



Agronomická  
fakulta



# Pyrolýzní zpracování biomasy a jiných materiálů

Mendelova  
univerzita  
v Brně



Mendelova  
univerzita  
v Brně



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

## Cíle kapitoly:

- Teoretický popis pyrolýzního děje
- Popis pražení, pomalé a rychlé pyrolýzy
- Představit technologie pro zpracování různých druhů materiálů pomocí pyrolýzy:
  - Biomasy
  - Komunálních odpadů
  - Pneumatik

## **Klíčová slova:**

- Pyrolýza, technologie, pražení, biomasa, odpady, pneumatiky

# 1. Popis pyrolýzy

Pyrolýza se řadí mezi tzv. termochemické procesy, kam se řadí i spalování nebo zplyňování. Pyrolýza však má svá určitá specifika, kterými se od předchozích dvou procesů odlišuje. Základní odlišností je, že pyrolýza je proces se zamezením přístupu kyslíku, vzduchu nebo jiných zplyňovacích látek. Tímto procesem můžeme zpracovávat různé druhy materiálů na bázi uhlíku.

# 1. Popis pyrolýzy

- Pyrolýza probíhá obecně ve třech fázích.
  - sušení
  - karbonizace
  - tvorba plynu
- Chemické reakce, ke kterým dochází při zvyšování teploty v průběhu pyrolytického procesu, jsou uvedeny v následující tabulce.

| Teplota<br>[°C] | Chemická reakce  |
|-----------------|--|
| 100 – 200       | Termické sušení, fyzikální odštěpení vody  |
| 250             | Deoxidace, desulfurace, odštěpení vázané vody a CO <sub>2</sub> , depolymerace, začátek odštěpování H <sub>2</sub> S   |
| 340             | Štěpení alifatických uhlovodíků, vznik metanu a jiných alifatických uhlovodíků   |
| 380             | Karbonizační fáze  |
| 400             | Štěpení vazeb uhlík-kyslík, uhlík-dusík  |
| 400 – 600       | Přeměna bitumenových složek na pyrolýzní olej a dehet  |
| > 600           | <p>Krakování za vzniku plynných uhlovodíků s krátkým uhlíkovým řetězcem, vznik aromátů podle následujícího schématu:</p> <p>dimerizace etylenu na buten, dehydrogenace na butadien, dienová reakce s etylenem na cyklohexan, termická aromatizace na benzen a výševroucí aromáty</p> |

# 1. Popis pyrolýzy

V teplotní oblasti do 150 °C se zplyní fyzikálně vázaná voda. Tento proces spotřebuje přibližně 2250 KJ energie na 1 kg vody, proto je účelné předřadit reaktoru lis nebo sušící agregát v případě, že vstupní material má velký obsah vody (např. kaly z ČOV, kejda ap.) Při teplotách 300 až 500 °C dochází ke karbonizaci. Radikálové skupiny vysokomolekulárních organických látek jako celulóza, bílkoviny, tuky a plasty se odštěpí, vzniká plyn, kapalně uhlovodíky a pevný podíl - uhlík. V plynné fázi nad teplotou 500 °C se při karbonizaci vzniklé produkty dále štěpí. Přitom vznikají z pevného uhlíku a kapalných organických látek stabilní plyny vodík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý a metan.

# 1. Popis pyrolýzy

Podle složení látek začíná pyrolýzní proces při různých teplotách. Průběh chemických reakcí při odplynění může být cíleně ovlivněn, protože závisí na mnoha faktorech. Kvantitativní rozdělení a kvalitativní složení produktů určují následující faktory:

- chemické složení, obsah vody a velikost částic vstupního materiálu
- provozní podmínky jako teplota odplynění, doba ohřevu, doba zdržení, tlak,
- plynná atmosféra, katalytické účinky přítomných látek
- typ reaktoru, ve kterém probíhá reakce (fluidní vrstva, rotační pec, šachtový reaktor)



# 1. Popis pyrolýzy

Obecně je možné konstatovat, že se stoupajícím tlakem probíhá štěpení uhlovodíkových molekul symetričtěji a místo štěpení v řetězci se stoupající teplotou posouvá na konce molekul, takže dochází k tvorbě plynných uhlovodíků a v konečné fázi vodíku. Se stoupající teplotou dochází ke štěpení silnějších vazeb. V závislosti na teplotě jsou proto různé výtěžky pyrolýzních produktů, to je pyrolýzního oleje, plynu a pevného zbytku.

# 1. Popis pyrolýzy

Průběh pyrolytického procesu značně závisí i na druhu materiálu, který se pyrolýzy účastní. Nejčastějším procesem je pyrolýza biomasy, kde již funguje relativně velké množství průmyslových aplikací. Dalšími materiály, které se pomocí této technologie mohou zpracovávat, jsou:

- pneumatiky
- plastové odpady
- komunální odpad
- městské kaly
- různé druhy nebezpečných odpadů, atd.

