



Univerzita Komenského v Bratislave  
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky



**Mgr. Peter Tonhauzer**

**Autoreferát dizertačnej práce**

Využitie biomasy a odpadu ako suroviny pre obnoviteľné zdroje energie

**na získanie akademického titulu philosophiae doctor**

**v odbore doktorandského štúdia:**

4.1.2 všeobecná fyzika a matematická fyzika

**Bratislava 2015**

**Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia na Fakulte matematiky, fyziky a informatiky; Katedra astronómie, fyziky Zeme a meteorológie; Oddelenie životného prostredia**

**Predkladateľ:** Mgr. Peter Tonhauzer  
Katedra astronómie, fyziky Zeme a meteorológie  
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky  
Univerzita Komenského v Bratislave

**Školiteľ:** doc. RNDr. Marcela Morvová, PhD.  
Katedra astronómie, fyziky Zeme a meteorológie  
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky  
Univerzita Komenského v Bratislave

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

**Obhajoba dizertačnej práce sa koná ..... o ..... h pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce v odbore doktorandského štúdia vymenovanou predsedom odborovej komisie ..... v študijnom odbore 4.1.2 všeobecná fyzika a matematická fyzika v programe Environmentálna fyzika na Fakulte matematiky, fyziky a informatiky, Mlynská dolina 842 48 Bratislava.**

.....

**Predseda odborovej komisie:**

doc. RNDr. Karol Holý, CSc.  
Katedra jadrovej fyziky a biofyziky  
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky  
Univerzity Komenského v Bratislave

## Obsah

Obsah.....	2
Úvod.....	2
Ciele práce.....	3
Popis experimentálnej aparatúry .....	3
Zhrnutie dosiahnutých výsledkov .....	4
Summary .....	14
Zoznam publikačnej činnosti.....	14
Citovaná literatúra.....	15

## Úvod

Predkladaná dizertačná práca je zameraná na využitie alternatívnych obnoviteľných zdrojov energie ako plnohodnotnej náhrady za tradičné neobnoviteľné zdroje. Keďže otázky environmentálneho charakteru nie je možné riešiť oddelene jednu od druhej, preto aj počas riešenia tejto práce došlo k prelínaniu viacerých oblastí ako sú environmentálne problémy, energetika a hospodárstvo.

Teoretická časť je rozdelená do troch kapitol. V prvej kapitole sú zbežne popísané neobnoviteľné zdroje energie. Väčšia pozornosť sa venuje obnoviteľným zdrojom so zameraním na biomasu, jej vznik, základné rozdelenie a zloženie. Tu sú spomenuté aj odpady, typy odpadov, nakladanie s odpadmi a ich základné vlastnosti. Druhá kapitola je zameraná na vplyv človeka a využívania energie na životné prostredie. Sem patria základné environmentálne problémy ako znečistenie, skleníkový efekt, zmena klímy, uhlíková stopa a uhlíková neutralita. Tretia a najrozsiahlejšia kapitola je venovaná spôsobom energetického zhodnotenia biomasy a odpadov. Kapitola začína základnou charakterizáciou palív, definovaním výhrevnosti a spalného tepla. Zaujímavou možnosťou je odhad výhrevnosti z chemického zloženia alebo fyzikálnych vlastností suroviny. Ďalej pokračujeme s hodnotením výhodnosti a nevýhodnosti využívania biomasy a odpadov na energetické účely. Podkapitola o biopalivách sa venuje tuhým, kvapalným a plyným zdrojom energie, ktoré charakterizuje z pohľadu výroby, výhrevnosti a základných vlastností. V časti o metódach energetického využitia biomasy a odpadu sú spomenuté spaľovanie, splyňovanie, skvapalňovanie a pyrolýza. Pyrolýza je vypracovaná detailnejšie, keďže ide o nosnú tému celej práce. Ku koncu kapitoly sa ešte zameriavame na možnosti uskladnenia energie s dôrazom na uskladnenie tepla.

Experimentálna časť obsahuje popis experimentálnej aparatúry so zameraním na pyrolýzny systém. Nasleduje metodika meraní, odberu a prípravy vzoriek a charakteristika vybraných typov biomasy a odpadu. Dosiahnuté výsledky sú rozdelené do troch kategórií – sušenie, pyrolýza a uskladnenie tepla. Pri sušení sa venujeme vplyvu prirodzeného a umelého sušenia, aký vplyv má predúprava sušenej látky, dĺžka sušenia, teplota sušenia a čo sa deje s biomasou po usušení. So zvyšovaním

teploty prechádzame oblasťou tzv. praženia a dostávame sa k pyrolýze. Pyrolýzu považujeme za najuniverzálnejší spôsob zhodnotenia biomasy a odpadov, riešenie nakladania s kontaminovanými materiálmi a s rôznymi environmentálnymi záťažami. Proces pyrolýzy začíname popisom štartovania, charakterizáciou vznikajúcich spalín z propánu a fyzikálnych parametrov. Nasledujú pyrolýzy vybraných typov biomasy a odpadov. Na konci sú zhrnuté a porovnané jednotlivé typy pyrolýznych produktov. V poslednej časti sa venujeme uskladneniu tepla v parafinových uskladňovačoch, ktoré využívajú aj teplo fázovej premeny parafínu.

## **Ciele práce**

Dizertačná práca je zameraná na využitie alternatívnych a obnoviteľných zdrojov energie ako náhrady za tradičné neobnoviteľné.

To si vyžaduje zhodnotenie energetického potenciálu vybraných druhov biomasy (rýchlorastúce druhy, odpady z poľnohospodárskej a lesnej biomasy,...) a odpadu (PET, odpadné pneumatiky,...).

Pri nedostatočnej kvalite surovín a nízkej energetickej hodnote surovín preskúmať možnosti zvyšovania výhrevnosti termickými procesmi.

Ako najuniverzálnejší prostriedok riešenia danej problematiky predpokladáme využitie pyrolýzy, pri ktorej vznikajú pyrolýzne produkty použiteľné priamo alebo po úprave ako palivá, resp. prímеси do palív. Pyrolýzou je možné energeticky zhodnotiť všetky typy surovín a vyriešiť tak nakladanie s odpadmi (biologické, kontaminované,..) a s rôznymi environmentálnymi záťažami (kaly, gudróny,...).

Popísať proces pyrolýzy vybraných druhov biomasy a odpadov. Doplniť možnosti analýz ďalších fyzikálnych veličín. Analyzovať produkty pyrolýzy z pohľadu ich fyzikálnych a chemických vlastností. Zhodnotiť pyrolýzu biomasy a odpadu z pohľadu produkcie energie a vplyvu na sekvestráciu oxidu uhličitého z atmosféry.

Navrhnuť vytvorenie alternatívnych palív kombináciou pyrolýznych produktov s biomasou a odpadmi.

