



Univerzita Komenského v Bratislave  
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky



**Daniela Kunecová**

**Autoreferát dizertačnej práce**

Pyrolýza biomasy a triedeného komunálneho odpadu ako zdroj energie, chemikálií a uhlíkového zvyšku spojená so  
znižovaním skleníkových plynov

**na získanie akademického titulu philosophiae doctor**

**v odbore doktorandského štúdia:**  
Meteorológia a klimatológia

**Miesto a dátum:**  
Bratislava, jún 2012

**Dizertačná práca bola vypracovaná**  
v dennej forme doktorandského štúdia

na oddelení fyziky životného prostredia

**Predkladateľ:** Daniela Kunecová, Mgr.....  
KAFZM FMFI UK.....  
Mlynská dolina.....  
842 48 Bratislava.....

**Školiteľ:** Doc. RNDr. Marcela Morvová, PhD.

**Oponenti:** .....  
.....  
.....  
.....  
.....

(meno a priezvisko oponenta s uvedením jeho titulov a hodností  
a názov ustanovizne, s ktorou je oponent v pracovnom pomere)

**Obhajoba dizertačnej práce sa koná ..... o ..... h**  
**pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce v odbore doktorandského štúdia vymenovanou predsedom**  
**odborovej komisie .....**  
(uviesť dátum vymenovania)

**4.1.10 Meteorológia a klimatológia.....**  
(študijný odbor) (názov študijného programu doktorandského štúdia)

**na .....**  
(presná adresa miesta konania obhajoby dizertačnej práce)

**Predseda odborovej komisie:**

.....  
(meno a priezvisko s uvedením titulov a hodností  
a presná adresa jeho zamestnávateľa)

## ABSTRAKT

Dizertačná práca sa venuje štúdiu pyrolýzy biomasy a komunálneho odpadu (PET fľaše). Proces pyrolýzy produkuje rôzne formy energie a materiály umožňujúce uschovať energiu.

Dominantné produkty procesu sú pyrolýzny decht, uhlíkový zvyšok s charakterom aktívneho uhlia a plynné pyrolýzne produkty. Proces prebieha pri teplote 300 – 1000 °C, čo umožňuje výskyt všetkých foriem produktov, ktoré sú analyzované on-line a ex-post analýzami.

Na on-line analýzu používame TESTO 454, ktorý meria vzduchotechnické parametre procesu. Ex-post analýza využíva metódy FTIR, LIBS, optickú mikroskopiu a SEM. TGA analýza je dodatočná analýza pyrolyzovaného materiálu.

Pyrolýzne exhaláty obsahujú pyrolýzne produkty autooxidácie biomasy a zložiek komunálneho odpadu, čím je nutné zaistiť ich záchyt a zneškodnenie. Systém obsahuje čistiace zariadenia, ako je výbojové zariadenie a vláknové filtre slúžiace na záchyt polietajúceho uhlíka. Na získanie kvapalných produktov využívame rekuperačno-destilačnú jednotku.

**Kľúčové slová:** pyroláza, biomasa, komunálny odpad

## ABSTRACT

The presented dissertation thesis is focused on studying the pyrolysis process applied to biomass and municipal waste (PET bottles). The production and analysis of gas, liquid and solid products were done to improve the production of various forms of energy and energy storing materials.

Dominant products were liquid tar, charcoal with the properties of active carbon and gaseous pyrolysis products. The process is carried out at the temperature range of 350 – 1000 °C, so all forms of possible materials are produced, which are analyzed on-line and by ex-pos analyses.

For on-line analysis of the process we use Testo 454 for gas flow parameter analysis (temperature, gas flow velocity). For ex-post analysis we have used the methods FTIR, LIBS, optical microscopy and scanning electron microscope (SEM). TGA analysis is additional analysis of pyrolysis material.

The pyrolysis exhaust emissions contain combustion components and gases produced by auto-oxidation of biomass and municipal waste. That is why it is necessary to use powerful methods for cleaning the exhaust emissions. We have used the complex of cleaning systems, where non-thermal atmospheric plasma system with electric discharge is applied for chemical cleaning and wire based filter for fly ash removal. Experimental pilot plant includes distillation and heat recuperation system for liquid products.

**Keywords:** pyrolysis, biomass, municipal waste

## Úvod

Prevažná väčšina energie, ktorú dnes využívame (teplo, elektrina, palivá pre motorové vozidlá) pochádza z fosílnych zdrojov ako je uhlie, ropa a zemný plyn. Tieto sa spravidla nachádzajú pod zemským povrchom, kde vznikali po milióny rokov rozkladom z pravekých rastlín a živočíchov.

Hoci fosílna palivá vznikajú aj dnes pôsobením prírodných síl ako je teplo a tlak a čiastočne biochemické procesy za účasti baktérií, ich súčasná spotreba mnohonásobne prevyšuje ich vznik. Skutočnosť, že nie sú dopĺňované tak rýchlo ako ich spotrebujeme znamená, že existujúce fosílna zdroje v blízkej budúcnosti úplne vyčerpáme.

Výroba energie z fosílnych palív je nerozlučne spätá s nárastom niektorých skleníkových plynov a to predovšetkým antropogénny CO<sub>2</sub>, čo prispieva k vzrastu skleníkového efektu. Tlak na energetické zdroje však nebol nikdy tak veľký, ako v posledných rokoch. Spotreba energie rastie na celom svete, najmä však v Číne a Indii. Celá Európska únia je závislá na dovoze primárnych energetických zdrojov na 47% (v prípade ropy až 77%).

Ak si položíme za cieľ dosiahnuť pre naše deti a vnúčatá trvalo udržateľný rozvoj krajiny musíme nevyhnutne použiť také zdroje energie, ktoré sú dostatočne diverzifikované a obnoviteľné. Nepochybne medzi tieto zdroje energie sa zaraďuje biomasa vrátane biopalív a bioplynu, slnečná, vodná, veterná a geotermálna energia. Tieto zdroje je možné v súčasnosti technologicky využiť na výrobu elektriny, tepla a dopravných palív.

V našich podmienkach má v krátkodobom horizonte najväčšiu perspektívu biomasa a to najmä v oblasti produkcii tepla, ale čiastočne aj pri výrobe elektriny. Preto je osobitne potrebné preskúmať možnosti jej získavania a to bez ohrozenia potravinovej bezpečnosti obyvateľstva. Do takejto formy biomasy je možno zahrnúť predovšetkým triedený komunálny odpad, exkrementy, pevnú biomasu vo forme drevenej štiepky a odpadu po ťažbe, biomasu z rýchlorastúcich drevín, poľnohospodársky odpad, odpad zo záhradnej činnosti, vodnú biomasu, odpad z potravinárskeho priemyslu.

Z uvedených dôvodov sa stal cieľom našich výskumných snažení systém zameraný na výrobu energie a surovín pyrolýzou (termochemickou degradáciou bez prístupu vzdušného kyslíka) biomasy spojený s komplexným systémom na čistenie exhalátov.

Produkty pyrolýzy sú teplo, kvapalné produkty použiteľné ako chemikálie, pyrolýzny nanorozmerový uhlík, pyrolýzny plyn s dominantným energonosičom vodíkom.

Vzhľadom na veľmi nerovnomerný chod pyrolýzneho procesu bolo potrebné súbežne riešiť pomerne veľké množstvo komplexne previazaných problémov o ktorých pojednám v predloženej práci.

## Pyrolýza

Pyrolýza je termochemická konverzia organického paliva na energeticky hodnotnejšiu surovinu. Technológie termochemických premien [1] sa používajú hlavne na redukciiu negatívneho environmentálneho dopadu zbytkových potravín [2] a iného biologického odpadu.

Produkty pyrolýzy majú plynný, kvapalný aj tuhý charakter. Jedná sa o tepelné štiepenie väzieb medzi základnými prvkami organickej hmoty. Okrem veľkého množstva uhlíkového produktu vzniká tiež odpad v podobe popoloviny, ktorý obsahuje soli, fosforečné, draslíkové, vápnikové a magnéziové zlúčeniny [1-3]. Časť anorganického podielu suroviny sa môže viazať v redukovanej podobe na uhlík interkalátovými väzbami.