# 1. Popis pyrolýzy

Každý druh materiálu vyžaduje rozdílný způsob zpracovávání. Důvodem je především rozdílné chemické složení a také stupeň homogenity materiálu. Pro proces je vždy výhodnější homogenní materiál (jako například biomasa nebo pneumatiky), u něhož jsou dobře známy chemicko-fyzikální vlastnosti. V takovém případě je proces snáze předvídatelný a dá se dobře řídit. Naopak nehomogenní materiály (jako například komunální odpad) jsou vlivem kolísajícího složení značně nepředvídatelné a kvalita výstupních produktů je tudíž značně proměnlivá. Tento fakt ztěžuje uplatnění na trhu zařízení, která zpracovávají nehomogenní materiály.

## 2. Pyrolýza biomasy

Energetické využití biomasy patří vůbec k těm nejstarším způsobům, jak získat energii. Biomasa je definována jako substance biologického původu a je buď záměrně získávána jako výsledek výrobní činnosti, nebo se jedná o využití odpadů ze zemědělské, potravinářské a lesní výroby. Biomasa je mimo jiné velmi vhodný materiál pro pyrolytické procesy. Mezi biomasou zaujímá vzhledem ke svým vlastnostem zvláštní skupinu dřevo. Dřevo lze vhodnými tepelnými úpravami převést na produkty s vyšší koncentrací energie. Při pyrolýze dřeva dochází ke vzniku kapalného biooleje, který může být následně využit jako náhrada konvenčních motorových paliv nebo jako surovina pro výrobu dalších organických chemikálií. Odlišnost zpracování dřeva oproti jiné biomase je dána jeho odlišným složením.

## 2. Pyrolýza biomasy

Obecně vzato pyrolýzní procesy zpracovávající biomasu můžeme rozdělit následujícím způsobem:

- pomalá pyrolýza
- rychlá pyrolýza
- pražení

## 2.1 Pomalá pyrolýza

Technologie pomalé pyrolýzy využívá pomalého ohřevu materiálu za nepřítomnosti kyslíku a to na teplotu přesahující 400 °C, některá literatura uvádí až 500 °C. Tato teplota vyvolává tepelný rozklad lignocelulózy za vzniku syntetického plynu, pyrolýzního oleje a pyrolýzního uhlí. Rychlost tepelného ohřevu zde činí přibližně 5 – 7 °C za minutu.

Moderní pyrolýzní jednotky se využívají jako zdroj chemických látek nebo přímo ke kombinované výrobě tepla a elektrické energie.

## 2.1 Pomalá pyrolýza

Pomalé pyrolýzní jednotky mají ve srovnání s ostatními technologiemi určenými pro termochemickou konverzi látek několik výhod. Mezi tyto výhody patří především to, že jednotky určené pro pomalou pyrolýzu jsou levné a jsou schopny zpracovat různé druhy vstupních surovin. Využití pomalých pyrolýzních jednotek ve větším měřítku je však obtížné. Příčinou je pomalý přenos tepla v objemu materiálu a z tohoto důvodu je nutná dlouhá doba zdržení materiálu v komoře.

## 2.1 Pomalá pyrolýza

Pomalé pyrolýzní jednotky produkují relativně vyšší podíl pyrolýzního uhlí a menší množství ostatních produktů než ostatní technologie určené pro termochemickou konverzi. Zařízení pro pomalou pyrolýzu má potenciál dalšího využití například pro aplikace, kde je nutná dodávka menšího množství tepla či elektrické energie. Zájem o tento druh technologie se předpokládá spíše v odlehlých oblastech se zvýšenou poptávkou po pyrolýzním uhlí. Pro proces pomalé pyrolýzy se nejčastěji využívá válcových pecí. Tato technologie je popsána níže.



## 2.2 Rychlá pyrolýza

Při rychlé pyrolýze dochází k rychlému ohřevu suroviny (500 až 1000 °C za minutu) bez přístupu kyslíku. Biomasa se rozkládá za vzniku plynů, par, aerosolů a pevného koksu. Výtěžek kapalného bio-oleje je po zkondenzování par a aerosolů v rozmezí 60 – 75 %hm., 15 – 25 %hm. tvoří pevný koks a 10 – 20 %hm. plyny. Pro dosažení žádoucího výtěžku bio-oleje je nezbytné splnit některé požadavky. Předně je nezbytná vysoká rychlost ohřevu v celém objemu pyrolyzovaného materiálu, což je zpravidla podmíněno malou velikostí částic, z nichž se pyrolyzovaný materiál skládá. Je tedy nutné vstupní surovinu nejdříve nadrtit.

## 2.2 Rychlá pyrolýza

Teplota pyrolýzního procesu musí být pečlivě řízena (většinou v rozmezí 425 – 500 °C), protože jak bylo uvedeno výše pyrolýzní proces silně závisí na teplotě. Dále je nezbytné, aby vznikající parní fáze neměla v reaktoru dobu zdržení delší než 2 s a aby bylo zajištěno co nejrychlejší ochlazení a zkondenzování par a aerosolů, které jinak mohou podléhat sekundárním reakcím. Pro rychlou pyrolýzu se v zásadě používá několik typů reaktorů. Typ pyrolýzního reaktoru ovlivňuje velikost zpracovávaných částic, účinnost přenosu tepla do suroviny a také způsob zpracování suroviny.