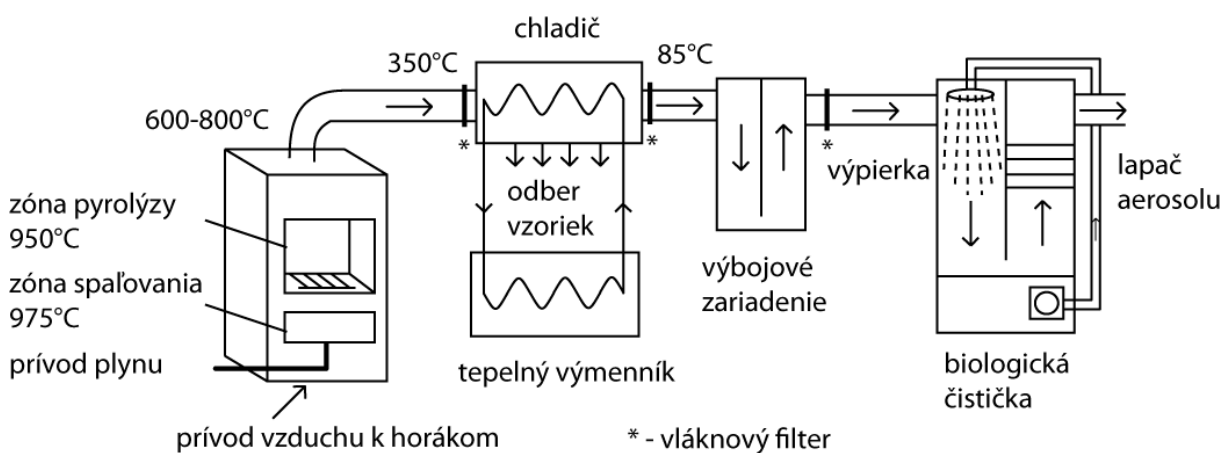
Zhodnotiť a preskúmať možnosti uskladňovania tepla ako spôsob maximálneho využitia energetického potenciálu biomasy a odpadov.

## **Popis experimentálnej aparatury**

Primárny výskum sa realizoval na pilotnom pyrolýznom systéme (Obr. 1). Pozdĺž celého pyrolýzneho zariadenia sú umiestnené odberové miesta a senzory (prietok, teplota, vlhkosť, plyny (CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>),...) na analýzu fyzikálnych a chemických vlastností ovplyvňujúcich priebeh pyrolýzy. V priebehu riešenia tejto práce sa doplnili a vylepšili súčasti na rekuperáciu tepla, čistenie spalín

a analýzu pyrolýzy (doplnenie senzorov, oprava zariadení). V pyrolýznom reaktore prebieha strednoteplotná konvenčná pyrolýza s priamym ohrevom pyrolýznej nádoby spalinami z horenia plynu. Dĺžka jedného pyrolýzneho cyklu závisí od niekoľkých faktorov ako teplota, tvar a hmotnosť suroviny. V našom prípade trvá jeden cyklus približne 30 minút a naraz je možné pyrolyzovať 0,5-2 kg vzorky.

K tomu boli vykonané aj pokusy zamerané na voľné a umelé sušenie a iné. Experimenty zamerané na sušenie prebiehali v troch etapách. V prvej sa čerstvo zozbieraná biomasa podrvila a sušila voľne na vzduchu, resp. v kontrolovaných laboratórnych podmienkach. Druhá etapa spočívala v umelom sušení pri rôznych teplotách. V tretej etape sa skúmal vplyv okolitého prostredia na usušenú biomasu.



Obr. 1 Pyrolýzne zariadenie so systémom na čistenie exhalátov

## Zhrnutie dosiahnutých výsledkov

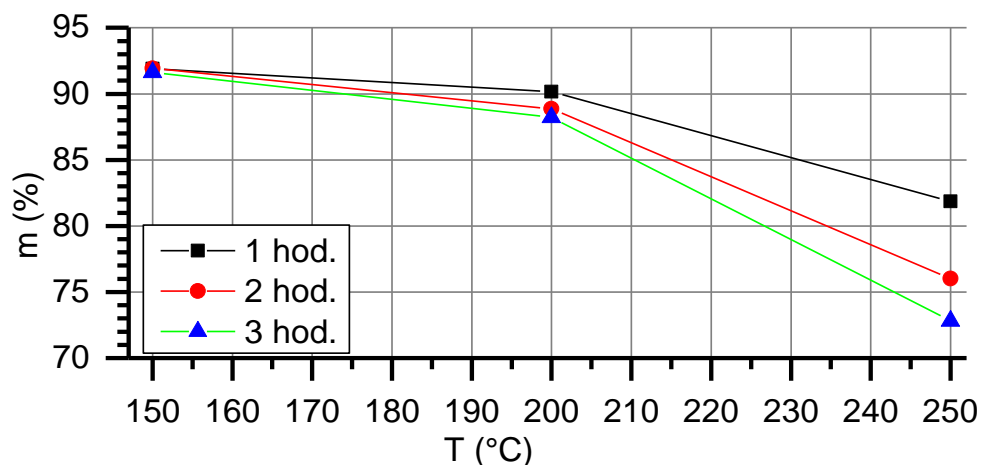
Výber skúmaných materiálov bol značne široký. Zastúpené sú rôzne typy biomasy od bylín cez kry po stromy a niekoľko typov odpadov, medzi ktoré by sme mohli zaradiť aj niektoré druhy biomasy. Bylinná biomasa obsahuje rýchlorastúce druhy, ktoré majú vysoké hektárové výnosy [1]. Námiety smerujúce na záber ornej pôdy a vytlačanie produkcie potravín sme vyriešili zaradením druhov rastúcich na vlhších, eutrofizovaných a znečistených pôdach. Tie síce nemajú najvyššie výnosy ale v rámci lokálnych podmienok umožňujú využitie menej vhodných pôd a s tým spojený zisk, resp. vznik pracovných miest. Drevitá biomasa je zastúpená rýchlorastúcimi druhmi s vysokými výnosmi. Okrasné dreviny a ovocné stromy sú v mestách a sadoch pravidelnými dodávateľmi biomasy. Ihličnaté druhy sú zas najpoužívanejšie hospodárske materiály s veľkým objemom odpadnej kôry a pilín. K odpadom by sme už mohli zaradiť aj výlisky z výroby olivového oleja, ktoré svojim množstvom predstavujú environmentálne riziko pre svoje okolie. Z „klasických“ odpadov sú zastúpené PET fľaše a odpadné pneumatiky. V závislosti od získaného množstva boli suroviny buď pyrolyzované alebo sušené [2; 3].

Prirodzené sušenie je najjednoduchší a najlacnejší spôsob znižovania objemu a zvyšovania výhrevnosti palív. Jeho najväčšou nevýhodou je dĺžka sušenia a nutnosť otáčania suroviny. Problémom býva u niektorých druhov biomasy aj rýchla degradácia, plesne alebo huby. Prirodzené sušenie môžeme urýchliť vhodnou predúpravou suroviny, zvýšením aktívneho povrchu drvením, mletím, sekaním a podobne. Výsledkom je biomasa zbavená veľkého množstva vody na úrovni jednej tretiny až polovice pôvodnej hmotnosti, ktorá však ešte stále obsahuje vodu kapilárne a chemicky viazanú. Sušenie odpadov je závislé od ich typu. PET fľaše a pneumatiky v sebe obsahujú chemicky viazanú vodu v minimálnych množstvách, ostatná voľná voda z nápojov, resp. zo zamokrenia sa usušila v skladových priestoroch bez nutnosti akéhokoľvek zásahu [1].