Od 90. rokov minulého storočia sa začalo o pyrolýze rozmýšľať ako o metóde vhodnej na zhodnocovanie organického odpadu. Môžeme teda povedať, že pyrolýza je vhodnou metódou na sanáciu alebo zhodnotenie organického odpadu.

## Produkty pyrolýzy

Základom pyrolýzy je zohrievanie organického materiálu nad hodnotu jeho termickej stability. Dochádza k fyzikálno-chemickým dejom štiepenia suroviny bez prítomnosti oxidačného média. Makromolekulový organický materiál sa procesom pyrolýzy môže rozkladať v 2 fázach:

- termochemická depolymerizácia polymérnej suroviny,
- termolýza vzniknutých primárnych produktov.

Polymérne suroviny vhodné na pyrolýzu môžeme nazývať jednotným názvom bitumén. Pomenovaním *bitumén* označujeme zmes prírodných alebo z prírodných látok získaných, kvapalných alebo tuhých uhl'ovodíkov.

Žiadanými produktmi pyrolýzy sú energeticky hodnotnejšie organické zlúčeniny ako pyrolyzovaná surovina. Ďalšou výhodou, prepracovaných produktov, je ľahšia manipulácia, výhodnejšie podmienky transportu, uskladnenia a flexibilita pri konečnom spracovaní. Použitie konverznej technológie nám určuje charakter a výťažnosť jednotlivých produktov. Ide o plynné, kvapalné a tuhé produkty podobné chemickému zloženiu fosílnych palív.

*Plynné produkty* majú charakter generátorového plynu doplneného neskondenzovanými zložkami vyšších uhl'ovodíkov. Maximálna tvorba energeticky hodnotného plynu je pozorovaná pri vyšších (nad 800°C) teplotách. Vývoj produktov je ovplyvnený charakterom suroviny, rýchlosťou ohrevu a pracovnou teplotou. Pri nízkych teplotách sa v plyne nachádzajú základné rozkladné prvky uhl'ovodíkov pri horení (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, kyslíkaté zlúčeniny síry). Pri vyšších teplotách sa začínajú objavovať CO, CH<sub>4</sub>, uhl'ovodíky C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, H<sub>2</sub> a kyslíkaté zlúčeniny dusíka, ktoré sa pokladajú za základnú zložku syntézneho plynu s možnosťou ďalšieho využitia. Plynný produkt počas celého procesu sa uvoľňuje v rôznych množstvách a zložení, čo vyžaduje jeho uskladnenie, aby ho bolo možné využiť.

*Kvapalné produkty* pyrolýz sú v súčasnosti najzaujímavejším artiklom priemyslu materiálovej recyklácie odpadu. Jedná sa o zmes uhl'ovodíkov C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>. Podľa podmienok pyrolýzy sa určuje aj charakter kvapalných produktov. Jedná sa hlavne o primárne a sekundárne dechty, ktoré sa rozlišujú svojím zložením. Primárny kvapalný produkt vzniká rozkladom hlavného reťazca suroviny a obsahuje alifatické nasýtené a nenasýtené uhl'ovodíky. Má vyššiu viskozitu a olejovitý charakter. Sekundárny kvapalný produkt má dechtovitý charakter. Vzniká rozkladom primárnych kvapalných produktov pôsobením zvýšenej teploty. Obsahuje aromatické uhl'ovodíky a pri vysokoteplotnej pomalej pyrolýze sa aromatické jadrá kumulujú

a získavajú polyaromatický charakter. Hlavným znakom sekundárneho dechtu je znižovanie relatívnej atómovej hmotnosti a zvyšovanie aromatického charakteru kvapalných produktov.

*Tuhý produkt* pyrolýzy má charakter koksu alebo aktívneho uhlíka. Textúra zuhoľnateného zvyšku je závislá od štruktúry pôvodnej suroviny. Vnútoraná štruktúra uhlíkového zvyšku sa formuje od začatia procesu pyrolýzy a ponecháva si formu pyrolyzovanej suroviny. Uhlíkový zvyšok má maximálnu výťažnosť pri pomalej pyrolýze a nízkej teplote. Jeho výťažnosť je tiež ovplyvnená aj chemickým zložením. Väčšia výťažnosť tuhého zvyšku sa dosahuje pri väčšom obsahu prchavých látok v surovom materiáli. Zvyšovaním teploty resp. prítomnosťou kyslíka dochádza k spopolneniu zostatku na pyrolýznom lôžku. Pri strednej teplote okolo 400°C uhlík neprechádza do popola, ale je pozorované zvýšenie jeho aktívneho povrchu. V súčasnosti sa pevný zvyšok z pyrolýzy používa hlavne v metalurgickom priemysle, avšak zdokonaľovaním jeho výroby, nachádza širšie uplatnenie. Tuhý zvyšok s nižšou kvalitou sa pridáva do bioolejov alebo iného alternatívneho paliva pre zvýšenie jeho stability.

Mechanizmus tvorby pyrolýznych produktov je zložitý a ovplyvnený množstvom faktorov. Preto je nutné venovať značnú pozornosť analýze produktov pri rôznych podmienkach procesu pyrolýzy.

## Cieľ práce

Hlavným ťažiskom dizertačnej práce je zostaviť komplexný systém diagnostiky pilotného zariadenia so zameraním na kvapalné a tuhé produkty. Jedná sa o spojzdenie on-line a ex-post analýzy všetkých produktov a podmienok pyrolýzy a následnú automatizáciu pilotného zariadenia.

Vzhľadom na podmienky nášho laboratória s ohľadom na svetový vývoj sa ciele práce dajú zhrnúť do nasledujúcich bodov:

- pyrolýzu biomasy a odpadu na získanie tepla, kvapalných palív, vodíka, energoplynu a uhlíka (na akumuláciu získaného vodíka)
- uskladnenie tepla s využitím rekuperácie a následného aktivovania skupenského tepla rôznych typov voskov
- energoplyn plánujem čistiť s využitím elektrického výboja a ďalších zabudovaných systémov v existujúcom pilotnom zariadení
- energiu obsahujúcu zložku pyrolýznych plynov (vodík a uhl'ovodíky C<sub>1-5</sub>) plánujeme on-line absorbovať v uhlíkovom absorbente
- tepelné slnečné kolektory štandardnej konštrukcie ohrievajúce priamo vodu plánujeme použiť na ohriatie vody (s teplotou do 100°C) podobne ako rekuperačnú vodu
- ďalším zdrojom teplej vody bude tepelné čerpadlo vzduch - voda, ktoré bude využívať nízkopotenciálove teplo zo stúpajúceho teplého vzduchu do o poschodie vyššie umiestnenej posluchárne spojenej schodišťom s pyrolýznym laboratóriom
- získaná teplá voda bude podľa reálnej teploty nasmerovaná do príslušného okruhu výmenníka, v ktorom sa jej teplo využije na topenie zodpovedajúceho typu vosku
- všetky nádrže s rôznymi typmi vosku a vnútornými výmenníkmi budú umiestnené v spoločnom rezervoári vody čím sa zabezpečí tepelne veľmi stabilný zdroj teplej vody vhodný na kúrenie

Spomenutými cieľmi je vhodné vybudovať komplexný systém energeticky sebestačnej jednotky vhodnej v budúcnosti na komerčné využitie. Jedná sa o kooperáciu viacerých

alternatívnych zdrojov energie za účelom vývoja jednotky čistej energie a bezodpadového hospodárstva.

Uvedené ciele nie sú zamerané iba na uskladnenie tepla vznikajúceho pyrolýznym procesom a kvapalné produkty. Medzi tieto prvky treba ešte začleniť analýzy vzduchotechnických parametrov a pyrolýzneho plynu v kombinácii s využitím slnečnej energie a akumulovanej energie.

Navrhovaný systém výroby, využívania a uskladnenia energie je komplikovaný, ako však vidíme z prehľadu uvedenej literatúry a spomínaných problémov je nutné sa zaoberať inovatívnym riešením komplexného energického systému.