## 2.2 Rychlá pyrolýza

Jsou známy tyto základní technologie pro pyrolýzní zpracování materiálů:

- Fluidní reaktor se stacionární vrstvou
- Fluidní reaktor s cirkulující vrstvou
- Rotační kuželový reaktor
- Vakuový reaktor
- Šnekový reaktor
- Ablační (pánvový) reaktor

## 2.2 Rychlá pyrolýza

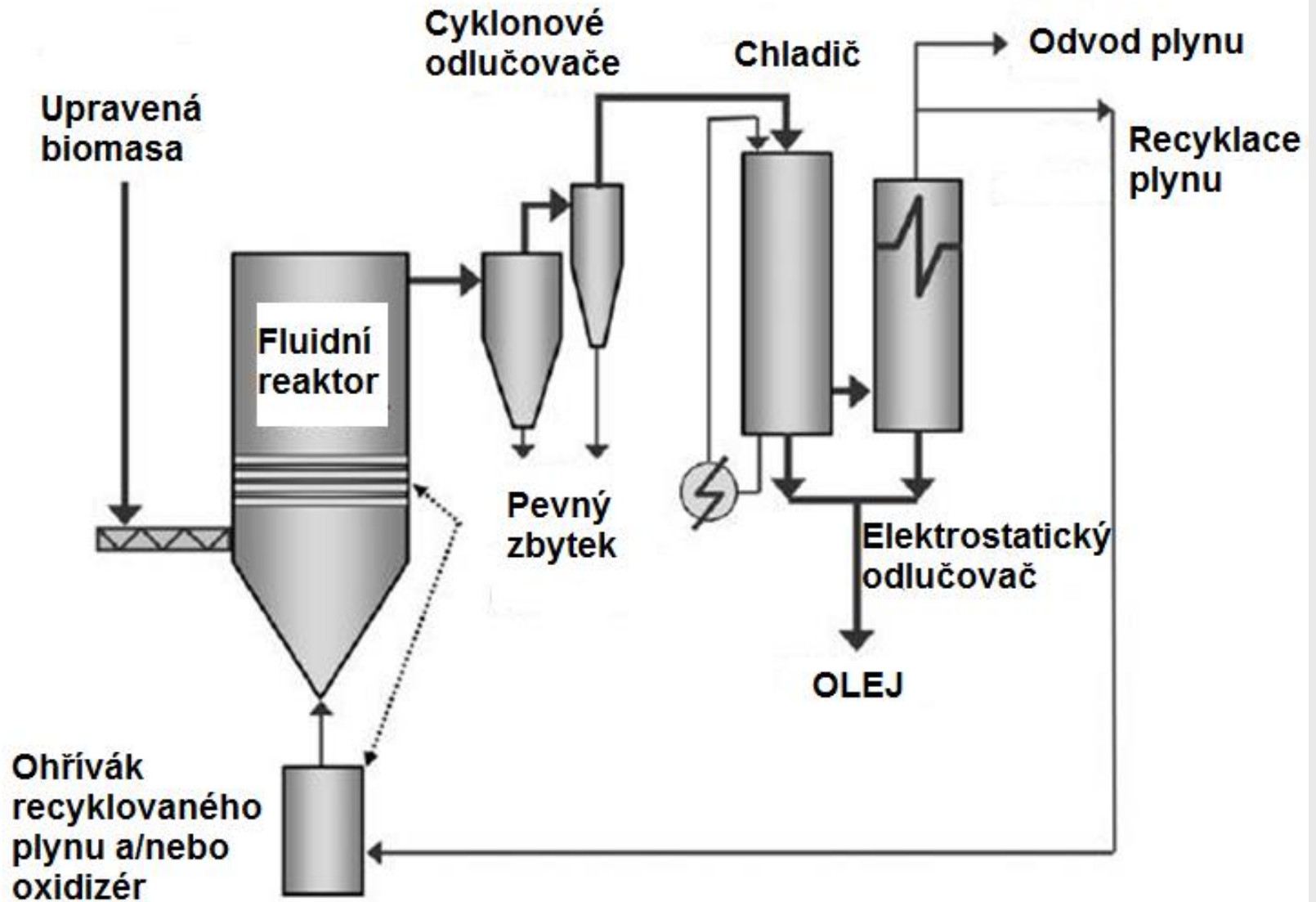
### Fluidní reaktory se stacionární (bublinkující) fluidní vrstvou (Bubbling Fluid Beds)

Nespornou výhodou těchto technologií je, že v současné době jsou po technické stránce velmi dobře zvládnuté. Konstrukce je jednoduchá po stavební i po provozní stránce. Teplota v reaktoru se dá velmi dobře regulovat a v průběhu procesu dochází k velmi výraznému přenosu tepla do částic.

Schématický náčrt uvedený níže znázorňuje typickou konfiguraci s využitím elektrostatického odlučovače určeného pro koalescenci a sběr aerosolů. Aerosoly zde tvoří ne zcela depolymerované fragmenty ligninu, jež se zde nacházejí ve formě kapaliny se značnou molekulovou hmotností. To dokazuje fakt, že při provozu se v elektrostatickém odlučovači hromadí kapalina, která poté stéká dolů po desce a vytváří olejnatý produkt.

## 2.2 Rychlá pyrolýza

Pro účel koalescence byly využity i jiné technologie (například odmlžovače), ale zkušenosti ukazují, že tyto technologie jsou méně efektivní. Fluidní zařízení mají stabilní výkonnost s vysokým výtěžkem kapalného podílu (70 – 75 %hm v sušině). Pro fluidní proces je však zapotřebí upravit biomasu tak, aby velikost jednotlivých částic byla přibližně stejná. V literatuře se uvádí, že velikost částic by se měla pohybovat v rozmezí 2 – 3 mm. Při těchto velikostech je přenos tepla mezi částicemi nejefektivnější.