Umelým sušením dokážeme odstrániť ďalšiu prebytočnú vodu. Maximálna strata hmotnosti a maximálna rýchlosť straty hmotnosti rastú podľa očakávania s teplotou sušenia. Samozrejme, čím dlhšie biomasu sušíme, tým dosiahneme vyššiu stratu hmotnosti. Dĺžka sušenia pritom závisí aj od mechanickej úpravy biomasy, t.j. čím jemnejšia frakcia tým rýchlejšie sušenie. Z ekonomického a technologického hľadiska je niekedy výhodnejšie biomasu predupraviť, sušiť ju kratšie pri nižších teplotách, alebo na vyššiu vlhkosť ako je maximálne možné dosiahnuť [2; 3; 4; 5].

Pokusy s umelým sušením sme vykonávali pri teplotách 50, 100, 150, 200 a 250°C. Teploty nad 100-150°C by sme už mohli považovať za praženie, ktoré plynule prechádza do pyrolýzy [6]. Pri teplotách nad 100°C už nedochádza iba k strate vlhkosti ale aj k nárastu emisií prchavých látok spôsobených začínajúcimi rozkladnými procesmi v hemicelulózach a pokračujúcich nad teplotou 200°C s celulózou a lignínom [7; 8]. Okrem sušenia z laboratórnej teploty na finálnu teplotu nás zaujalo správanie sa biomasy počas rôznych kombinácií sušenia, resp. po opakovanom sušení. Napríklad postupné (etapové) sušenie z teploty okolia na 50°C, následné sušenie pri teplote 100°C a potom 150°C v porovnaní so sušením na 50°C a potom pri 150°C. Tieto informácie môžu byť užitočné pri rozhodovaní sa o spôsobe nakladania so vstupnou surovinou. Porovnaním jednotlivých spôsobov dodatočného umelého sušenia pri koncovej teplote 150°C s výslednou stratou hmotnosti dostávame: 1. najlepšie výsledky sušenia 17,5% sme dosiahli pri etapovom sušení (50-100-150°C), ktoré pri dostatočnom počte krokov prechádza na sušenie kontinuálne, 2. klasické sušenie pri teplote 150°C dosahuje v priemere hodnoty 11,7%, 3. rôzne kombinácie sušenia sa pohybovali v hodnotách blízkyh klasickému sušeniu, t.j. pri sušení L-50-150°C to bolo 13,1% a pri sušení L-100-150°C iba 10,0%. To sú trochu prekvapivé výsledky, keďže sme očakávali približne rovnaké hodnoty. Predpokladali sme preto vplyv dĺžky sušenia, tá však pri teplotách do 150°C nedosahuje už medzi 1. a 3. hodinou sušenia väčší rozdiel ako 1-2% (Obr. 2) a so zvyšujúcim sa časom tento rozdiel výrazne klesá. Dokonca ani niekoľkonásobným sušením rovnakej vzorky pri teplote 150°C nepresiahneme 1% stratu hmotnosti. Ako potom vznikol rozdiel 7,5% je otázkou, a hoci nepredstavuje, v porovnaní s výhrevnosťou biomasy, výraznú stratu energie (len cca. 188 kJ.kg<sup>-1</sup>), môže hrať pri veľkých prevádzkach významnú

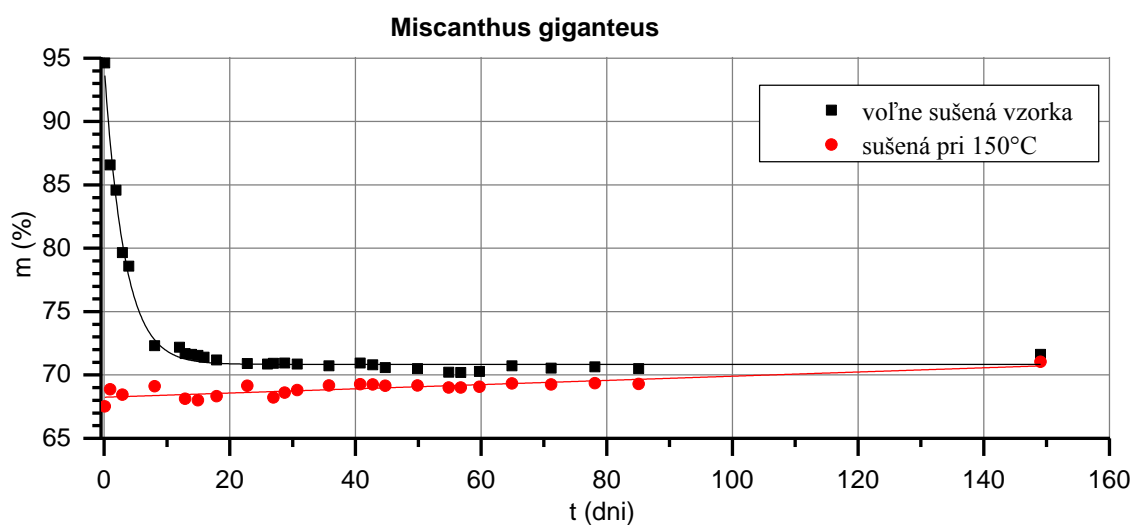
rolu. Pravdepodobným vysvetlením by mohlo byť tzv. zaparenie, ktoré nastáva u biomasy pôsobením vlhkosti a tepla a je začiatočným štádiom pre hnilobné procesy.



Obr. 2 Vplyv dĺžky sušenia (1, 2, 3 hodiny) a teploty sušenia (150, 200, 250°C) na hmotnosť vzorky miskantu obrovského

Pôvodnú vlhkosť biomasy sme boli schopný merať s presnosťou na 1%, ale tá sa menila v závislosti na mieste merania a hĺbky zabodnutia meracích kolíkov. Pritom sme potrebovali dostatočne veľké vzorky (pre rozstup meracích kolíkov), čím sme neboli schopný odmerať vlhkosť u nadrženej biomasy. Porovnaním meraní digitálnym vlhkomerom s rozdielom hmotností pred a po sušení pri teplote 150°C trvajúcom 3 hodiny sme dosiahli zhodu s presnosťou 0,5-1% podľa typu biomasy [3; 9].

Po umelom sušení začína biomasa opätovne naberať vzdušnú vlhkosť [10]. Najväčší nárast nastáva do 24 hodín (Obr. 3) a postupne sa približuje k hmotnosti voľne sušenej biomasy. Z toho vyplýva, že ak nezamedzíme prístupu vzduchu, musíme biomasu spracovať v čo najkratšom čase. V závislosti na



Obr. 3 Vplyv doby uskladnenia na hmotnosť voľne a umelo sušenej biomasy (miskant obrovský)

teplote sušenia dochádza k rôzne vysokému nárastu hmotnosti. Ponechaním biomasy sušenej pri teplote 100°C na voľnom vzduchu dochádza po jednom dni k najväčšiemu rastu 5-6 %. To si vysvetľujeme pôsobením teploty varu, ktorá spôsobuje narušenie bunkových stien a tým zvýšenie aktívneho povrchu schopného následne zachytiť viac vzdušnej vlhkosti. Podobné hodnoty sme očakávali aj po sušení pri 150°C, tie však poklesli. Príčinu tohto javu momentálne nepoznáme, ale predpokladáme vplyv zmien fyzikálnych vlastností a vplyv chemických, prípadne štruktúrnych zmien v biomase.

Na dlhodobé uskladnenie biomasy už nevlývajú iba procesy spojené so vzdušnou vlhkosťou, ale aj procesy degradačné (hniloba, pleseň, škodce). Dlhodobé uskladnenie PET fliaš a pneumatík nemá výraznejší vplyv na ich vlastnosti. Jedine vplyvom slnečného žiarenia, striedania teplôt a atmosférickými javmi dochádza k ich pomalej degradácii [11; 12].

