie grafitu, sadzy lub węgla aktywnego. Morfologia, liczba i rodzaj porów, powierzchnia właściwa, przewodnictwo elektryczne i inne właściwości fizykochemiczne materiałów węglowych wpływają na pojemność właściwą oraz wydajność badanych elektrod.

6. Komercyjne dodatki węglowe a sadza

Znane są prace, w których otrzymuje się sadzę do zastosowań elektrodowych o wysokim przewodnictwie elektrycznym, dużej powierzchni właściwej czy odpowiednio zmodyfikowanej strukturze [41–44]. Firmy takie jak Orion Engineered Carbons, Imerys Graphite and Carbon, Targray oferują komercyjne dodatki węglowe oparte na przewodzącej sadzy do zastosowań do różnych systemów magazynowania energii [39, 45, 46]. Sadza przewodząca jest specjalnym typem sadzy, wykorzystywanym do poprawy przewodnictwa elektrycznego materiałów. Szacuje się, że globalny rynek przewodzącej sadzy wykazuje skumulowany roczny wskaźnik wzrostu, CAGR (*Compound Annual Growth Rate*) na poziomie 7,3%, dla okresu objętego prognozą od 2017 do 2021 [47]. Jedną z głównych aplikacji przewodzącej sadzy są elektrody do ogniw i baterii.

W zależności od typu i rodzaju baterii dodatek węglowy ma na celu polepszenie kumulacji ładunku, zwiększenie przewodnictwa elektrycznego, poprawę pracy cyklicznej czy też zwiększenie wydajności baterii w zastosowaniach wysokoprądowych. Materiały oparte

compounds containing this element, are present in all types of batteries, from the most common lead-acid and lithium-ion batteries, through supercapacitors, fuel cells, lithium-air batteries, zinc-carbon, zinc-air or sodium-potassium batteries. The universality of application, the possibility to modify the structure and properties of coal additives cause that coal in various forms is considered as one of the potentially main sources of technological changes in this field. The key stage in the process of production of carbon materials, attractive from the point of view of electrochemical energy sources, is their appropriate modification and activation. In order to improve battery performance, materials based on graphite, carbon black or active carbon are used as electrode additives. Morphology, number and type of pores, specific surface, electrical conductivity and other physicochemical properties of carbon materials influence the specific capacitance and efficiency of the electrodes tested.

6. Commercial carbon additives and carbon black

There are known works in which carbon black is obtained for electrode applications with high electrical conductivity, large specific surface area or modified structure [41–44]. Companies such as Orion Engineered Carbons, Imerys Graphite and Carbon, Targray offer commercial carbon additives based on conductive carbon black for applications in various energy storage systems [39, 45, 46]. Conductive carbon black is a special type of carbon black used to improve the electrical conductivity of materials. It is estimated that the global market for conductive carbon black shows a cumulative annual growth rate, CAGR (*Compound Annual Growth Rate*), of 7.3%, for the period covered by the forecast from 2017 to 2021 [47]. One of the main applications of conductive carbon black are electrodes for cells and batteries.

Depending on the kind and type of battery, the carbon additive is designed to improve charge accumulation, increase electrical conductivity, improve cyclic operation or increase battery efficiency in high-current applications. Materials based on conductive carbon black are used, among others, in zinc-carbon (zinc-manganese), lead-acid batteries, EDLC capacitors, super-capacitors, lithium-ion batteries, nickel-hybrid batteries and fuel cells [45].

The conductive carbon black based additives used in zinc-carbon battery cathode mixes are intended to improve the conductivity of the cathode mix, as manganese oxide(IV), the basic component of the mix, is a weak electrical conductor. Moreover, the addition of carbon black ensures the compressibility and

na przewodzącej sadzy są stosowane m.in. w bateriach cynkowo-węglowych (cynkowo-manganowych), kwasowo-ołowiowych, kondensatorach EDLC, superkondensatorach, bateriach litowo-jonowych, nikielowo-wodorkowych czy ogniowach paliwowych [45].