Na diagnostiku procesu je navrhnutý komplexný analytický systém on-line a ex-post analýzy, niektoré zariadenia sa využívali v minulosti a spolu so zakúpenými a opravenými dopĺňujúcimi zariadeniami nám poskytujú ucelený systém sledovania priebehov a produktov pyrolýzy.

V minulosti bola na ex-post analýzu využívaná hlavne infračervená spektrometria s dodatkovými meraniami z TGA analýzy, elektrónovej a optickej mikroskopie. On-line analýza bola robená zariadením na meranie vzduchotechnických parametrov Testo 454 (2+2ks). Pre účely ex-post analýzy môžeme využiť prístrojový park FTIR spektrometra Perkin Elmer Spektrum BX.

V budúcnosti sa plánuje o doplnenie ex-post analýzy o hmotnostný spektrometer a plynový chromatograf, čo by viedlo k vytvoreniu systému GC-FTIR-MS. Týmto zapojením analytických zariadení získame úplný systém diagnostiky plyných, kvapalných a tuhých produktov, čím bude možné sledovať kvalitatívne a kvantitatívne zloženie jednotlivých produktov pyrolýzy.

Presným poznaním zmesi kvapalných produktov bude možné prispôbiť nastavenie teplôt destilácie a prerobenie rekuperátora tepla vhodným spôsobom. Prestavbu rekuperátora plánujeme spraviť zmenou prúdenia chladiaceho média a vylepšením separácie skondenzovaného produktu v 5 okruhoch. Prúdenie chladiaceho média každej kondenzačnej časti bude protiprúdne, tým zabezpečíme rovnomerné rozloženie teploty na celej ploche styku plynu z chladičom. Teplotné senzory na meranie teploty plynu a chladiaceho média budú nainštalované na každom vstupe a výstupe rekuperátora. Rovnako každý okruh bude vybavený manuálnym nastavovacím ihlovým ventilom na reguláciu prietoku chladiacej vody.

Rekuperátor je fixne prepojený so zásobníkom tepla, ktorý tvorí bazén s objemom približne  $15\text{m}^3$ . Použitá čerpacia vodáreň prečerpá asi  $5\text{m}^3$  vody za hodinu, teda objem vodojemu v priebehu 10-12 hodinového merania prejde rekuperátorom tepla asi 4 krát. Toto prepojenie plánujeme prerobiť na vymeniteľné s možnosťou voľby výberu zásobníka, čo nám umožní ukladanie pyrolýzneho tepla do rôznych typov zásobníkov. Na čerpanie vody z rekuperátora do zásobníka použijeme kúrenárske čerpadlá. Tento malý okruh bude mať všetky potrubia izolované polyuretánom a samotný rezervoár bude izolovaný nobasilom, aby nedochádzalo k energetickým stratám.

## **Pyrolýzna aparátúra**

Komplexný energeticko-ekologický systém v pôvodnej zostave vznikol v roku 1997 a pozostával z troch základných modulov:

1. pyrolýzny kotol,
2. vzduchotechnický systém s on-line analýzou vzduchotechnických parametrov systému,
3. výbojové zariadenie na čistenie exhalátov.

Merania na systéme si vynútili jeho postupné úpravy až do dnešnej podoby, ktorá obsahuje navyše:

4. systém na izokinetický odber plyných vzoriek umožňujúci ex-post analýzu,
5. rekuperátor tepla spojený s destilačným systémom na kondenzáciu a separáciu dechtov spojený s odberom kvapalných vzoriek,
6. rekuperačný systém na destiláciu olejov a voskov (spojený s odberom kvapalných zložiek) s akumuláciou tepla do skupenského tepla topenia parafínu,
7. systém na zachytávanie polietavého uhlíka a polietavých produktov z výboja (vláknové filtre),
8. on-line absorbér vodíka,
9. biochemickú čističku obsahujúcu aj skrúbrový systém na dočisťovanie odoru,
10. on-line analýza chemického zloženia ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) absolútnymi meraniami (vodík tepelná vodivosť, kyslík paramagnetická rezonancia, ostatné IČ absorpčná spektrometria NDIR) na 9 miestach aparatúry analytickým systémom Maihak S715.

Prvú časť pyrolýzneho systému tvorí ohrievacia jednotka, pyrolýzny reaktor. Na tomto mieste sa ohrieva surovina plynovými horákmi, ktoré sú umiestnené pod reakčnou zónou. Pyrolýzny kotol vznikol upravením komerčne vyrábaného krbu zo šedej liatiny s dvierkami z kovového skla znášajúceho teplotu  $3700^\circ\text{C}$ .

Dno krbovej vložky bolo vyrezané a miesto neho sme osadili riadené horáky Lamborgini v počte 137 kusov. Samotný krb obsahuje 8cm hrubú šamotovú výstelku. Vďaka osadeným horákom Lamborgini je možné rozbehnúť samotný proces pyrolýzy a predohriať pyrolýzne lôžko obsahujúce kremičitý piesok.

Celkové rozmery kotla sú  $88 \times 57 \times 32$  cm, vzdialenosť horákov od pyrolýznej zóny je 15 cm. Plynové horáky sú v 13 radoch striedavo po 10 a 11 otvorov v každom rade. Horáky sú v tvare otvorov umiestnených na rozvodnej trubičke s priemerom 8 mm, pričom štrbiny medzi trubičkami na prisávanie vzduchu majú 4 mm.

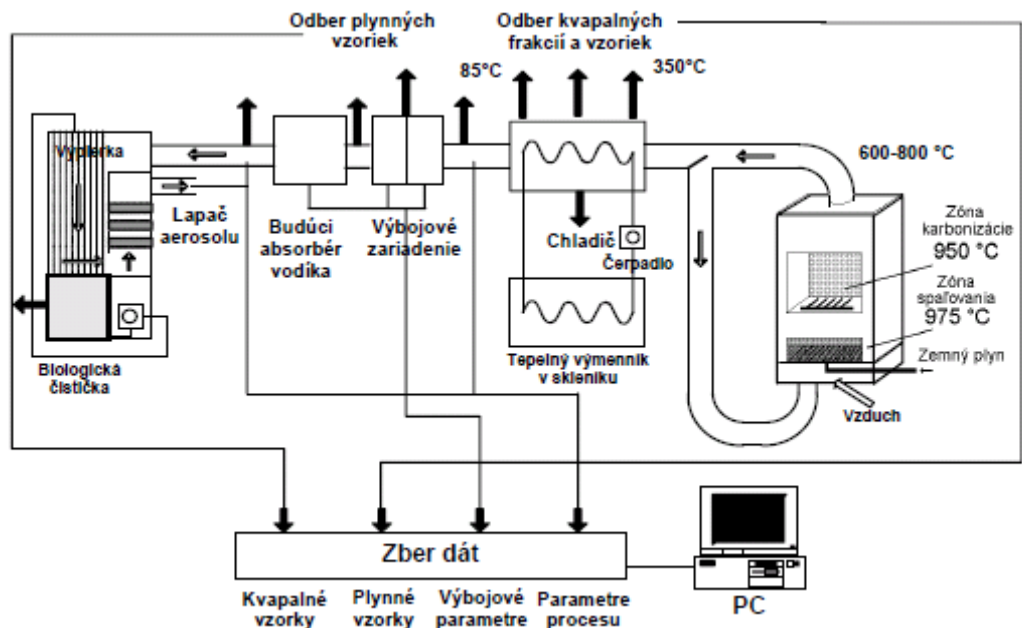
Pre ohrev horáky zabezpečujú vzduch formou voľného prisávania spaľovacieho vzduchu v takom množstve, že dochádza k stechiometrickému resp. tesne podstechiometrickému spaľovaniu zemného plynu.

Samotný kotol má okrem toho otvory na zabezpečenie sekundárneho a terciálneho vzduchu, tieto sme vzhľadom na charakter meraní (pyrolýza) zalepili vysokoteplotným tmelom.