V priebehu riešenia dizertačnej práce sme doplnili existujúci počet senzorov o merače vlhkosti, rosného bodu, rýchlosti prúdenia, prietoku, tlaku a teploty. Všetky boli prepojené cez systém na zber dát TESTO k počítaču. Súčasne sme navrhli automatizáciu nakladania pyrolýznej suroviny a zrealizovali výrobu zásobníkov surovín. Na zvýšenie účinnosti chladenia sme sprevádzkovali vybijací obvod, ktorý odvádza prebytočnú časť tepla (po prejdení uskladňovačom tepla) do radiátorov v skleníku. Tak sme boli schopný skondenzovať aspoň malé množstvá pyrolýznej kvapaliny. Zároveň sme museli vyriešiť opravu infračerveného spektrometra a plynového chromatografu, ku ktorému sme dokúpili niekoľko kolón. Vykonali sme aj niekoľko chromatografických meraní, ktoré sme pre problémy s knižnicami a vyhodnocovaním do tejto práce nezaradili.

V roku 2013 bol z dôvodu havarijného stavu rozvodov plynu na fakulte odstavený zemný plyn, ktorý sme využívali ako štartovací a udržiavací plyn počas pyrolýz. Tento stav sme vyriešili, s veľkou časovou stratou, zmenou štartovacieho plynu na propán z tlakových fliaš. Vzhľadom na skutočnosť, že pyrolýzér využíva univerzálne horáky použiteľné aj pre propán, sme ich použili spolu s časťou existujúcich rozvodov plynu a k nim sme ešte dobudovali nové. Žiaľ mnohé z meraní na metáne sme už nestihli skompletizovať, vďaka čomu niektoré skupiny meraní netvoria uzavretý systém dát.

Kapitola o pyrolýze obsahuje niekoľko častí. Tu je treba uviesť, že samotná príprava pyrolýzovaných surovín a vyčistenie pyrolýzneho zariadenia môže trvať spolu aj niekoľko dní. Pričom už počas pyrolýz dochádza k občasným výpadkom senzorov alebo problémom s obslužným programom, ktoré môžu viesť k strate časti alebo aj väčšiny údajov z daného dňa. Získanie dostatočného množstva dát je časovo veľmi náročné. V prvej časti sa zameriavame na štartovanie pyrolýzneho procesu, počas

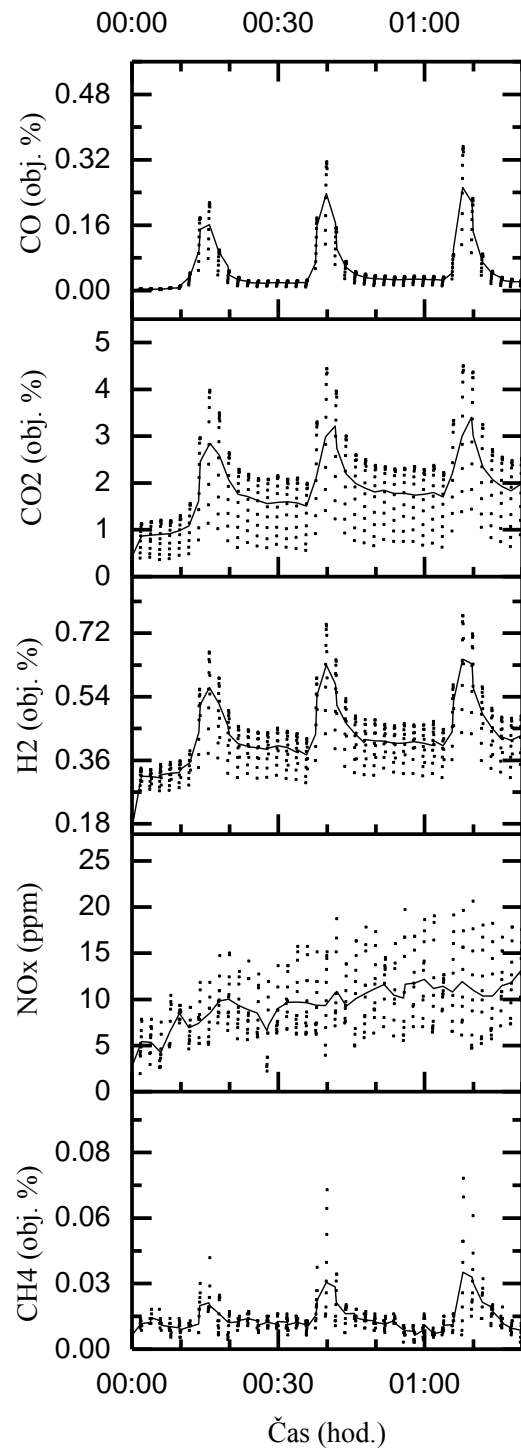


ktorého sa spotrebuje značné množstvo energie na ohriatie celého systému do prevádzkovej teploty.

Počas štartovania sa mení charakter spalín a vzduchotechnických parametrov, preto je možné začať samotné pyrolýzne meranie až po ukončení tejto etapy. Spektrum spalín z horenia propánu obsahuje prevažne široké píky  $\text{CO}_2$  a rozostrené oblasti vodnej pary.

Z pôvodných pyrolýz na metáne sme zaradili iba niektoré IČ spektrá tuhých zvyškov, ktoré porovnávame so spektrami z pyrolýzy na propáne. Navyše sme zdôraznili pyrolýzu kávy (kávovník arabský). Dôvodom je predúprava kávových zŕn pražením pri teplotách okolo  $200^\circ\text{C}$ , pri ktorých už dochádza k degradácii uhlíkovdík.

Pyrolýza na propáne začína s PET fľašami (Obr. 4), ktoré sú častou zložkou komunálneho odpadu. Každý pyrolýzny cyklus je jasne odlišiteľný zvýšením emisií u skúmaných plynov (stred cyklu). Pyrolýzne teploty sa pár minút po naložení nemenia, dochádza k ohrevu suroviny. Nasleduje výrazne zvýšenie relatívnej vlhkosti a teploty, na ne reaguje rýchlosť prúdenia a prietok plynov poklesom. Zvyšovanie emisií nastáva v čase tesne po maxime teploty, súčasne sa zvyšuje prietok a rýchlosť prúdenia plynov. Znižovanie emisií nastáva po vyčerpaní suroviny. V závislosti od hmotnosti navážky, periódy nakladania, typu pyrolyzovanej suroviny a jej úpravy dokážeme ovplyvniť šírku a veľkosť emisií plynov.



Obr. 4 Emisie plynov počas pyrolýzy PET fliaš

Pneumatiky predstavujú materiál zložený z rôznych materiálov a prímiesi. Pyrolýzou je zložité získať u plynov výrazne odlišené píky. Dôvodom je krátka doba nakladania a väčšia hmotnosť pyrolýzovanej suroviny, čím nedochádza k úplnému spyrolýzovaniu suroviny a splynutí emisií s cyklom

nasledujúcim.