Dodatki węglowe oparte na sadzy przewodzącej stosowane w mieszankach katodowych baterii cynkowo-węglowych mają na celu poprawę przewodnictwa mieszanki katodowej, gdyż tlenek manganu(IV), będący podstawowym składnikiem mieszaniny, jest słabym przewodnikiem elektrycznym. Ponadto dodatek sadzy zapewnia ściśliwość i elastyczność mieszanki oraz absorbuje elektrolit. Dużą grupę stanowią materiały oparte na sadzy przewodzącej, dedykowane do zastosowań w akumulatorach kwasowo-ołowiowych, zarówno w technologii EFB (*Enhanced Flooded Battery*), bateriach typu VRLA (*Enhanced Valve Regulated Lead Acid Batteries*), klasycznych SLI (*Classical Starter Lead Acid Batteries*), jak i w nowoczesnych hybrydowych układach (*UltraBattery*, *PbC Battery*) [39]. Dodatek sadzy do ujemnej masy czynnej powoduje poprawę jej właściwości elektrochemicznych. Wysokie powinowactwo do ołowiu oraz dobre przewodnictwo elektryczne sadzy zapewniają lepszą pracę cykliczną i akceptację ładunku. Ponadto ograniczony zostaje wzrost dużych, trudnych do redukcji kryształów $PbSO_4$, a co za tym idzie zmniejsza się zasiarczenie płyt ujemnych podczas pracy akumulatora. Najlepsze efekty dają dodatki węglowe o dużej powierzchni właściwej. Dodatek sadzy rzędu 0,2–1% ułatwia proces formacji, zwiększa porowatość masy czynnej oraz zapewnia jej jednorodną morfologię [48]. Kolejną grupę stanowią materiały oparte na przewodzącej sadzy, stosowane jako dodatek do materiału anodowego przy produkcji ogniwo do baterii litowo-jonowych [46]. Zaprojektowane na bazie sadzy przewodzące proszki charakteryzują się wysokim przewodnictwem oraz stabilnością. Ich kluczowe zalety to zapewnienie lepszego rozkładu i transportu elektrolitu, zwiększenie wydajności oraz poprawa pracy cyklicznej baterii.

7. Sadza popirolityczna w akumulatorach i bateriach

Różne zastosowania elektrodowe materiałów opartych na komercyjnej sadzy stwarzają potencjalnie duże możliwości aplikacyjne dla sadzy popirolitycznej. Wyniki badań elektrochemicznych materiału węglowego z pirolizy zużytych opon zaprezentował już w 2005 r. D. Waszak i inni [49] z Centralnego Laboratorium Akumulatorów i Ogniwo w Poznaniu. Otrzymane parametry elektrodowe potwierdziły, że otrzymany materiał zachowuje się podobnie do standardowych materiałów węglowych karbonizowanych w niskiej

flexibility of the mixture and absorbs the electrolyte. A large group such additives are materials based on conductive carbon black, dedicated to applications in lead-acid batteries, both in EFB (*Enhanced Flooded Battery*) technology, VRLA (*Enhanced Valve Regulated Lead Acid Batteries*), classic SLI (*Classical Starter Lead Acid Batteries*) and in modern hybrid systems (*UltraBattery*, *PbC Battery*) [39]. The addition of carbon black to the negative active mass improves its electrochemical properties. High affinity to lead and good electrical conductivity of carbon black ensure better cyclic work and charge accumulation. Moreover, the growth of large $PbSO_4$ crystals, difficult to reduce, is limited, and thus the sulfurization of negative plates during battery operation is reduced. The best results are achieved by carbon additives with a large specific surface area. The addition of carbon black of 0.2–1% facilitates the formation process, increases the porosity of the active mass and ensures its uniform morphology [48]. Another group consists of materials based on conductive carbon black, used as an additive to anode material in the production of cells for lithium-ion batteries [46]. The conductive powders designed on the basis of carbon black are characterized by high conductivity and stability. Their key advantages include better electrolyte distribution and transport, increased efficiency and improved cyclic battery life.

7. Pyrolytic carbon black in batteries and accumulators

Different electrode applications of commercial carbon black-based materials offer potentially large application possibilities for pyrolytic carbon black. The results of electrochemical tests of carbon black material from the pyrolysis of used tyres were presented already in 2005 by D. Waszak et al. [49] from the Central Laboratory of Accumulators and Cells in Poznań. The obtained electrode parameters confirmed that the obtained material behaves similarly to standard carbon materials carbonized at low temperature and has poor current and voltage characteristics. It should be noted that the subject of the authors' research was the so-called raw pyrolytic carbon black, heavily contaminated with, among others, mineral components. In order to transform the carbon material from pyrolysis so as to make it attractive from the point of view of electrochemical energy sources, it is necessary to modify it properly by demineralisation and activation.