*Schématický nákres fluidního reaktoru*

## 2.2 Rychlá pyrolýza

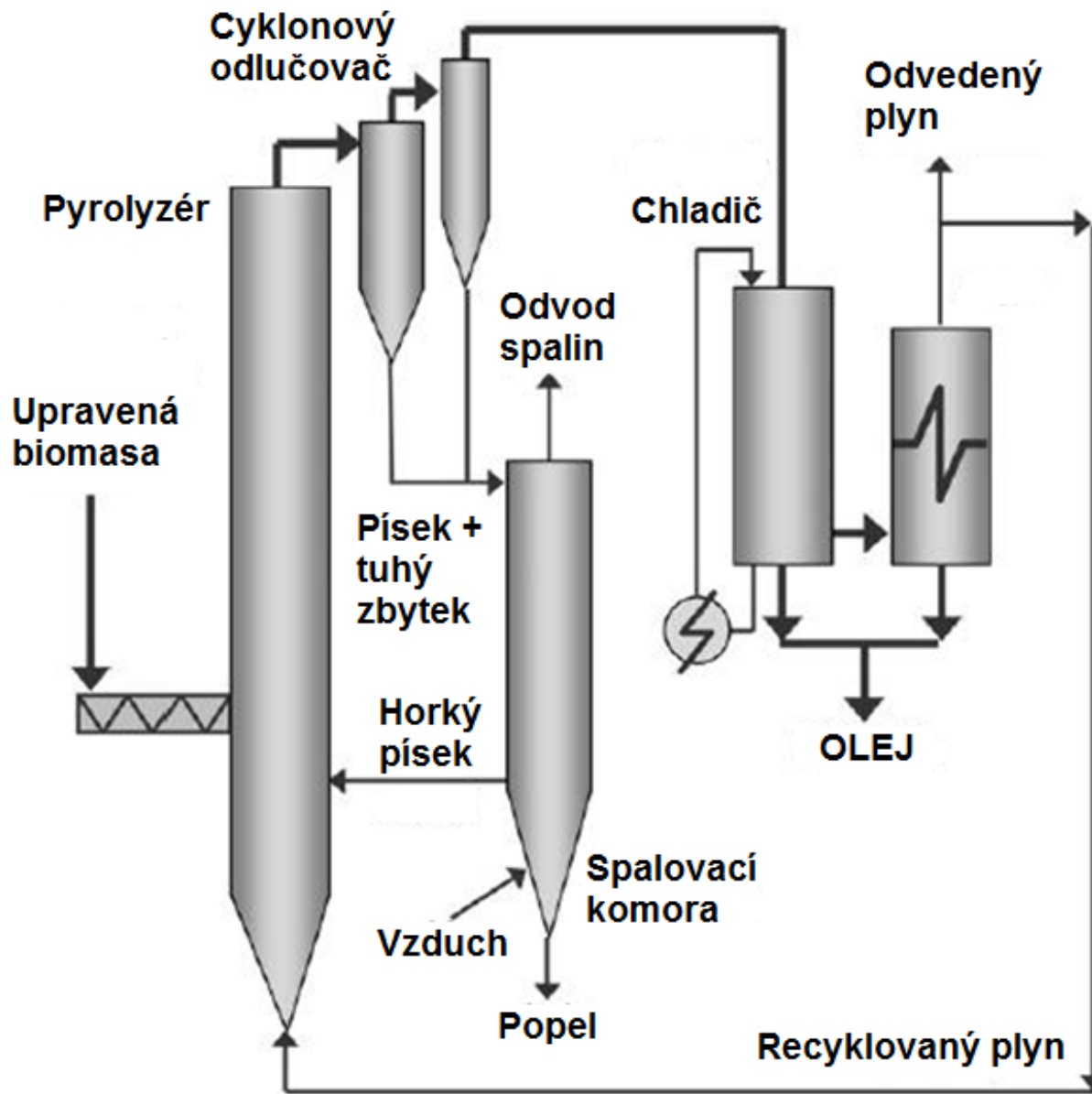
### Fluidní reaktor s cirkulující vrstvou fluidního lože

V anglickém jazyce je tato technologie nazývána Circulating Fluidized Bed (CFB). Základ této technologie je stejný jako v případě technologie předešlé. Základním rozdílem je, že materiál, ze kterého je částečně lože složeno, je v průběhu procesu recyklován a s využitím odlučovačů zpět navrácen do reaktoru.

## 2.2 Rychlá pyrolýza

Dále oproti předešlé technologii doba zdržení pevného podílu je téměř stejná jako par a plynů a struktura pevného podílu může být vlivem vyšších rychlostí plynu více narušena. Tato skutečnost může vést k vyššímu obsahu pevného podílu v pyrolytickém oleji, pakliže není odstraňování pevného podílu z oleje přímo zahrnuto v dané technologii. Typické uspořádání technologie je uvedeno na následujícím obrázku. Technologie CFB je vhodná pro vyšší průtoky.