Na riešenie problematiky nakladania s kyslými výliskami z výroby olejov sme mali k dispozícii olivový odpad. Tu sme vybrali časť pyrolýzy (Obr. 5), na ktorej vidíme, že napriek vysokej teplote pri nakladaní suroviny počas prvých cyklov bol priebeh teplôt, vlhkosti a iných parametrov relatívne rovnomerný. To si vysvetľujeme endotermickým priebehom pyrolýzy, pri ktorom dochádza k spotrebe energie na sušenie a procesy krakovania (degradácie) biomasy. Po dosiahnutí určitej zlomovej teploty sa pyrolýza prekloní na silne exotermický proces sprevádzaný autooxidáciou pyrolýznych plynov.

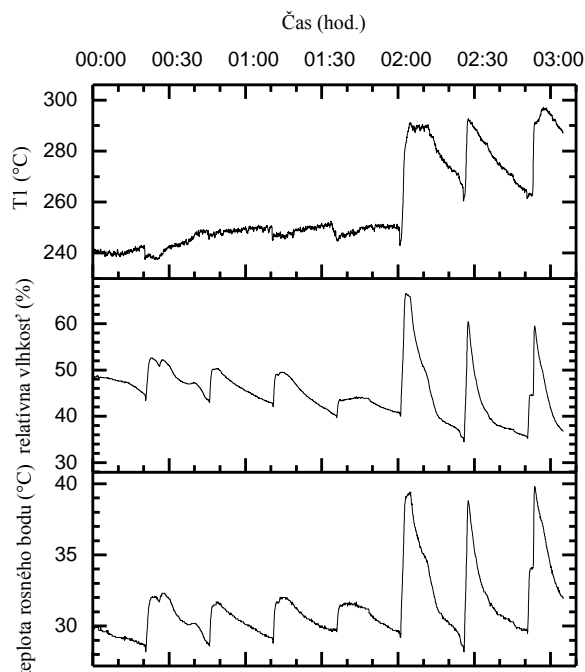
Zástupcom rýchlorastúcich drevín bola paulovnia plstnatá s pekne vykreslenými píkmami.

Jediný zástupca ihličnatých stromov bol smrek obyčajný, ktorý je zároveň najčastejšie používaným stavebným materiálom. Počas pyrolýzy sme spozorovali oneskorenie produkcie CO<sub>2</sub> za CO, ktoré bolo spôsobené autooxidačnými procesmi a čiastočným horením biomasy prečnievajúcej z pyrolýznej nádoby.

Medzi ovocné druhy sme zaradili relatívne rýchlo rastúci figovník obyčajný (produkuje latex) a marhuľu obyčajnú, ktorá je bežnou súčasťou našich záhrad.

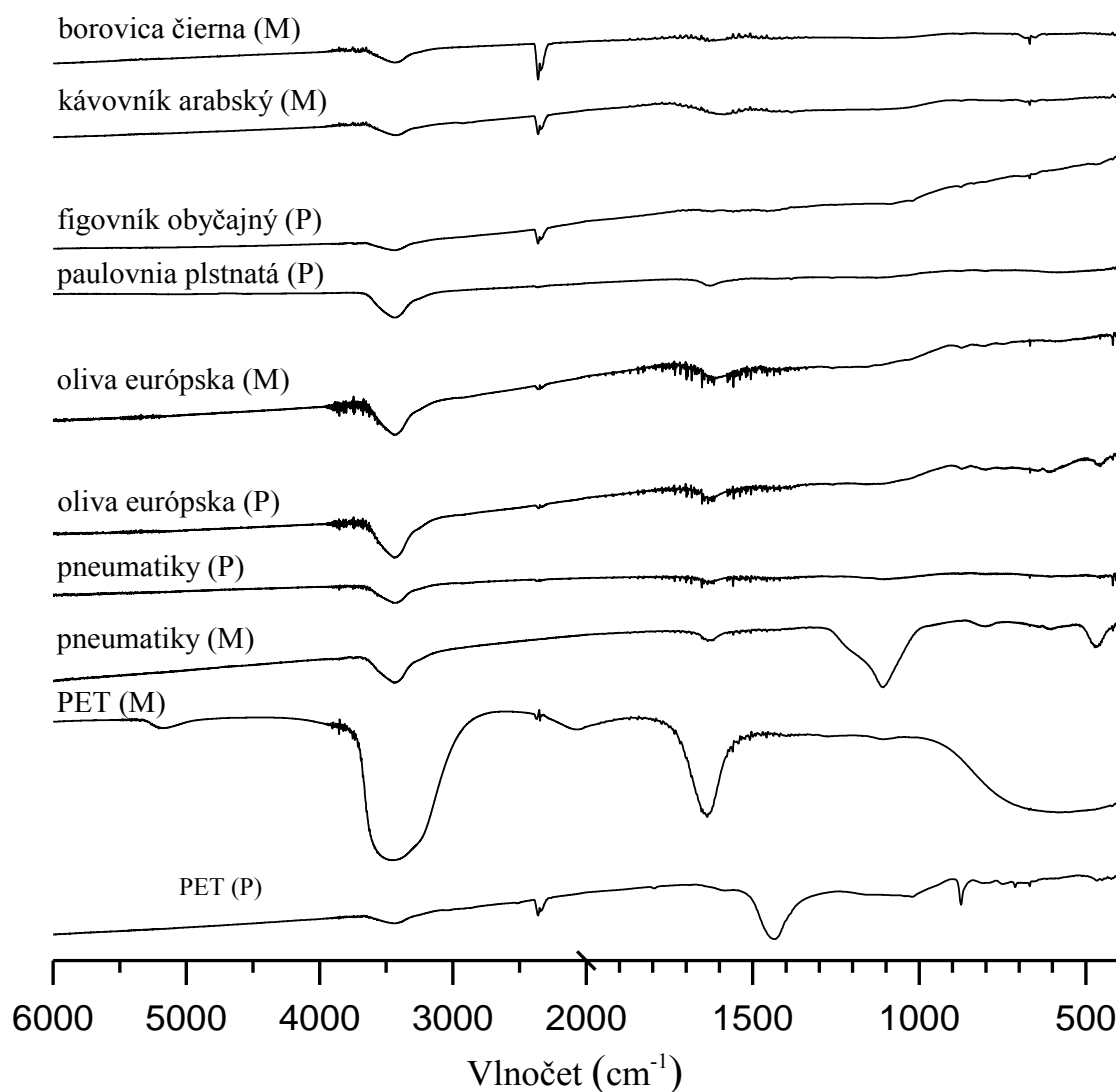
Počas pyrolýz sme očakávali výraznejší podiel radikálov –OH z vody obsiahnutej v biomase, čo sa nám potvrdilo na IČ spektrách. Predpokladali sme aj zvýšenie emisie oxidov dusíka (NO) v oblasti 1860 cm<sup>-1</sup>, ktoré sa prejavilo aj intenzívnymi maximami do 30-40 ppm. Ako sme mali možnosť vidieť, napriek veľmi podobnému chemickému zloženiu biomasy, sa každá pyrolýza správala jedinečne.