One of the first types of power sources to use modified carbon material from the pyrolysis of used tyres are supercapacitors. Commercial electrochemical EDLCs with double layer (*Electric Double Layer Condensator*) are made of electrodes based on carbon

temperaturze i ma słabą charakterystykę prądowo-napięciową. Należy zaznaczyć, że przedmiotem badań autorów była tzw. surowa sadza popirolityczna, mocno zanieczyszczona m.in. składnikami mineralnymi. W celu przekształcenia materiału węglowego z pirolizy tak, aby był atrakcyjny z punktu widzenia elektrochemicznych źródeł energii konieczna jest jego odpowiednia modyfikacja poprzez przeprowadzenie demineralizacji i aktywacji.

Jednym z pierwszych typów źródeł prądu, w którym zastosowano zmodyfikowany materiał węglowy z pirolizy zużytych opon są superkondensatory. Komercyjne kondensatory elektrochemiczne EDLC z podwójną warstwą (*Electric Double Layer Condensator*) są zbudowane z elektrod na podstawie materiałów węglowych o bardzo rozwiniętej powierzchni np. węgla aktywnych o porowatej strukturze i dużej powierzchni właściwej. Zhi i współpracownicy opracowali elektrodę węglową do kondensatorów elektrochemicznych EDLC z podwójną warstwą, a Boota wraz z zespołem, elektrodę kompozytową węglowo-polimerową do kondensatorów pseudopojemnościowych [50, 51]. Zsyntetyzowany przez zespół Booty porowaty węgiel charakteryzował się dużą powierzchnią właściwą, bo aż 1625 m²/g. Obie te elektrody oparto na materiale węglowym, którego prekursorem były zużyte opony.

Kompozyt z sadzy popirolitycznej z powodzeniem zastosowano również w bateriach litowo-jonowych. W celu uzyskania materiału węglowego o odpowiednich parametrach badacze z Oak Ridge National Laboratory wykorzystali odpowiednio dobraną chemiczną obróbkę wstępną sadzy popirolitycznej. Anoda akumulatora litowo-jonowego oparta na tym materiale uzyskała większą pojemność odwracalną niż komercyjnie stosowany grafit. Pojemność odwracalna niewielkiego ogniwa z anodą opartą na sulfonowanym węglu pochodzącym ze zużytych opon wynosiła 390 mAh/g po 100 cyklach pracy [52].

Jedną z najnowszych aplikacji materiału węglowego z zużytych opon jest zastosowanie go jako potencjalnego materiału elektrodowego w bateriach sodowo- i potasowo-jonowych [53, 54] oraz bateriach przepływowch [55].

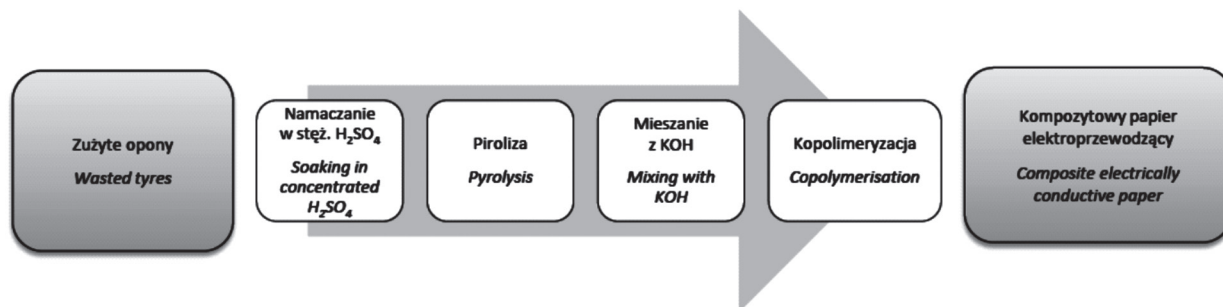
materials with a highly developed surface, e.g. active carbons with a porous structure and a large specific surface area. Zhi and his colleagues developed a carbon electrode for EDLC electrochemical capacitors with a double layer, and Boota with a unit developed a carbon-polymer composite electrode for pseudo-capacitance capacitors [50, 51]. The porous carbon synthesized by the Booty team was characterized by a large specific surface area of 1625 m²/g. Both electrodes were based on carbon material, precursor of which was used tyres.