Horáky pracujúce so zemným plynom umožňujú priamy ohrev pyrolýzneho lôžka, pričom samotné pyrolýzne lôžko sa nachádza v redukčnej atmosfére (uzavreté otvory na sekundárny a terciálny vzduch).

Samotný pyrolýzny kotol má pyrolýzny objem 24 litrov.





**Obr. 1:** Celkový pohľad na schému pilotnej pyrolýznej sústavy.

Pyrolýzna nádoba s cieľom zrovnomerniť tepelné toky, prípadne pracovať s kvapalnou surovinou je v dolnej časti vyplnená kremičitým pieskom. Jeden pyrolýzny cyklus trvá asi 30 minút a je možné počas neho spracovať od 0,5 do 2 litrov materiálu. Pyrolýzny proces prebieha v dynamickom režime a celková doba pyrolýzy v priebehu dňa je asi 10 hodín. Kotol pri prevádzke v závislosti od etapy pyrolýzy a množstva naloženej suroviny produkuje maximálne 650m<sup>3</sup>/hod exhalátov. Po oddelení kondenzujúcej časti v rekuperátore tepla zostane v plynnom skupenstve maximálne 200m<sup>3</sup>/hod exhalátov, čomu je prispôsobená celá zvyšná časť systému.

Plyny unikajúce z pyrolýzneho kotla sú ťahané sústavou ventilátorov. Do potrubia sú zapojené za sebou tri ventilátory rôzneho ťahu. Najväčší ventilátor je umiestnený pred biologickou čističkou a je spustený počas celého procesu. Ďalšie dva ventilátory sú umiestnené za druhým vláknovým filtrom a za biologickou čističkou. Pokiaľ sa pyrolýzny reaktor prehrieva je nutné zapojenie všetkých ventilátorov. Pri zmiešanej pyrolýze a pri pyrolýze biomasy postačuje ťah veľkého ventilátora poprípade zadného malého ventilátora, pri zvýšenej vlhkosti v potrubí. Pôvodný vzduchotechnický systém automaticky spájal všetky časti aparatury a bol tvorený kovovým potrubím s priemerom 250 mm. Teleso vzduchotechnického systému v priebehu technických vylepšení bolo doplnené o niektoré prepojenia a vzduchotechnické vývody na jednotlivé diagnostické súčasti.

Do systému bol od začiatku začlenený on-line analytický systém na meranie vzduchotechnických parametrov Testo 454 a jeho zber dát do PC bol spojzdný neskôr. Veľké množstvo tepla, ktoré sa v systéme uvoľňovalo si vynútilo viacero úprav a pomocných zariadení. Vo vzdialenosti 40 cm za pyrolýznym kotlom je nainštalovaný 5 okruhový rekuperátor tepla spojený so separáciou kvapalných uhl'ovodíkov (dechtovité zložky) a chemikálií rozpustných vo vode (detergenty). Kvapalné produkty je možné odoberať v spodnej časti systému a následne podrobiť analýze. Dráha plynov, teda dĺžka rekuperátora je 100 cm, čo spôsobuje prirodzeným chladením ochladenie o 200 °C. Ďalšie ochladenie sa dosahuje prúdiacou vodou v trubkových výmenníkoch vo vnútri rekuperátora.

Rekuperáčna jednotka je zložená z 5 častí, ktoré sú chladené vodnými okruhmi. V každej časti sa nachádzajú dva protichodné vodné okruhy. Vodné okruhy sú napájané zo zásobníka s

objem 8 m<sup>3</sup> umiestneným v pribudovanom skleníku. V dolnej časti jednotlivých okruhov je vytvorený odberný systém na odber kvapalných produktov pyrolýzy. Kvapalné produkty sú odseparované podľa teploty v jednotlivých vodných okruhoch. Ich výťažnosť je úzko spojená s podmienkami pyrolýzy. Maximálne množstvo sa uvoľňuje pri pyrolýze pri stredných teplotách. Telo a príruby rekuperátora sú zostrojené z poniklovaného železa. Rozmery tela rekuperátora sú 39x49x35 cm, a je prírubami pripojený priamo do potrubia odvádzajúceho spaliny. Vnútro rekuperátora je tvorené medenými trubkami, ktorými je vedená chladiaca kvapalina (voda). Vnútorňá dotyková plocha trubiek s prúdiacim pyrolýznym plynom je približne 800 cm<sup>2</sup>. Vzdialenosť rekuperátora od zásobníka je 6 metrov, pričom túto vzdialenosť musí prekonať chladiace médium izolovanými trubkami. Na začiatku tela rekuperátora je zabudovaný filter. Tento filter slúži na zachytávanie polietajúcich zložiek uhlíka unikajúcich z kotla. Slúži tiež na ochranu ďalších častí rekuperátora pred nánosmi dehtu, ktoré by spôsobili horší prenos tepla medzi pyrolýznymi plynmi a chladiacou kvapalinou. Časť ohriateho vzduchu z laboratória nad pilotným systémom sa pomocou tepelného čerpadla vzduch - voda mení na teplú vodu (72 °C) a uskladňuje sa v tom istom rezervoári, ako chladiaca voda z rekuperátora. Voda z rezervoáru sa cez 10 radiátorov využíva na vykurovanie skleníka s objemom 750 m<sup>3</sup>. V skleníku je umiestnených viacero technických zariadení a sústava vysokých hriadok umožňujúcich testy použitia pyrolýzneho uhlíka na zlepšenie vlastností pôdy.

Rekuperačný systém na kondenzáciu parafínových olejov a voskov z prúdu pyrolýznych plynov umožňuje cez dvojitý medený výmenník s náplňou z destilovanej vody realizovať akumuláciu tepla do skupenského tepla topenia parafínu (parafínový rezervoár je naplnený zmesou parafínu, parafínového oleja a grafitu s teplotou topenia 48-52°C a skupenským teplom 187 kcal/kg), je druhým výmenníkom využívajúcim tepelný interval teploty spalín od 95 do 45 °C.

Za rekuperačnou jednotkou nasledujú dočisťujúce zariadenia pyrolýznych plynov pozdĺž celého potrubia. Čistiace zariadenia sú rozdelené na mechanické a chemické. Mechanické zariadenia sú zakomponované do potrubia od začiatku až po vyústenie spalín do vonkajšieho prostredia. Mechanické zariadenia sú zostrojené ako filtre s rôznou veľkosťou sít. Ich hlavnou úlohou je zachytávanie polietavých častíc unikajúcich z pyrolýzneho kotla. Prvý filter je súčasťou vstupu plynov do rekuperačnej jednotky. Ďalšie dva filtre sú zaradené okolo výbojového zariadenia. Jeden z vláknových filtrov je pred výbojovým zariadením a slúži na zachytávanie polietavých nečistôt z plynov, aby neovplyvňoval reakcie vo vnútri výbojového zariadenia a aby ho neznečisťovali. Druhý vláknový filter sa nachádza za výbojovým zariadením a slúži na zachytávanie produktov vzniknutých vo výbojovom zariadení. Vzniknutý tuhý produkt vo výbojom zariadení je zmesou uhlíkových zhlukov a aminokyselinových zložiek.

Za chemické čistiace zariadenia môžeme pokladať elektrické výbojové zariadenie a biochemickú čističku umiestnenú pred výstupom plynov z pyrolýzneho zariadenia do vonkajšieho prostredia. Výbojové zariadenie je navrhnuté a dimenzované presne na potreby našej pyrolýznej aparatury. Pokusy mojej dizertačnej práce boli robené na rúrkovom výbojovom zariadení. Obal výbojového zariadenia je tvorený nerezovým materiálom, do ktorého sú vložené medené rúrky s priemerom 28 mm s koaxiálnymi závitovými elektródami tvoreným závitom M6 z medi. Dĺžka jednotlivých koaxiálnych valcových výbojok je 50 cm. Výbojové zariadenie sa skladá z dvoch segmentov po 12 výbojkách. Tieto sú usporiadané tak, že exhaláty cez ne pretekajú v tvare U. Plyn vstupujúci do zariadenia pokračuje klesaním cez prvú sadu výbojok na dno zariadenia a v druhej časti má vzostupný smer cez druhú sadu elektród. Všetkých 24 výbojok je napojených paralelne cez odpor v rozmedzí 3M9 až 5M4 na

vysokonapäťový zdroj s napätím v rozmedzí 8 až 20 kV. Napájacie napätie sa mení podľa charakteru exhalátov, aby sa zapálil a horel potrebný elektrický výboj s dostatočným prúdom.