Tuhý pyrolýzny zvyšok (Obr. 6) bol vždy na konci pyrolýzy aktivovaný vodnou parou, tým sme dokázali značne zvýšiť jeho pórovitosť (aktívny povrch) a súčasne zabránili jeho vznieteniu po vybratí z pyrolýzneho kotla [18]. Preto sa v spektrách vyskytujú pásy –OH a viazaný CO<sub>2</sub>. Drobným



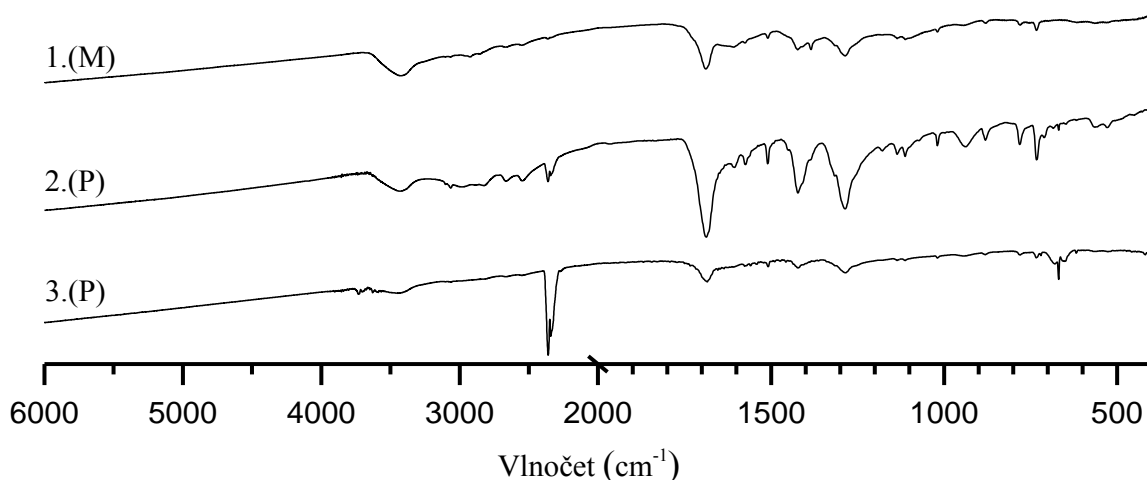
Obr. 5 Vplyv nakladania na rôzne vzduchotechnické parametre počas pyrolýzy olivového odpadu

problémom je kontaminácia pyrolýzneho uhlíka kremičitým pieskom z pyrolýzneho lôžka. Ako vhodné riešenie sa zdá použitie hrubej liatinovej nádoby namiesto súčasnej tenkostennej. Pyrolýzny zvyšok má vysokú výhrevnosť ( $30 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ), čo ho predurčuje za vynikajúcu náhradu uhlia [35]. V spojení s menej kvalitnými palivami dokáže zlepšiť ich vlastnosti a zabezpečiť normou požadované limity na výhrevnosť [5; 6]. V poslednej dobe sa objavujú výskumy zamerané na využitie pyrolýzneho uhlíka ako náhrady za grafitové elektródy v lítium-iónových batériách. Takýto uhlík môže mať dokonca vyššiu kapacitu ako grafit. Pri pyrolýze vznikajú aj sadze, ktoré je nutné dôkladne odfiltrovať. Môžu byť využité v gumárenskom priemysle, u polície (pri vizualizácii odtlačkov prstov) alebo na energetické účely. IČ spektrá tuhého zvyšku sú závislé od pyrolýzovanej suroviny a obsahujú iba nevýrazné píky  $=\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{C}=\text{C}-$ ,  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ,  $-\text{COO}$ , ktoré sú minoritným zastúpením pôvodných pásov.



Obr. 6 IČ spektrá tuhých pyrolýznych zvyškov z pyrolýz rôznych surovín a pri rôznych stabilizujúcich plynoch (P – propán, M – metán)

Sadze (Obr. 7) majú naproti tuhému zvyšku oveľa zložitejšiu štruktúru s malým obsahom –OH radikálu a výraznejšími funkčnými skupinami –COO-, =C-O-C-, –CH, –CH<sub>2</sub>, –CH<sub>3</sub>, –COOH a –C=C.



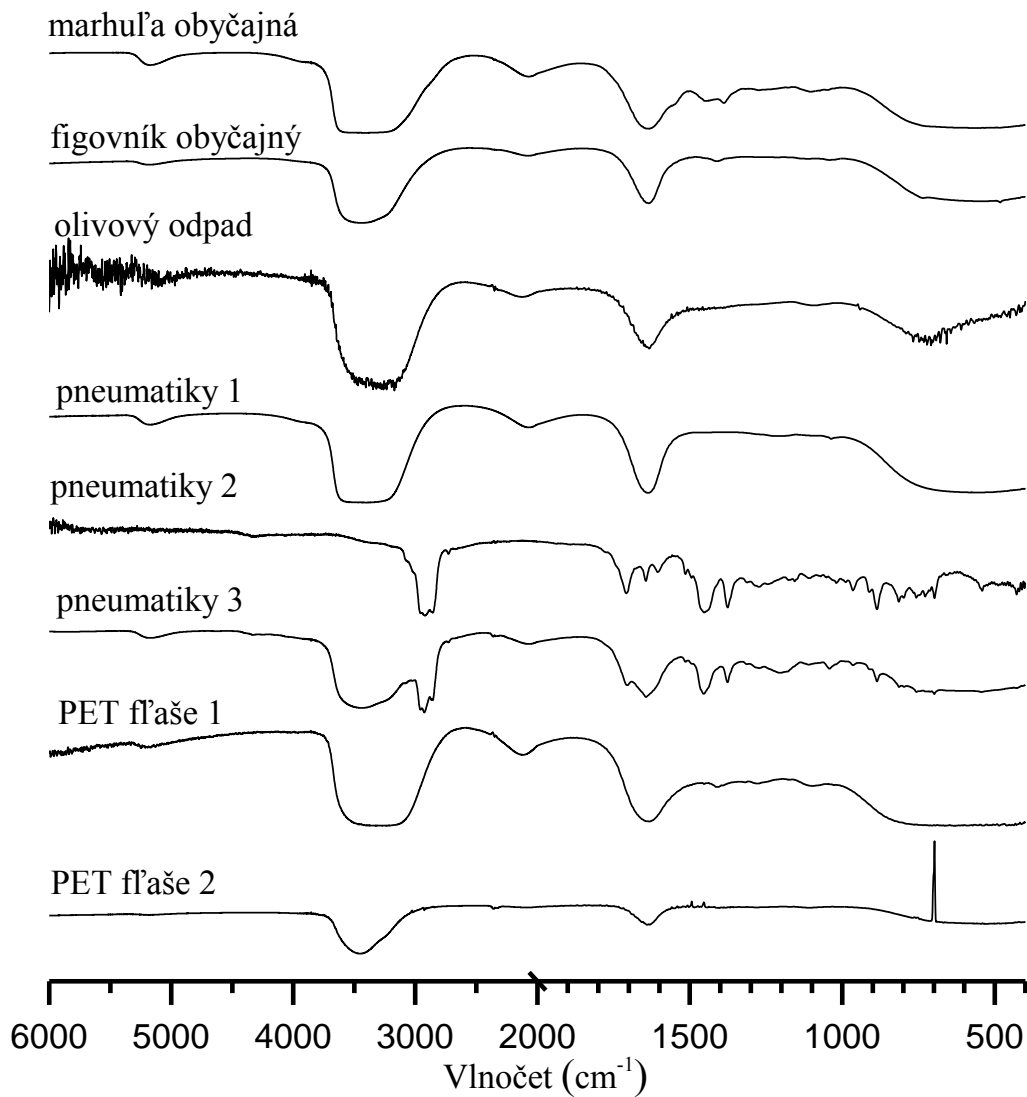
Obr. 7 Sadze z rôznych pyrolýz na metáne a propáne

Pyrolýzna kvapalina (Obr. 8) obsahuje v našom prípade veľa vody. Žiadané látky je preto nutné získať dodatočnou destiláciou. Okrem vody sú obsiahnuté vyššie uhľovodíky. Primárny decht je zastúpený menej alifatickými uhľovodíkmi, sekundárny decht obsahuje aromatické uhľovodíky a ich deriváty. Kvapalina z pyrolýzy prírodných surovín obsahuje skupiny –C≡C-, –C=C=C-, zlúčeniny s aromatickým jadrom a polynenasýtené mastné kyseliny.