*Technologie cirkulujícího fluidního lože*

## 2.2 Rychlá pyrolýza

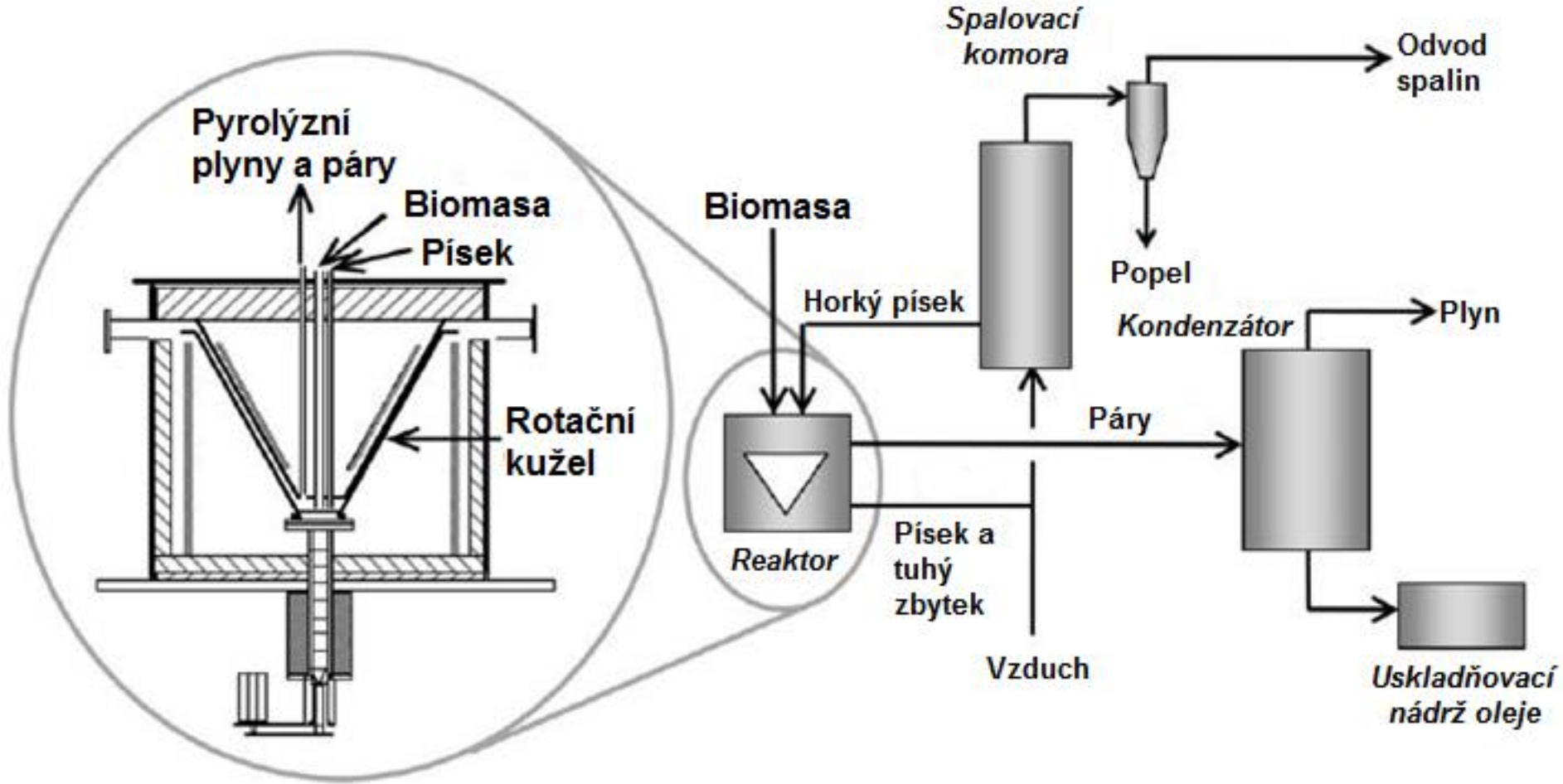
Technologie rotačního kuželového reaktoru (rotating cone):

Tato technologie byla vynalezena na univerzitě v Twente (Holandsko) a vyvinuta v BTG (Biomass Technology Group, Holandsko) v relativně nedávné době. Princip je podobný jako u fluidního reaktoru s cirkulující vrstvou. Transport materiálu uvnitř reaktoru je však zajištěn odstředivými silami. V případě reaktoru s cirkulujícím fluidním ložem tento transport zajišťuje proudící plyn. Tato technologie není příliš rozšířena. V současné době jsou v provozu jednotky o výkonnosti několik set kilogramů za hodinu.