K trupu výbojového zariadenia sú pripojené medzikusy zložené z dvoch častí. Prvá časť je súčasťou tela výbojového zariadenia a je vyrobená z toho istého materiálu, ako výbojové zariadenie. Druhý kus má tvar zrezaného kužeľa a je tvorený z materiálu potrubia. Dĺžka prvého kusu privareného k výbojovému zariadeniu je 9 cm a plocha, cez ktorú vstupuje plyn do zariadenia má  $133 \text{ cm}^2$ . Pripojovací diel výbojového zariadenia má dĺžku 20 cm a vstupujúci priestor má plochu približne  $270 \text{ cm}^2$ . Pilotný systém, ktorý sme použili pri veľkoobjemových experimentoch, pracoval so spontánne pulzujúcim prechodovým výbojom a umožňoval pomerne efektívne zužitkovanie spalín a neskôr aj pyrolýznych plynov.

Druhým chemickým čistiacim zariadením zapojeným do pyrolýznej aparatury je biochemická čistička. Ide o prepieranie unikajúcich plynov prúdom vody, ktorá obsahuje flotačné činidlá. Vzduch prúdi cez dvojkomorový priestor, ktorý je v spodnej časti prepojený. V prvej časti čističky je vybudovaná pračka, cez ktorú prechádzajú pyrolýzne plyny a sú vháňané do spodnej časti. V spodnej časti je kvapalina, ktorá počas pyrolýzneho procesu mení na kal. Vo vzniknutom kale sa nachádza zachytené ostávajúce znečistenie v prečistených spalinách. Kal obsahuje ako chemické znečistenie (odor), tak aj fyzické znečistenie z polietavých nečistôt. Hlavnú časť jeho zloženia tvorí uhlík, ktorý je zachytávaný kvapkami vody a kumuluje sa na hladine kvapaliny. Jeho charakter je podobný polietavému uhlíku, ktorý sa vyskytuje pozdĺž celého potrubia. Polietavý uhlík má hydrofóbny charakter a pre jeho čo najväčšie množstvo zachytenia v čističke sa používa saponát. Uhlíkové nečistoty z pyrolýznych plynov sú zachytávané speneným saponátom na hladine a po každom procese pyrolýzy sú odobrané na uskladnenie. Charakter uvedeného polietavého uhlíka nie je presne popísaný. Pri doterajších pozorovaniach sa zistilo, že je vo forme vločiek a má tendenciu sa zoskupovať sa do väčších agregátov (elektrostaticky sa nabíja). Kvalitatívne merania uhlíka zatiaľ boli robené pomocou IČ absorpčnej spektrometrie na prítomnosť funkčných skupín a absorbovaných látok. Metóda LIBS bola zameraná na prítomnosť prvkov a dokázala prítomnosť látok nachádzajúcich sa aj v uhlíku z pyrolýzneho reaktora. Využitie tohto uhlíka zatiaľ nie je presne špecifikované, sú potrebné jeho ďalšie analýzy, ale vzhľadom na jeho veľmi nízku mernú váhu (okolo  $0,3 \text{ g/cm}^3$ ) a malé rozmery častíc ho možno zaradiť do kategórie nanočastíc. Ďalšie analýzy by mali byť zamerané na identifikáciu organických a anorganických látok naviazaných na jeho štruktúru ako aj mikroskopické merania. Svojou farbou a zápachom sa líši od uhlíkového zvyšku z pyrolýznej pece. Táto zmena by mohla indikovať absorpciu VOC, prípadne zložky odoru počas prechodu cez jednotlivé časti pilotného zariadenia.

Systém na izokinetický odber plynných vzoriek do IČ kyviek určených na ex-post analýzu bol prvým diagnostickým systémom umožňujúcim analýzu produktov pred a za výbojovým zariadením. Pôvodne sa získané vzorky analyzovali na disperznom IČ absorpčnom spektrometri, dnes máme pripravený na analýzu plynový chromatograf Clarus 500 a FTIR spektrometer Spectrum BX, oba Perkin Elmer a hmotnostný spektrometer Nermag R10T. Z uvedených analytických prístrojov zatiaľ vieme používať iba FTIR spektrometer, ostatné pripravujeme na analýzu ako komplexný systém GC-FTIR-MS.

## **Metodika merania a odberu vzoriek**

Pilotný pyrolýzny systém umožňuje technicky realizovať pomerne komplexný systém experimentov. Samotný systém je dimenzovaný tak, aby bol spôsobilý zabezpečiť bežnú domácnosť napríklad v rodinnom dome (zabezpečenie tepla a teplej úžitkovej vody pri dostatku paliva, likvidácia odpadu vrátane fekálií).

Súčasťou pyrolýzneho systému sú odberové miesta na plynné, kvapalné aj tuhé produkty. Teplotné a vzduchotechnické parametre procesu sú sledované snímačmi a data loggerom TESTO. Vstupy snímačov sú umiestnené v takých častiach systému kde sa predpokladajú zmeny fyzikálnych parametrov pretekajúceho média. Odberové miesta na vzorky sú umiestnené na dôležitých čistiacich zariadeniach alebo výmenníkoch tepla. Umožňujú odber plyných a kvapalných vzoriek. Pre plynné produkty sú odberové miesta umiestnené na miestach možnej zmeny teploty a chemického zloženia plynu. Ide o miesta pred a za čistiacimi zariadeniami resp. rekuperátormi, kde dochádza k zmene prúdenia a možnosti kondenzácie a zachytávaniu zložiek unikajúceho pyrolýzneho plynu.

Postupy merania sú jednotné pre všetky druhy pyrolýzy. Merajú sa on-line vzduchotechnické parametre a zloženie pyrolýzneho plynu izokinetickým odberom do plynových kviet. Ex-post analýzy sú vykonané na plyných, kvapalných aj pevných produktoch odobratých z jednotlivých odberových miest po ukončení jedného pyrolýzneho merania (10 hodín). Pyrolýzne merania prebiehajú v rôznych časových intervaloch, ktoré závisia od charakteru pyrolýzovanej suroviny. Meranie zamerané na produkciu zuhoľnateného zvyšku je dlhé v rozmedzí 3 až 10 hodín. Uhlíkový zvyšok ostáva v pyrolýznom lôžku odkiaľ je odobratý až po ukončení pyrolýzy. Chladenie odobratého uhlíka je najskôr prudké s použitím vody (keďže má vysokú teplotu), aby nedošlo k spáleniu uhlíka na vzduchu. Po uhasení ložísk možného prehorenia je uhlíkový zvyšok chladený voľne, teplotou okolitého prostredia. Ako pyrolýzne lôžko sa používa pyrolýzna nádoba z nehrdzavejúcej ocele, samostatná, alebo naplnená pieskom. Za tuhý produkt pyrolýzy sa považuje aj polietavý uhlík, usadzovaný pozdĺž celého potrubia. Tento produkt je doberaný raz za 2 mesiace, pri čistení celého pyrolýzneho systému, z potrubia, vláknových filtrov a výbojového zariadenia.

V priebehu každého merania sa zachytávajú kvapalné produkty, ktoré sa vyskytujú pozdĺž celého pyrolýzneho zariadenia na rôznych odberových miestach. Za kotlom je rekuperačná jednotka z 5 chladiacimi okruhmi, pod ktorými sú zberné miesta na kondenzáty z jednotlivých okruhov. Ďalšou chladiacou jednotkou je samostatný výmenník pracujúci v intervale teplôt 95 - 45 °C v ktorom kondenzujú kvapalné zložky podobné parafínom.