The pyrolytic carbon black composite was also successfully used in lithium-ion batteries. The Oak Ridge National Laboratory's researchers used a carefully selected chemical pre-treatment of pyrolytic carbon black to produce a carbon material with the right parameters. The lithium-ion battery anode based on this material obtained a higher reversible capacity than commercially used graphite. The reversible capacity of a small cell with an anode based on sulfonated carbon from used tyres was 390 mAh/g after 100 cycles of operation [52].

One of the most recent applications of the carbon material from used tyres is its use as a potential electrode material in sodium and potassium ion batteries [53, 54] and flow batteries [55].

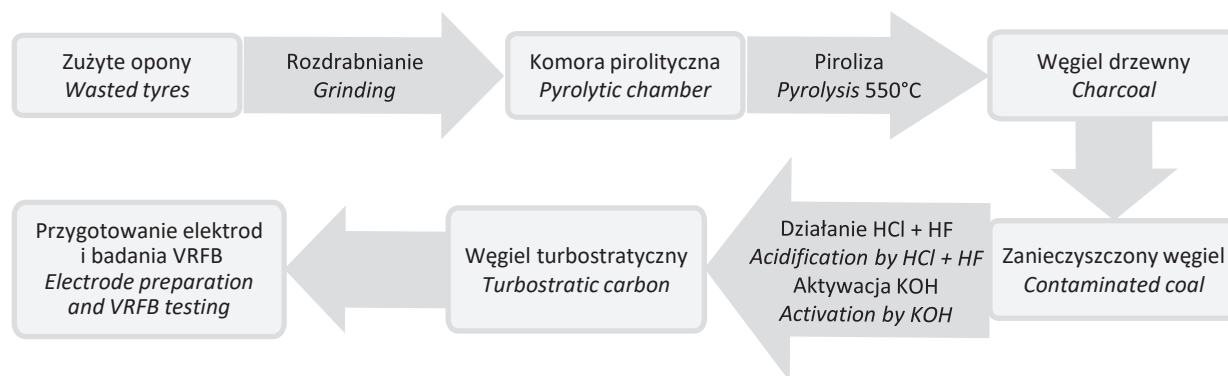
8. Conclusions

The technology of pyrolysis of tyres and rubber products is both technologically and ecologically attractive. The use of the pyrolysis method allows to achieve a high degree of recycling of used tyres with low environmental impact. The disadvantage of this method is low economic profitability and low quality of raw materials obtained as a result of pyrolysis compared to market products. More and more companies declare that they have modern technologies to purify



Rys. 2. Przygotowanie aktywowanego węgla ze zużytych opon samochodowych w celu otrzymania elektrody kompozytowej polimerowo-węglowej wykorzystywanej w różnych aplikacjach (na podstawie [51])

Figure 2. Preparation of activated carbon from used car tyres in order to obtain a composite polymer-carbon electrode used in various applications (based on [51])



Rys. 3. Schemat syntezy materiałów węglowych pochodzących z recyklingu zużytych opon, stosowanych do produkcji elektrod w bateriach przepływowych [55]

Figure 3. Scheme of synthesis of carbon materials from recycled waste tyres used for the production of electrodes in flow batteries [55].

8. Wnioski

Technologia pirolizy opon i wyrobów gumowych wycofanych z eksploatacji jest atrakcyjna pod względem zarówno technologicznym, jak i ekologicznym. Wykorzystanie metody pirolizy pozwala na uzyskanie dużego stopnia recyklingu zużytych opon przy małej szkodliwości dla środowiska. Wadą tej metody jest mała ekonomiczna opłacalność i niska jakość otrzymanych w wyniku pirolizy surowców, w porównaniu do produktów rynkowych. Coraz więcej firm deklaruje, że posiada nowoczesne technologie do oczyszczania tzw. surowej sadzy popirolitycznej i jej modyfikacji w wysokiej jakości produkt rynkowy do aplikacji jako napełniacz w wyrobach gumowych, tworzywach i farbach. Postęp technologiczny, proekologiczne aspekty i prognozowane coraz większe zainteresowanie tematem sadzy popirolitycznej ze strony potencjalnych inwestorów skłania do szukania nowych rynków zbytu dla tego materiału. Wykorzystanie sadzy popirolitycznej ze zużytych opon samochodowych w bateriach i akumulatorach ma duży potencjał, wpisuje się w założenia gospodarki o zamkniętym cyklu materiałowym i stanowi atrakcyjne rozwiązanie technologiczne z perspektywy przemysłu motoryzacyjnego [56]. Odpowiednia modyfikacja i aktywacja materiału węglowego z pirolizy zużytych opon czyni ten materiał atrakcyjnym z punktu widzenia elektrochemicznych źródeł energii i powoduje, że jego wartość dodana znacznie wzrasta. Uzyskiwany przez badaczy materiał elektrodowy z sadzy popirolitycznej charakteryzuje się dużą porowatością i powierzchnią właściwą. Prowadzone na ten temat prace badawcze stały się podstawą zgłoszeń patentowych [57–60], wzbudzają również zainteresowanie w sektorze przemysłowym w dziedzinie produkcji elektrochemicznych źródeł energii.