## 2.2 Rychlá pyrolýza

Následující obrázek znázorňuje prototyp reaktoru (levá strana) a roli reaktoru v integrovaném systému rychlé pyrolýzy (pravá strana). Hlavní rysy technologie jsou následující:

- Odstředivý reaktor (s frekvencí 10 Hz) je poháněn pohybujícím se horkým pískem a biomasou, která vstupuje do reaktoru.
- Páry jsou shromažďovány a zpracovávány běžným způsobem
- Zpracovávaný pevný podíl klesá společně s pískem do fluidního lože kolem kuželového reaktoru, odkud je materiál odveden do samostatné spalovací komory s fluidním ložem
- Pevný zbytek je spalován v sekundárním spalovacím zařízení s bublajícím fluidním ložem. Horký písek se vrací zpět do pyrolyzéro
- Je zapotřebí složitější integrovaný provoz tří subsystémů
- Výtěžek kapalného podílu se pohybuje v rozmezí 60 – 70 %



*Technologie rotačního kuželového reaktoru*

## 2.2 Rychlá pyrolýza

### Ablační pyrolýza:

Technologie ablační pyrolýzy se zásadně liší od všech technologií, které se využívají pro proces rychlé pyrolýzy. Ve všech ostatních metodách je rychlost reakce omezena rychlostí přenosu tepla mezi jednotlivými částicemi. Z tohoto důvodu výše uvedené technologie vyžadují úpravu materiálu do podoby malých částic. Princip reakce v ablačním zařízení si lze představit na příkladu tajícího másla na smažící pánvi. Pokud chceme, aby máslo rychleji roztálo, máslo stlačíme k pánvi a pohybuje se s ním po pánvi.

## 2.2 Rychlá pyrolýza

V případě technologie ablační pyrolýzy je tepelná energie přenášena pomocí stěn reaktoru tak, aby mohlo dojít k „tavení“ biomasy, která je stlačena ke stěnám reaktoru. Vzhledem k tomu, že biomasa se z reaktoru pohybuje směrem ven, k postupnému odpařování roztavené vrstvy dochází podobně jako u fluidních systémů. Biomasa z reaktoru je většinou odsunuta mechanicky a na stěnách tak ulpívá zbytkový olejový film. Tento film jednak poskytuje lubrikaci dalším částicím biomasy, které vstupují do reaktoru, ale zároveň také dochází k jeho rychlému odpařování, což vede k zisku pyrolytického plynu podobně jako u ostatních typů reaktorů.

## 2.2 Rychlá pyrolýza

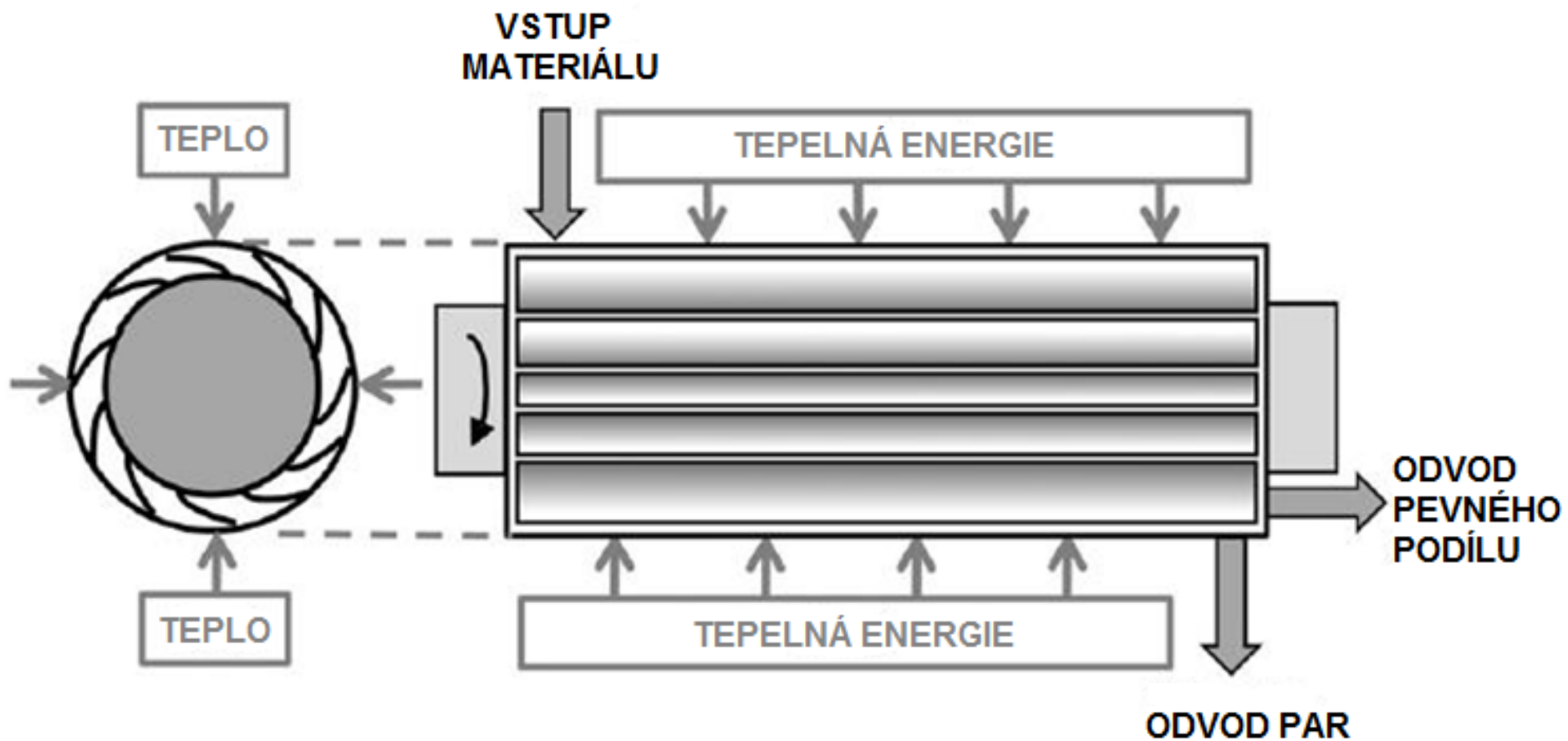
Rychlost samotné reakce je silně ovlivněna velikostí tlaku biomasy na vyhřívaný povrch, relativní rychlostí materiálu v reaktoru, velikostí teplosměnné plochy a povrchovou teplotou reaktoru. Hlavní rysy technologie ablační pyrolýzy jsou tedy následující:

- Vysoký tlak vyvíjený na biomasu, dosažený pomocí odstředivých sil nebo mechanickým způsobem
- Vysoká relativní rychlost mezi částicemi a stěnami reaktoru
- Teplota stěny reaktoru menší jak 600 °C

## 2.2 Rychlá pyrolýza

Výhodou technologie je, že pro samotný proces pyrolýzy mohou být použity teoreticky neomezeně velké částice biomasy. Pro provoz této technologie není nutné používat inertní atmosféru, z tohoto důvodu je procesní zařízení menší a reakce je také intenzivnější. Kromě toho absence fluidizačního plynu podstatně zvyšuje parciální tlak kondenzovatelných par, což vede k účinnějšímu sběru par a tedy i k menším rozměrům daného zařízení. Nevýhodou je, že proces je z hlediska řízení složitý.





*Ablační pyrolýza*

## 2.2 Rychlá pyrolýza

### Vakuová pyrolýza:

Vakuová pyrolýza, která byla vyvinuta v Kanadě na University of Laval and Pyrovac, není v pravém slova smyslu technologií rychlé pyrolýzy. Tepelný přenos mezi částicemi je totiž veskrze pomalejší než-li u reaktorů, které byly popsány výše. Nicméně doba zdržení je srovnatelná. Základní technologie byla vyvinuta na bázi MHF technologie (viz kapitola o pražení), ale dané zařízení má větší rozměry. Důvodem zvětšení bylo zavedení technologie, která využívá horizontálně pohybujícího se lože.

## 2.2 Rychlá pyrolýza

Lože je vyhříváno. Samotný proces probíhá při teplotě 450 °C a podtlaku téměř 100 kPa. Výtěžek tekutého podílu činí převážně 35 až 50 %. Proces je ale poměrně nákladný, protože dosažení tak velkého podtlaku vyžaduje použití speciálně upraveného reaktoru a příslušenství. Výhoda této technologie je, že se zde mohou zpracovávat větší částice než u většiny předcházejících technologií. Avšak podle dostupných informací není v současné době v provozu žádné zařízení tohoto typu a nejsou známy žádné aktivity výzkumných organizací či soukromých firem, které by dále tuto technologii rozvíjely.

## 2.2 Rychlá pyrolýza

### Šnekový reaktor:

Jedná se o reaktor s mechanickým pohybem. Využívá se také často pro proces pomalé pyrolýzy. Z hlediska výtěžnosti jednotlivých produktů, jsou zde oproti ostatním technologiím vyšší výnosy pevných zbytků. Detailnější popis technologie je uveden v kapitole o pražení.

## 2.2 Rychlá pyrolýza

### Mikrovlnná pyrolýza

V současné době probíhá v oblasti mikrovlnné pyrolýzy základní výzkum. Z fyzikálního hlediska je mikrovlnný ohřev diametrálně odlišný od předchozích způsobů ohřevu. K ohřevu částice totiž dochází zevnitř směrem napovrch a ne díky přenosu tepla z externího zdroje s vysokou teplotou. Mikrovlnný ohřev vyžaduje materiál s vysokou dielektrickou konstantou nebo ztrátovým činitelem. Tuto podmínku například splňuje voda.

## 2.2 Rychlá pyrolýza

V mikrovlnné pyrolýze se tedy nejdříve ohřeje voda, která poté zahřeje samotné částice za tvorby pevného zbytku (nicméně se vedou spory, zda pyrolýzní proces využívající tuto technologii může být označen za rychlou pyrolýzu). Prostředí je následně elektricky vodivé a dochází k tvorbě vířivých proudů, které zapříčiňují velmi rychlý ohřev. Z těchto důvodů je konstrukce zařízení poměrně náročná. Dalším problémem, který je potřeba zvážit je fakt, že pronikání mikrovln materiálem je omezeno velikostí částic daného materiálu. Jako vhodná velikost částic je udávána 1 – 2 cm. Konstrukce mikrovlnného reaktoru představuje zajímavou výzvu pro konstruktéry.

## 2.2 Rychlá pyrolýza

### Hydropyrolýza:

Jedná se o koncept integrace procesu pyrolýzy a hydrokrakování, kdy jsou do reaktoru přidávány atomy vodíku. Účelem tohoto konceptu je snížit obsah kyslíku v tekuté složce produktů z pyrolýzy (bio-oleje) a to v rámci jednoho procesního kroku. O této metodě se uvažovalo jako o novém způsobu výroby kapalných uhlovodíků. Tento koncept ale má některé protichůdné požadavky. Například při zvýšení tlaku během pyrolýzního procesu dochází ke zvýšení výnosů pevných zbytků a snižuje výnos kapalných složek, zároveň však vysoké tlaky jsou zapotřebí k zajištění účinné hydrogenace.