Ďalšími miestami s výskytom kvapalných produktov, sú čistiace jednotky zapojené do pyrolýzneho systému. Za čistiace jednotky sa pokladajú 2 vláknové filtre a výbojové zariadenie, ktoré majú v spodnej časti zabudované odvody kvapalných produktov. Po ukončení pyrolýzneho merania sa zberné nádoby vyprázdnia a kvapalina sa uskladní alebo rovno analyzuje.

Hlavnými metódami používanými na analýzu kvapalného produktu bola infračervená absorpčná spektrometria (FTIR) a optická mikroskopia. Metódy skúmajúce zostatkový uhlík boli infračervená absorpčná spektrometria, mikroskopia a elektronová mikroskopia (SEM), coulometria a LIBS. Termogravimetrická metóda bola použitá na analýzu správania sa určitých druhov biomasy pri zvyšujúcej sa teplote, čo bolo užitočné na nastavenie dĺžky pyrolýzneho cyklu a iných parametrov.

Produkty z výbojového zariadenia sa analyzovali v plynom skupenstve pred a za výbojovým zariadením odobrané izokineticky do plynových kviet. Následne z plynových kviet boli zhotovené infračervené spektrá, čím sa zabezpečila dynamika záznamu infračervených spektier v priebehu pyrolýznych cyklov.

## **Plynné produkty**

Pyrolýzne plyny sa skladajú zo zložiek syntézneho plynu (nekondenzujúca časť pyrolýznych plynov) a z plyných produktov úplného spálenia uhl'ovodíkového materiálu. Jednotlivé úseky procesu pyrolýzy ovplyvňujú zloženie plyných produktov. Ich maximálna tvorba je

pozorovaná asi v dvoch tretinách celkového času procesu spojená s rýchlym stúpaním teploty. Zloženie a tvorba plynov sa líšia pre biomasu a PET fľaše. Ich rozdiel je hlavne v obsahu vody a CO<sub>2</sub> v jednotlivých fázach procesu.

Plyny z pyrolýzy PET materiálu sú produkované pomerne spojitě s maximálnou výťažnosťou asi v dvoch tretinách pyrolýzy jednej dávky materiálu. Ak sa jedná čisto o pyrolýzu PET, očakávané zloženie plynov je CO<sub>2</sub>, CO, vodík a metán s krátkodobou tvorbou etylénu, ktorý sa oxiduje vnútorne viazaným kyslíkom v surovine, čo je spojené s významnou tvorbou tepla. Uhl'ovodíky vyššie ako C<sub>5</sub> sa skondenzujú v rekuperátore, alebo ďalej prechádzajú do potrubia ako znečistenie. Pri pyrolýze biomasy dochádza k vyššiemu obsahu vody, vodných pár a OH radikálov v pyrolýznych plynoch. Plynné produkty sa v súčasnosti v našom laboratóriu nevyužívajú. Aby bol ich znečisťujúci vplyv na atmosféru minimálny, je do aparatury začlenený prvok čistenia pyrolýznych plynov. Výbojové zariadenie je zaradené medzi dvoma vláknovými filtrami a používame ho na odstraňovanie väčšiny plynných oxidov (CO, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>) vzniknutých pri pyrolýze. Aby bolo možné zistiť dynamické vlastnosti pyrolýzneho procesu v priebehu celodennej pyrolýzy, realizovali sme meranie spektier v minútových intervaloch pred a za výbojovým zariadením.

## Kvapalné produkty

Kvapalné produkty sa tvoria tepelným rozkladom suroviny bez prístupu oxidačného média. Sú tvorené zmesou rôznych uhl'ovodíkov, ktoré sú podobné produktom nachádzajúcim sa v rope. Ide o súbor látok tvoriacich primárny a sekundárny decht, ale aj niektoré látky nedehtového charakteru pochádzajúce z rastlín (detergenty, terpény). Zloženie tejto zmesi je úzko spojené s podmienkami procesu pyrolýzy, ktoré ovplyvňujú primárne a sekundárne procesy tvorby kvapalných produktov. Primárne produkty tvoria viskóznejšiu zložku kvapalných produktov obsahujúcu viac alifatické uhl'ovodíky, sekundárne menej viskóznou zložku viac aromatického charakteru. Zmes uhl'ovodíkov má veľmi rôznorodý charakter a je ju možné čiastočne destilovať v závislosti od kondenzačnej teploty.

Charakter pyrolýzy prevádzanej v našom laboratóriu ovplyvňuje kvalitu a množstvo kvapalného produktu. Tento typ pyrolýzy je atypický, pretože teplota a dĺžka reakčného času je priamo závislá od charakteru pyrolýzovanej suroviny. Pyrolýzna pec je uspôsobená pre tuhé, gélovité i kvapalné skupenstvo pyrolýzovaného materiálu. Teplotné pole v reakčnej zóne vďaka predohriatemu kremičitému piesku v reakčnej nádobe, ktorý pôsobí ako tepelný rezervoár, poskytuje možnosť na vytvorenie špecifických podmienok pre rôzne typy termochemických reakcií (v nádobe dochádza k recyklácii tepla z exotermických na endotermické reakciu priamo v pyrolýznom lôžku). Tým dostávame širšiu oblasť kvapalných produktov v strednej časti pyrolýzy. Toto je možné pozorovať v oblasti 900 až 650 cm<sup>-1</sup> infračerveného absorpčného spektra, kde sa vyskytuje silná tiahla absorpcia, ktorá zodpovedá aromatickému charakteru s mono i kumulovanými benzénovými jadrami niektorých zložiek kvapalného produktu. Píky v oblasti 1800 až 1540 cm<sup>-1</sup> zodpovedajú karbonylovým skupinám vrátane esterov, aminokyselinovému karboxylu a karboxylátového iónu vzorky. Na bližšie určenie jednotlivých zložiek nám pomáha oblasť medzi 1300 a 900 cm<sup>-1</sup> tzv. finger print oblasť.

Kvapalné spektrá jednotlivých okruhov sme porovnávali s databázou programu FTIR spektrometra. Dominantnou zlúčeninou sa ukazovala kyselina aminobenzoová, levoglukozán a zlúčeniny tyrozínu, ktoré boli prítomné takmer vo všetkých frakciách, najmä v prvom, druhom a štvrtom okruhu.

## **LIBS**

Dodatkové merania uhlíkové zvyšku po pyrolýze PET a biomasy boli vykonané metódou LIBS a v minulosti metódami ako F-AAS ISO/DIS 14, ISO/FDIS 11, fosforovou kolometrickou metódou a čistým dusíkom podľa STN ISO 11261. Tieto metódy poukazujú na prítomnosť alkalických prvkov, kovov alkalických zemín, niektorých kovov, nekovov, prechodných prvkov a halogénov. Najvýznamnejším je prítomnosť sodíka, horčíka, vápnika, fosforu, železa, kremíka a síry. Prítomnosť železa, vápnika, horčíka a sodíka bola potvrdená oboma analytickými metódami.

Metódou LIBS boli skúmané 3 vzorky tuhého produktu pyrolýzy, vyhoretá zmiešaná biomasa a biomasa spolu s PET, pyrolýzny zvyšok z PET fliaš. Spektrá vzniknuté LIBS metódou vyjadruje závislosť vlnovej dĺžky (nm) od intenzity detekovaného žiarenia (a.u.) jednotlivých prvkov.

Pri bližšom priblížení je vidno zhodné píky pre všetky vzorky avšak s rôznou intenzitou. Zaujímavé píky sa vyskytujú pri vzorke čistej vyhoretej biomasy, v oblastiach 270-300 nm, 320-340 nm a 510-530 nm. Píky v uvedených oblastiach sú pripisované medi, železu a wolfrámu. Predpoklad výskytu týchto prvkov naviazaných na uhlíkatý zvyšok vyhoretej biomasy je z okolitého prostredia alebo priamo z prítomnosti v pyrolyzovanej vzorke. Wolfrám a meď by sa mali nachádzať v základnom stave WI, CuI a železo vo forme FeI a FeII. Najpravdepodobnejší je výskyt medi, ktorý je potvrdený aj ďalšími píkmami 570-590 nm.