the so-called raw pyrolytic carbon black and its modification into a high quality market product to be applied as a filler in rubber products, plastics and paints. Technological progress, pro-ecological aspects and forecasted growing interest in the subject of pyrolytic carbon black on the part of potential investors encourage them to look for new markets for this material. The use of pyrolytic carbon black from used car tyres in batteries and accumulators has a great potential, fits into the assumptions of an economy with a closed material cycle and is an attractive technological solution from the perspective of the automotive industry [56]. Appropriate modification and activation of the carbon material from the pyrolysis of wasted tyres makes this material attractive from the point of view of electrochemical energy sources and causes its added value to increase significantly. The electrode material obtained by researchers from pyrolytic carbon black is characterized by high porosity and specific surface area. Research on this subject became the basis for patent applications [57–60], and also arouses interest in the industrial sector in the production of electrochemical energy sources.

Bibliografia/Literature

1. Wojciechowski A., Michalski R., Kamińska E., *Polimery*, 2012, **57**, 9, 656.
2. The Landfill Directive – 1999/31/EC.
3. The End of Life Vehicles Directive – 2000/53/EC.
4. The Waste Framework Directive – 2008/98/EC.
5. The Roadmap to a Resource Efficient Europe – COM(2011) 571 final.
6. Ustawa czyszcząca z dnia 7 lutego 2003 r. – Dz.U. 2003, Nr 7, poz. 78.
7. Closing the loop – An EU action plan for the circular economy – COM(2015) 614 final.
8. Wojciechowski A., Żmuda W., Doliński A., *Logistyka*, 2014, **6**, 11278.
9. Cataldo F., *Macromol. Mater. Eng.*, 2005, **290**, 463.,
10. Du A.H., Wu M.S., Su C.Y., Chen H.J., *Macromol. Sci. B.*, 2008, **47**, 268.
11. Du A., Zhan Z., Wu M., *Express Polym. Lett.*, 2009, **3**, 295.
12. Magryta J., Dębek C., Stepkowski R., Kondlewski T., *Elastomery*, 2009, **3**, 21.
13. Moulin L., Da Silva S., Bounaceur A., Herblot M., Soudais Y., *Waste Biomass Valor*, 2017, **8**, 2757.
14. Nkosi N., Muzenda E., *Proceedings of the World Congress on Engineering*, 2014, July 2– 4, 2014, London, U.K.
15. Avenell Ch.S., Sainz-diaz C.I., Graffiths A.J., *Fuel*, 1996, **75**, 1162.
16. Bolland J.L., Orr W.J.C., *Rubber Chemistry and Technology*, 1946, **19**, 2, 277.
17. US3808328A, 1969.
18. US3704108A, 1970.
19. US3823224A, 1972.
20. US3978199A, 1976.
21. WO1979000625A1, 1978.
22. Tire Pyrolysis Plant, Materiały Producenta, <http://www.tirepyrolysisplant.com/tire-pyrolysis-products>, dostęp kwiecień 2019 r.
23. Williams P.T., *Waste Management*, 2013, **33**, **8**, 1714.
24. Skarbek-Żabkin A., Kamińska E., *Transport Samochodowy*, 2015, **1**, 80.
25. Olędzka E., Pyskło L., Sobczak M., Łuksa A., *Polimery*, 2006, **6**, 405.
26. Black Bear Carbon B. V., Materiały producenta;
27. <https://blackbearcarbon.com/einnovation/wp-content/uploads/sites/2/2016/01/D7.1-Black-Bear-Carbon-Carbonblack-Green-Tyre-Final-Project-Update.pdf>, dostęp kwiecień 2019 r.
28. Global Recycled Carbon Black Market Insights, Forecast to 2025, <https://marketresearchpro.net/global-recycled-carbon-black-market-insights-forecast-to-2025/>, dostęp kwiecień 2019 r.
29. Seminarium *Innowacyjna technologia wytwarzania mieszanek gumowych z zastosowaniem sadz pirolitycznych*, 11 grudnia 2018 r., Piastów.
30. Spółka Klinika Nowych Technologii Energetyki Środowiskowej Sp. z o.o., Materiały producenta, <https://www.ekkocarbon.pl/zrealizowane-projekty>, dostęp kwiecień 2019 r.
31. Spółka Klinika Nowych Technologii Energetyki Środowiskowej Sp. z o.o., Materiały producenta, <http://rzu8iw.klient.ekkocarbon.pl/lib/rzu8iw/DK-Opis-Technologii-94-str-jkpaghzq.pdf>, dostęp kwiecień 2019 r.
32. <https://www.astm.org/COMMITTEE/D36.htm>, dostęp kwiecień 2019 r.