Pri odpadoch je situácia odlišná. Spektrum pneumatík je pomerne zložitá, objavujú sa pásy –CH<sub>2</sub>, –C=O, veľký počet ďalších pásov –COOH, benzénové jadro a rôzne skupiny amidov (I, II, III, IV a V). V prípade PET fliaš sa objavuje predovšetkým pás –C=O a ostatné pásy sú veľmi nízke.

Pyrolýzne plyny (Obr. 9) prešli v pyrolýznej komore sekundárnym krakovaním a sú z časti zoxidované chemicky viazaným kyslíkom z biomasy. Odchádzajúci energoplyn je následne zbavený kondenzovateľných látok a prečistený od poletavých častí. Momentálne sa nevyužíva, do budúcnosti sa uvažuje o pripojení na malú spaľovaciu turbínu alebo na experimenty typu Fischer-Tropschovej syntézy. Vo všetkých plynných spektrách sa vyskytovali pásy CO<sub>2</sub>, vodných pár a zvyškov uhľovodíkov –CH<sub>X</sub>. Prekvapením bol fakt, že v anaeróbnom prostredí pyrolýzy nevznikali oxidy typu NO, ale skôr N<sub>2</sub>O, čoho dôkazom je pás 925 cm<sup>-1</sup> zodpovedajúci skupine –NNO.

Na odhad výhrevnosti pyrolýznych plynov sme využili približný vzťah  $LV = -6,23 + 2,47 \cdot 10^{-2} \cdot T$ . Vypočítané hodnoty sú porovnateľné s teplom uvoľnením z pyrolýzy jedného kilogramu danej suroviny po odpočítaní spalín propánu.

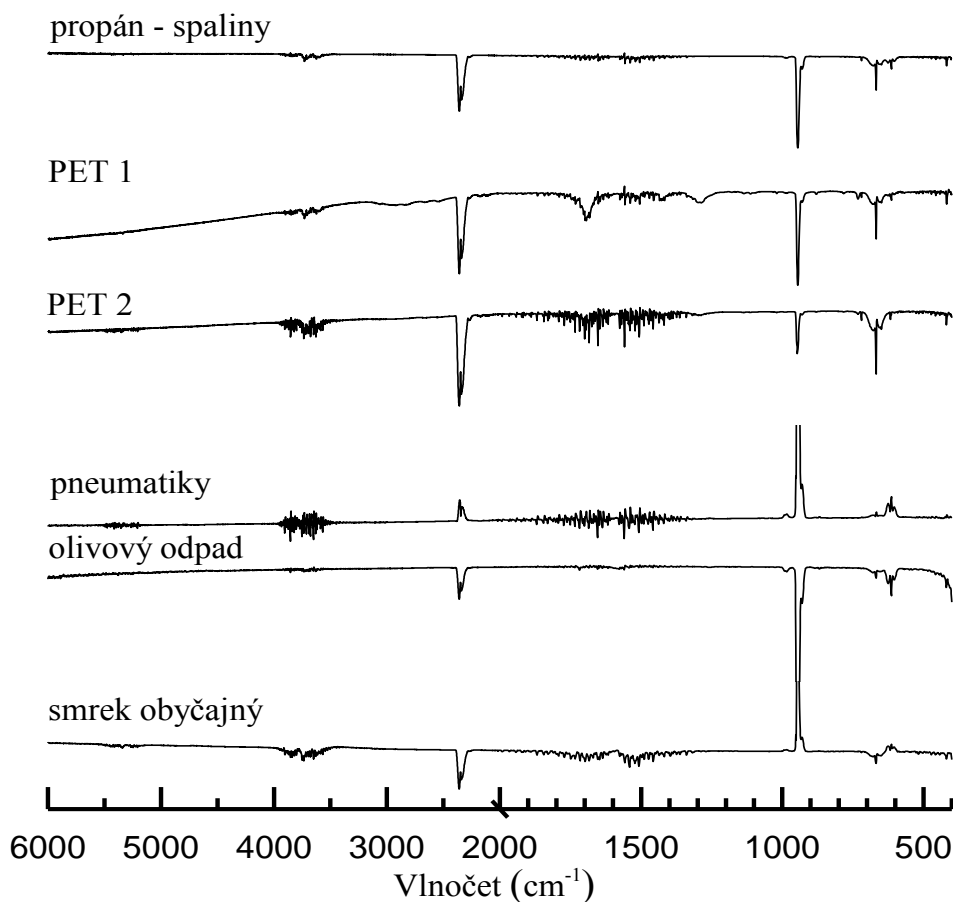


Obr. 8 Pyrolýzne kvapaliny z rôznych pyrolýz na propáne

Spaľovanie biomasy predstavuje z dlhodobého hľadiska  $\text{CO}_2$  neutrálny proces, do atmosféry sa vypustí rovnaké množstvo uhlíka ako sa z neho odoberie počas rastu biomasy. Z krátkodobého hľadiska dochádza k nepomeru medzi vypúšťaním (minúty až hodiny) a záchyтом (mesiace až roky) uhlíka z atmosféry. Pyrolýza je z tohto uhlu pohľadu výhodnejšia. Emisie zo spaľovania pyrolýznych produktov sa môžu rozložiť na dlhšie časové obdobie. Navyše tuhý zvyšok (20-30% z hmotnosti pôvodnej suroviny) je možné využiť na zúrodnenie pôdy, v ktorej vydrží aj niekoľko rokov. Pyrolýzu tak môžeme považovať za vhodnú metódu znižovania, resp. záchytu uhlíka z atmosféry [13; 14; 15].

Pomocou sušenia dokážeme zvýšiť výhrevnosť biomasy o 2,5 MJ na každý usušený kilogram vody. Pyrolýzou zas získame produkty rôznej energetickej hodnoty, ktoré je možné z časti použiť na chod pyrolýzneho procesu, čím sa stáva energeticky sebestačným. Ako ďalšie inovatívne možnosti zvyšovania výhrevnosti môžeme spomenúť: 1. využitie silného magnetického poľa počas pyrolýzy, ktoré by malo mať vplyv na strednú voľnú dráhu molekúl a frekvenciu zrážok, čím sa ovplyvní aj tvorba pyrolýznych produktov a ich výhrevnosť. 2. genetická modifikácia rastlín. 3. zvyšovanie

výhrevnosti dreva stromov už počas ich rastu naočkovaním podpornej látky, ktorá spôsobuje nárast produkcie látok s vyššou výhrevnosťou.