Pri dodatočných meraniach PET materiálu na pieskovom lôžku bol evidentný výskyt kremíka v uhlíkovom zvyšku. Kremík sa nachádzal vo forme ako SiI, SiIII a SiVI. Z prítomnosti uvedených prvkov možno predpokladať podmienky procesu pyrolýzy a charakter uhlíkového zvyšku. Je nutné predpokladať premenu uhlíkového zvyšku počas celého procesu pyrolýzy a rôzne spôsoby záchytu jednotlivých prvkov.

## **Mikroskopické merania**

Mikroskopické snímky pyrolýzných uhlíkov pri rôznych zväčšeniach optického mikroskopu poukazujú na pórovitý charakter. Tento charakter je získaný pri topení PET materiálu a vytvrdzovaný pri ďalšom zvyšovaní teploty. Analýzou získaného uhlíka sme zistili, že má amorfný charakter, vykazuje elektrické dislokácie oboch polarít, zachováva si textúru pôvodného materiálu. Tieto vlastnosti po ich hlbšom preskúmaní ho predurčujú na niektoré špecifické absorpčno-desorpčné aplikácie zamerané na absorpciu a následnú recykláciu predovšetkým ťažkých kovov z vody, kde sú v značne zriedenom stave. Cez absorpciu v pyrolýznom uhlíku je možné očakávať vznik koncentrátov týchto kovov a ich následné separovanie. Doteraz sme tento uhlík pomerne podrobne testovali ako aditívum do pôdy na zlepšenie reologických vlastností pôdy. Interkalátovo viazané minerálne látky sa uvoľňujú do pôdy pomaly a selektívne vďaka enzýmom, ktoré vytvára koreňový systém rastlín a symbiotických húb.

Pre účely čistenia exhalátov od oxidov a prchavých organických látok je možné veľmi efektívne použiť elektrický výboj. My sme po testovaní rôznych typov výboja použili spontánne pulzujúci prechodový výboj, ktorý sa nachádza z energetického hľadiska medzi streamerovým korónovým výbojom a oblúkom s nízkym prúdom. Ide o nerovnovážny atmosférický typ výboja, ktorý umožňuje z elektrického aj geometrické ho hľadiska vytvoriť sústavu paralelných výbojok, v našom prípade koaxiálnych s centrálnou vysokonapäťovou elektródou.

V dôsledku vlastností výboja, ako aj katalýzy použitých elektród a časti vzniknutého produktu na vonkajšej elektróde, bol hlavným produktom procesu tuhý prášok. Tento prášok

(proteinoid) mal nízku mernú hmotnosť, fraktálnu štruktúru, bol amorfný, vo vode nerozpustný. Analyzovali sme ho s využitím IČ absorpčnej spektroskopie a KBr tabletovacou technikou, X difrakciou, HPLC analýzou, pomocou termogravimetrie, a s využitím PTR MS. Morfológiu sme zisťovali pomocou optickej a elektrónovej mikroskopie.

## **Termogravimetrické merania**

Termogravimetrické merania sme vykonali na chemickom ústave SAV. Ako skúmané vzorky sme vybrali niektoré druhy triedenej biomasy, ako pór, mandarinkovou dužinu, mandarinkové šupy, korok, drevo, citrónové šupy, celofán, borovicovú kôru, borovicové šišky. Pre tieto vzorky sme sa rozhodli z dôvodu ich jednoduchej dostupnosti a rôznorodému charakteru materiálu.

Ako bolo spomínané v popise analytickej metódy, píky DTA krivky orientované nahor, predstavujú exotermické deje a píky orientované nadol endotermické. Pri všetkých realizovaných meraniach je viditeľný jediný endotermický dej v oblasti 0 - 200°C, kde dochádza k vyparovaniu alebo sublimácii. Oxidačné reakcie a oxidačný rozklad sú exotermické deje, ktoré sa dajú predpokladať pri autooxidácii pyrolyzovanej suroviny. Experimentom určené rozkladné teploty celulózy a lignínu sú 240 - 360°C a 410 - 600°C, rozklad hemicelulózy nastáva pri teplotách 243-305°C. Širšia plocha píkov v prípade borovicových vzoriek a dužiny z mandarinkových šúp, reprezentuje rozklad lignínu a iných zložiek ako celulózy. Pri ostatných vzorkách vidno ostrý pík v oblasti rozpadu lignínu, ktorý nemá dostatočnú výpovednú hodnotu. V tomto bode je viditeľný aj zlom pri TGA krivke. Tým že je funkcia nespojitá, nie je možné spraviť jej deriváciu podľa teploty (DTG). DTG krivka nám nepodáva informácie o teplotných zmenách, určuje nám iba veľkosť a rýchlosť zmeny hmotnosti. Celkovo však možno hodnotiť výsledky za očakávané a uspokojujúce, pre ďalšie využívanie triedenej biomasy na pyrolýzu.

Pyrolýzny proces je zložitý proces termickej degradácie organických zložiek biomasy alebo iného pyrolyzovaného materiálu. Na výskum týchto procesov je vhodné využiť termogravimetrickú analýzu, ktorá nám poskytne základné informácie o tepelnom rozklade základných zložiek biomasy. Hemicelulóza, celulóza a lignín sú tri hlavné zložky biomasy a všeobecne pokrývajú zloženie biomasy v poradí 20-40, 40-60, 10-25 hm%. [4]

## Záver

Predložený pyrolýzny systém poskytuje možnosť spojiť tri skupiny problémov a to problém obnoviteľných zdrojov energie, likvidáciu odpadu a environmentálny problém spojený so zvyšujúcou sa koncentráciou exhalátov v prostredí.

V súčasnosti je nárast využívania a skúmania rôznych druhov pyrolýzy na priemyselné aj komerčné využitie. Jej nárast je spôsobený tlakom legislatívy na trvalo udržateľný rozvoj jednotlivých krajín Európskej únie ako aj ostaného sveta. Pyrolýzu ako proces zhodnotenia odpadu je možné využiť na výrobu energeticky hodnotnejšieho produktu ako aj tepla. Tým sa ukazuje ako vhodný energetický proces pre využitie v malých podnikoch a domácnostiach.

Popísaný pilotný systém svojou pracovnou kubatúrou t.j. možnosťou spracovať približne 15 kg odpadu denne môže poskytnúť teplo zodpovedajúce potrebám priemerného rodinného domu je vhodnou alternatívou pre novovybudované objekty. Systém je možné nastaviť podľa požadovanej výťažnosti jednotlivých produktov a podľa požiadaviek prevádzkovateľa. Počas celého procesu vznikajú 3 typy pyrolýznych produktov, ktorých množstvo je možné ovplyvniť typom naloženej suroviny a systémom odvodu pyrolýznych plynov. Práca bola venovaná využitiu analytických metód na vyhodnocovanie produktov pyrolýzy za účelom zistenia ich možného využitia.

Zaujímavým bonusom systému je možnosť neskoršieho využitia vodíkovej energetiky, použitie získaného uhlíka ako alternatívneho hnojiva a najdôležitejším aspektom je možnosť vybudovať systém na uskladnenie alebo využitie nadbytočného tepla v skupenskom teple topenia parafínu. Predbežné testy naznačujú, že bude možné takto uskladniť teplo asi na týždeň v nie príliš veľkom rezervoári.

Faktom je, že energetické využitie procesu pyrolýzy je veľké bez ohľadu na kvalitu a charakter pyrolyzovaného materiálu. Ako energeticky zaujímavým druhom produktu je teplo a kvapalné produkty získané pyrolýzou biomasy a PET materiálu. Pre systém využívaný v domácnostiach je možné prestavať a optimalizovať pyrolýzny proces na dostatočnú tvorbu a využitie tepla. Teplo je možné využiť na ohrev pyrolyzovaného materiálu, pyrolýznych produktov ako aj na uskladnenie a ďalšie, nie presne špecifikované využitie. Zloženie a výťažnosť kvapalných produktov je úzko spojená z typom pyrolyzovaného materiálu, čím je jej priame využitie náročnejšie, aj keď kvalitatívna hodnota je vysoká. Zložky obsiahnuté v pyrolýznej kvapaline je možné využiť ako cenné chemikálie v petrochemickom, chemickom a farmaceutickom priemysle.