33. Parasiewicz W., Pyskło L., Magryta J., *Recykling zużytych opon samochodowych*, Instytut Przemysłu Gumowego, Piastów, 2005.
34. Ostaszewska U., Magryta J., *Elastomery*, 2014, **18**, 3, 37.
35. Ostaszewska U., Dębek C., Magryta J., *Piroliza odpadów gumowych źródłem węglowego surowca wtórnego*, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Toruń, 2014.
36. Magryta J., Dębek C., Stępkowski R., Kondlewski T., *Elastomery*, 2009, **13**, 3, 21.
37. Bratek K., Bratek W., Dębek C., Pniak B., Walendziewski J., *Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*, 2008, 168.
38. CN101164876A, 2008.
39. Black Bear Carbon B. V., Materiały producenta, <https://blackbearcarbon.com/ecoinnovation/wp-content/uploads/sites/2/2016/01/D7.4-Laymans-report.pdf>, dostęp kwiecień 2019 r.
40. Orion Carbons, Materiały producenta, <https://www.orioncarbons.com/specjalty-carbon-black-applications>, dostęp kwiecień 2019 r.
41. Wróbel J., Wróbel K., Lach J., Czerwiński A., *Przemysł Chemiczny*, 2018, **97**, 4, 1000.
42. JPS6067564A, 1985.
43. JPH01223165A, 1989.
44. WO2011053668A1, 2011.
45. US20130295462A1, 2013.
46. Imerys Graphite & Carbon, Materiały producenta, <http://www.imerys-graphite-and-carbon.com/markets/mobile-energy/>, dostęp kwiecień 2019 r.
47. Targray, Materiały producenta, <https://www.targray.com/li-ion-battery/anode-materials/conductive-carbon-black>, dostęp kwiecień 2019 r.
48. Global Market Study on Conductive Carbon Black: Paints & Coatings Application to Witness Fastest Growth Through 2021, <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/conductive-carbon-black-market.asp>, dostęp kwiecień 2019 r.
49. Dietz H., Garche J., Wiesener K., *J. Appl. Electrochem.*, 1987, **17**, 473.
50. Waszak D., Walkowiak M., Stelmach S., Summer School on Synthesis of Nanostructured Materials for Polymer Batteries, Alistore, 2005.
51. Zhi M., Yang F., Meng F., Li M., Manivannan A., Wu N., *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, **2**, 1592.
52. Boota M., Paranthaman M.P., Naskar A.K., Li Y., Akato K., Gogotsi Y. *ChemSusChem*, 2015, **8**, 3576.
53. Naskar A.K., Bi Z., Li Y., Akato S. K., Saha D., Chi M., Bridges C.A., Paranthaman M.P., *RSC Adv.*, 2014, **4**, 38213.
54. Li Y., Paranthaman M.P., Akato K., Naskar A.K., Levine A.M., Lee R.J., Kim S.O., Zhang J., Dai S., Manthiram A., *J. Power Sources*, 2016, **316**, 232.
55. Li Y., Adams R.A., Arora A., Pol V.G., Levine A.M., Lee R.J., Akato K., Naskar A.K., Paranthaman M.P., *J. The Electrochemical Society*, 2017, **164**, A1234.
56. Rudra K., Thiruvellu B., Ashutosh S., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **1**, 1.
57. Lach J., Wróbel K., Wróbel J., Podsadni P., Czerwiński A., *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2019, **23**, 3, 693.
58. CN1950970A, 2007.
59. CN102214516A, 2011.
60. US 9441113B2, 2016.
61. US9941058B2, 2018.