Obr. 9 Porovnanie pyrolýznych plynov z rôznych pyrolýz so spalínami z propánu

Zhodnotením predošlých poznatkov s nutnosťou náhrady fosílnych palív a znižovania odpadov predpokladáme vytvorenie plnohodnotných alternatívnych palív typu peliet, brikiet a iných, ktoré v sebe budú kombinovať pyrolýzne produkty s biomasou a odpadmi.

Pri výrobe peliet odporúčame kombinovať materiály tak, aby obsahovali materiál zvyšujúci výhrevnosť, materiál vyrovnávajúci vlhkosť a obsahovali dostatok spojiva. Priamo použiteľné materiály sú napríklad papier, kôra, drevo, seno, slama, listy a iné. Materiály vyžadujúce pyrolýzu sú hlavne nebezpečné typy organických odpadov (biologicky kontaminované, s kyslím pH,...), ekologické záťaž (kaly,...), odpady z páleníc, komunálny odpad (plasty),... Materiály s vyššou vlhkosťou možno usušiť, resp. pridať v prípade potreby vyššej vlhkosti. Tu môžeme zaradiť pyrolýznu kvapalinu, odpad z lisovania olejov, riasy, čerstvé zvyšky rastlín a ďalšie. Ako spojivo je výhodné pridávať kôru a šišky ihličnatých stromov ako zdroj lignínu.

Využitím pyrolýznych produktov odhadujeme zvýšenie výhrevnosti peliet výrazne nad 20 MJ.kg<sup>-1</sup>. Predpokladané vyššie výhrevnosti umožnia spaľovať menšie množstvo paliva pri rovnakom zisku

tepla, čo sa prejaví aj na nižších nákladoch na vykurovanie. Zároveň sa výrobou v lokálnych podmienkach a z lokálnych zdrojov zvyšuje energetická sebestačnosť štátu a nezávislosť od dodávok z druhých krajín. S tým je spojené intenzívnejšie využívanie pôdy a zvýšenie zamestnanosti v regiónoch.

Teplo z pyrolýzy alebo spaľovania, z tepelného čerpadla a z vákuových slnečných kolektorov uskladňujeme v našom laboratóriu v niekoľkých parafínových uskladňovačoch. Tie využívajú aj teplo fázovej premeny parafínu z tuhej fázy na kvapalnú. Nízku tepelnú vodivosť parafínu sme dokázali zvýšiť použitím vhodných aditív a špeciálneho spracovania. Množstvo uskladneného tepla sa pohybuje na úrovni 500 MJ. Čas potrebný na ich nabitie počas rôznych pyrolýz sa pohybuje v priemere od 19 hodín pri 1. veľkom uskladňovači (kapacita 206,5 MJ) po 56 hodín u 2. malého uskladňovača (kapacita 54,1 MJ). Rýchlosť nabitia je podmienená veľkosťou styčnej plochy, rýchlosťou prúdenia teplonosnej kvapaliny a teploty plynov. Samozrejme v závislosti od izolácie rozvodov teplej vody a samotných uskladňovačov sa čas potrebný na nabitie môže predĺžiť. Vybíjanie sa deje prirodzene uvoľňovaním tepla do laboratória. V prípade nutnosti vybitia uskladňovača (pred pyrolýzou) sa ponecháva zapnuté obehové čerpadlo vody vo výmenníkoch, pričom sa ako prvý vybíja malý uskladňovač v priemere do 15 hodín a veľký uskladňovač do 75 hodín.

## Summary

This thesis focuses on the use of alternative renewable energy sources as a full replacement for traditional non-renewable resources. We focus on ways to increase the heating value of the raw materials by drying and pyrolysis. Pyrolysis, as we consider, is the most universal process. It generates heat and products which may be used directly as fuel or after modification as additives to fuels. If we store the solid pyrolysis residue, pyrolysis can be considered as a suitable method of capturing CO<sub>2</sub> from the atmosphere. Pyrolysis is a process contributing to sustainable energy recovery and disposal of municipal, biological and contaminated wastes. Moreover, the production in local conditions from local resources increases land use, employment in the regions and energy self-sufficiency of the state. Furthermore, we deal with possibility of affecting low heating value of fuels by using pyrolysis products. With combined production of fuels (pellets, briquettes) from biomass, wastes and pyrolysis products we expect an increase in heating value of well over 20 MJ.kg<sup>-1</sup>.

## Zoznam publikačnej činnosti

Zatiaľ neboli vydané žiadne publikácie.

## Citovaná literatúra

1. **Morvová, M.** *Využitie biomasy na energetické účely, Správa pre Konstruktú a.s. Trenčín.* 2010. s. 99.
2. **Jandačka, J., Malcho, M.** Biomasa ako zdroj energie. [Online] 2007. [Dátum: 22. 10 2012.] <http://www.biomasa-info.sk/docs/PriruckaBiomasaZdrojEnergie.pdf>. ISBN 978-80-969161-4-6.
3. **Malat'ák J., Vaculík P.** *Biomasa pro výrobu energie.* Praha : ČZU v Prahe, 2008. s. 206. ISBN 978-80-213-1810-6.
4. **Jandačka, J. et al.** *Drevné pelety a aditíva.* Žilina : Juraj Štefuň - GEORG, 2011. s. 129. ISBN 978-80-89401-23-9.
5. **Vargas-Moreno, J.M., Callejón-Ferre, A.J. et al.** A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. *Elsevier. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, Zv. 16, s. 3065-3083.
6. **Pelaez-Samaniego, M.R., Yadamac, V., Garcia-Pereza, M. et al.** Effect of temperature during wood torrefaction on the formation of lignin liquid intermediates. *Elsevier. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, Zv. 109.
7. **Basu, P.** *Biomass Gasification and Pyrolysis.* Oxford : Elsevier, 2010. s. 365. ISBN 978-0-12-374988-8.
8. **Güllü, D., Demirbaş, A.** Biomass to methanol via pyrolysis process. *Elsevier. Energy Conversion and Management*, 2001, Zv. 42, 11.
9. **Förtsch, D.** *A Kinetic Model of Pulverised Coal Combustion for Computational Fluid Dynamics.* Stuttgart : s.n., 2003. s. 165.
10. **Doymaz, İ.** Air-drying characteristics of tomatoes. *Elsevier. Journal of Food Engineering*, 2007, Zv. 78, 4.
11. **Hitchin, P.** Carbon neutral or a Trojan horse? [Online] *Power Engineering International*, 22. 5 2013. [Dátum: 17. 3 2014.] <http://www.powerengineeringint.com/articles/print/volume-21/issue-5/features/carbon-neutral-or-a-trojan-horse.html>.
12. **Renewable energy world magazine.** Building liquid markets for solid biofuel – Meetin the key criteria of quantity and sustainability. *Renewable energy world magazine.* 7-8 2012, Zv. 12, 4, s. 66-70.



13. **Morvová, M.** *Princípy metód a využitie obnoviteľných zdrojov energie*. Bratislava : Knižničné a edičné centrum FMFI UK, 2008. s. 222. ISBN 978-80-89186-28-0.

14. **Reitenbach, G.** R&D Projects Target Cheaper Carbon Capture, Use, and Storage. <http://www.powermag.com>. [Online] 01. 08 2013. [Dátum: 10. 2 2014.]  
<http://www.powermag.com/rd-projects-target-cheaper-carbon-capture-use-and-storage/>.

15. **Power Engineering International.** Capturing CO2 through oxy-combustion. *Power Engineering International*. 2012, Zv. 20, 11, s. 20-23.