Zaujímavým aspektom procesu je aj možnosť ďalšieho využitia kvapalného produktu ako aj energoplynu. Pri termochemickom rozklade celulózy, sú hlavné rozpadové produkty levoglukozán, fruktóza a kyselina askorbová. Podiel týchto zložiek v kvapalnom produkte pyrolýzy biomasy bol dokázaný infračervenou spektroskopiou. Celulóza tvorí až 70% biomasy a tak aj zastúpenie jej rozkladových zložiek v kvapalnom produkte bude vyššie. Pri termochemickom rozklade lignínu vznikajú organické látky ako fenol, guajakol, vanilín, cyklohexanón, fluoroglucín a krezoly. Pri analýze produktov bol tiež potvrdený proces parného reformingu, ktorý zvyšuje podiel vodíka v unikajúcich plynch. Zvýšenie jeho koncentrácie bude možné však zistiť až zapojením on-line plynového analyzátoru.

Za hlavný energetický nosič tepla sa z produktov pyrolýzy považuje pyrolýzny plyn. Jeho zloženie je možné ovplyvniť podľa potrieb prevádzkovateľa a jeho výťažnosť stúpa z nárastom teploty procesu. Ak sa neplánuje plynný produkt ďalej využiť, je nutné odstránenie znečisťujúcich zložiek v ňom obsiahnuté. Naše laboratórium používa mechanické a chemické čistiace zariadenia. Výbojový systém mení plynné CO<sub>2</sub> na tuhý produkt nerozpustný vo vode, ktorý je tiež zaujímavým vedľajším produktom celého procesu. Ukazuje



sa, že správne navrhnutý systém výbojového zariadenia môže významne prispieť k riešeniu problematiky znižovania CO<sub>2</sub> a iných skleníkových plynov v atmosfére. Tento systém nevyžaduje extrémne veľké investície, čím sa stáva prijateľnými aj pre majiteľov domov, ktorý sú motivovaný ekonomickou výhodnosťou systému.

Ako tuhý produkt pyrolýzy vzniká uhlíkový materiál, ktorý ma charakter aktívneho uhlia, pokiaľ sa jedná o pyrolýzu tvrdej biomasy (dreviny) alebo PET materiál. Tuhý pyrolýzny zvyšok vzniká pri každom druhu pyrolýzy a jeho výťažnosť klesá s teplotou a dĺžkou pyrolýzneho procesu. Využitie pyrolýzneho uhlíka je možné v poľnohospodárstve, uskladnenie do pôdy, alebo ako absorbenta pre rôzne priemyselné aplikácie. Jeho sorpčná plocha je ovplyvnená prvkami naviazanými do štruktúry počas procesu pyrolýzy. Sú to prvky, ktoré sa nachádzajú v stopových množstvách priamo v surovine alebo sa uvoľňujú z okolia pyrolýzneho zariadenia.

Z uvedeného je možné konštatovať, že kombinácia pyrolýzy a následného uskladnenia uhlíka a kvapalných produktov vedie k poklesu koncentrácie CO<sub>2</sub>, ťažkých kovov, PAH a pod unikajúcich do prostredia. Rozvíjanie rôznych metód likvidácie biologického odpadu má perspektívu. Jeho podiel v komunálnom odpade sa bude stále zvyšovať, a tak by bolo rozumné z neho získať čo najväčší počet ďalej využiteľných zložiek.

## Literatúra

- [1] Lijun Wang; Energy Efficiency and Management in Food Processing Facilities: Taylor & Francis Group, Broken Sound Parkway NW, 2009, 430-452, ISBN 978-1-4200-6338-7.
- [2] Yoshiyuki Shinogi, Yutaka Kanri; Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products: Bioresource Technology, Vol. 90, 2003, 241-247.
- [3] Y. Solantausta, D. Beckman, A.V. Bridgwater, J.P. Diebold, D.C. Elliott: Assessment of liquefaction and pyrolysis systems: Biomass and bioenergy, Vol. 2, 1992, 279-297.
- [4] Haiping Yang, et. al.: Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis: Fuel 86, 2007, 1781-1788.

## Zoznam publikačnej činnosti

- ADE01 Gmucová, Katarína 9% - Morvová, Marcela, st. 9% - Havránek, Emil 9% - Kliman, J. 9% - Košinár, I. 8% - Kunecová, Daniela 8% - Malakhov, A.I. 8% - Anisimov, J. S. 8% - Morva, Imrich 8% - Siváček, I. 8% - Sýkorová, Miroslava 8% - Šatka, A. 8%:Carbonized waste for the cut-down of environmental pollution with heavy metals  
Lit. 23 zázň.  
In: Particles and Nuclei, Letters. - Vol. 8, No. 4 (2011), s. 679-689
- AEC01 Morvová, Marcela, st. 12 % - Martišovitš, Viktor 11 % - Morva, Imrich 11 % - Košinár, Ivan 11 % - Janda, Mário 11 % - Kunecová, Daniela 11 % - Kolesárová, Nina - Biskupičová, Veronika - Morvová, Marcela, ml. : Nonthermal plasma-based system forexhaust treatment under reduced atmosphere of pyrolysis gases  
Lit. 10 zázň.  
In: Industrial plasma technology : Applications from environmental to energy technologies. - Weinheim : Wiley-VCH, 2010. - S. 105-111. - ISBN 978-3-527-32544-3
- AFA01 Morvová, Marcela, st. 40% - Martišovitš, Viktor 10% - Morva, Imrich 10% - Košinár, Ivan 10% - Janda, Mário 10% - Kunecová, Daniela 10% - Kolesárová, N. - Biskupičová, V. - Morvová, Marcela, ml. : Non-thermal plasma based system for exhausttreatment in reduced atmosphere of pyrolysis gases  
Lit. 2 zázň., 5 obr.  
In: 3rd International School of Advances Plasma Technology: Proceedings. - Fukuoka : Kyushu University, 2008. - S. 77-78  
[Advances Plasma Technology : International School. 3rd, Varenna, 28.-31.7.2008]
- AFC01 Morvová, Marcela, st. 40% - Morva, Imrich 10% - Košinár, Ivan 10% - Kunecová, Daniela 10% - Kolesárová, N. - Biskupičová, V. - Martins Joao, M. S. - Morvová, Marcela, ml. : Pyrolysis of olive mill solid waste with non-thermal plasma based exhaustcleaning  
Lit. 2 zázň., 5 obr.  
In: HAKONE XI: Contributed Papers, Vol. 2. - Toulouse : Université Paul Sabatier, 2008. - S. 565-569  
[HAKONE 2008 : International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry. 11th, Oléron Island, 7.-12.9.2008]
- AFC02 Janda, Mário 70% - Kunecová, Daniela 10% - Machala, Zdenko 10% - Morvová, Marcela, st. 10%: Conversion of CH<sub>4</sub> to CO and oxygenates from model exhaust gases by discharges of streamer-to-spark transition type [elektronický dokument]  
Lit. 4 zázň., 6 obr.  
In: ISPC 19: International Symposium on Plasma Chemistry: Proceedings (CD ROM). - Bochum : Ruhr University, 2009. - [S. 1-4]  
[ISPC 2009 : International Symposium on Plasma Chemistry. 19th, Bochum, 27.-31.7.2009]
- AFH01 Morvová, Marcela, st. - Kunecová, Daniela - Foltin, Viktor - Foltinová, Janka : Occurence of arsenic and lead compounds in umbilical blood  
Popis urobený 11.9.2007

In: Acta Physiologica. - Vol. 191, Suppl. 658 (2007), S. 83, Art. No. PTh14-116  
[Joint Meeting of The Slovak Physiological Society, The Physiological Society and The Federation of  
European Physiological Societies. Bratislava, 11.-14.9.2007]  
URL: <http://www.joint.conference.sav.sk/docs/pdf/abstracts.pdf>