## 2.3 Pražení

Pražení je obecně další z procesů, které lze považovat za pyrolytický proces. Z energetického hlediska je zajímavý proces pražení biomasy. Tomuto procesu je v některých státech věnována zvýšená pozornost (například Holandsko, Kanada). Pražením obecně rozumíme tepelnou úpravu materiálu (například biomasy), která je prováděna v inertní atmosféře. V případě procesu pražení biomasy dochází především k odstranění vlhkosti materiálu a lehkých těkavých látek a zároveň k depolymerizaci dlouhých polysacharidových řetězců. Výsledkem je hydrofobní produkt se zvýšenou energetickou hustotou (na jednotku hmotnosti) a s vysokou melitelností. V důsledku této úpravy dochází k výrazně nižší spotřebě energie při následném zpracování praženého paliva. Pro energetické využití tohoto materiálu není nutné stavět speciální spalovací zařízení – lze jej využít již ve stávajících uhelných elektrárnách a spoluspalovat s černým nebo hnědým uhlím.



## 2.3 Pražení

Lignocelulózová biomasa obsahuje přibližně 80 % těkavých látek a 20 % fixovaného uhlíku v sušině. Během pražení při průměrné teplotě 250 °C až 350 °C a výraznému poklesu kyslíku v pražicí komoře dojde ke snížení přibližně 20 % těkavých látek. Zároveň se výrazně změní i fyzikální vlastnosti výsledného produktu. Uvádí se například, že díky pražení dojde ke změně spalného tepla z 19 MJ·kg<sup>-1</sup> u dřeva na 21 – 23 MJ·kg<sup>-1</sup> po procesu pražení.

## 2.3 Pražení

### 2.3.1 Vlastnosti biomasy vhodné pro pražení:

a) Pro proces pražení je vhodná biomasa na bázi lignocelulózy s minimálním obsahem vody a bez nežádoucích příměsí. Biomasa by měla obsahovat výrazný podíl celulózy, hemicelulózy a ligninu. Vlastnosti tohoto materiálu jsou po pražení nejvíce podobné uhlí, které se spaluje v již existujících zařízeních. Ostatní materiály jako jsou například masokostní moučka, zbytky živočišných tkání mohou být po rozemletí spalovány přímo, bez pražení, jelikož pražením se jejich kalorická hodnota příliš nemění.

## 2.3 Pražení

*b)* Chemické složení biomasy je také velmi důležitým faktorem. Důvodem je, že při relativně nízké teplotě pražení mohou v biomase zůstat látky, které mohou následně komplikovat provoz spalovacích zařízení. Jedná se například o alkalické kovy, chloridy, síru nebo těžké kovy. Při spalování je tedy preferována biomasa, která neobsahuje tyto látky vůbec a nebo v malé míře.

## 2.3 Pražení

c) Vedle chemického složení mají zásadní vliv na průběh pražení fyzikální vlastnosti materiálu. Například velmi důležitou veličinou je sypná hmotnost materiálu. V případě nízké sypné hmotnosti (menší jak  $100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) může při procesu pražení docházet k unášení malých a lehkých částic s proudem tekavých látek, které jsou uvolňovány z reaktoru, čímž je proces pražení narušen. Dalšími negativními jevy mohou být problémy s ucpáváním pneumatické dopravy nebo šroubových dopravníků.

## 2.3 Pražení

d) Zásadní vliv má také podíl vody v materiálu. Biomasa s vysokým podílem vody (jako například biologické kaly nebo chlívská mrva) nejsou příliš vhodné pro proces pražení. Důvodem je, že musí být nejdříve tyto materiály před procesem pražení dehydrovány z přibližně 75% podílu vlhkosti na 15 až 40% podíl vlhkosti. Sušení je obecně velmi energeticky náročné a vzniká také nutnost instalace dalších přídatných zařízení (ať už mechanických či termických) na sušení materiálu, což technologii celkově prodražuje.

## 2.3 Pražení

### 2.3.2 Výhody produktů pražení:

Výsledkem pražení je vysoce kvalitní palivo, jehož vlastnosti jsou velmi blízké uhlí. Zvýšení výhřevnosti oproti biomase je způsobeno odstraněním vlhkosti a některých organických sloučenin z původního materiálu. Zásadní rozdíl mezi uhlím a praženou biomasou je v obsahu těkavých látek. Cílem procesu pražení je udržet těkavé látky (a tím i kalorickou hodnotu) v co největší míře v pražené biomase. Kdežto v uhlí se vlivem karbonizace podíl těkavých látek zásadně snížil.

## 2.3 Pražení

- Produkty pražení mají následující výhody:
  - Jedná se o alternativní zdroj energie
  - Možnost peletizace
  - Snadná melitelnost
  - Velká výhřevnost
  - Nízký podíl popelovin

## 2.3 Pražení

Technologie využívané pro pražení biomasy:

- Válcové pece
- Šnekový reaktor
- Multiple Hearth Furnace (MHF)
- TORBED technologie
- Mikrovlnný reaktor
- Kompaktní pohyblivé lože
- Sušicí pás
- Stabilní lože



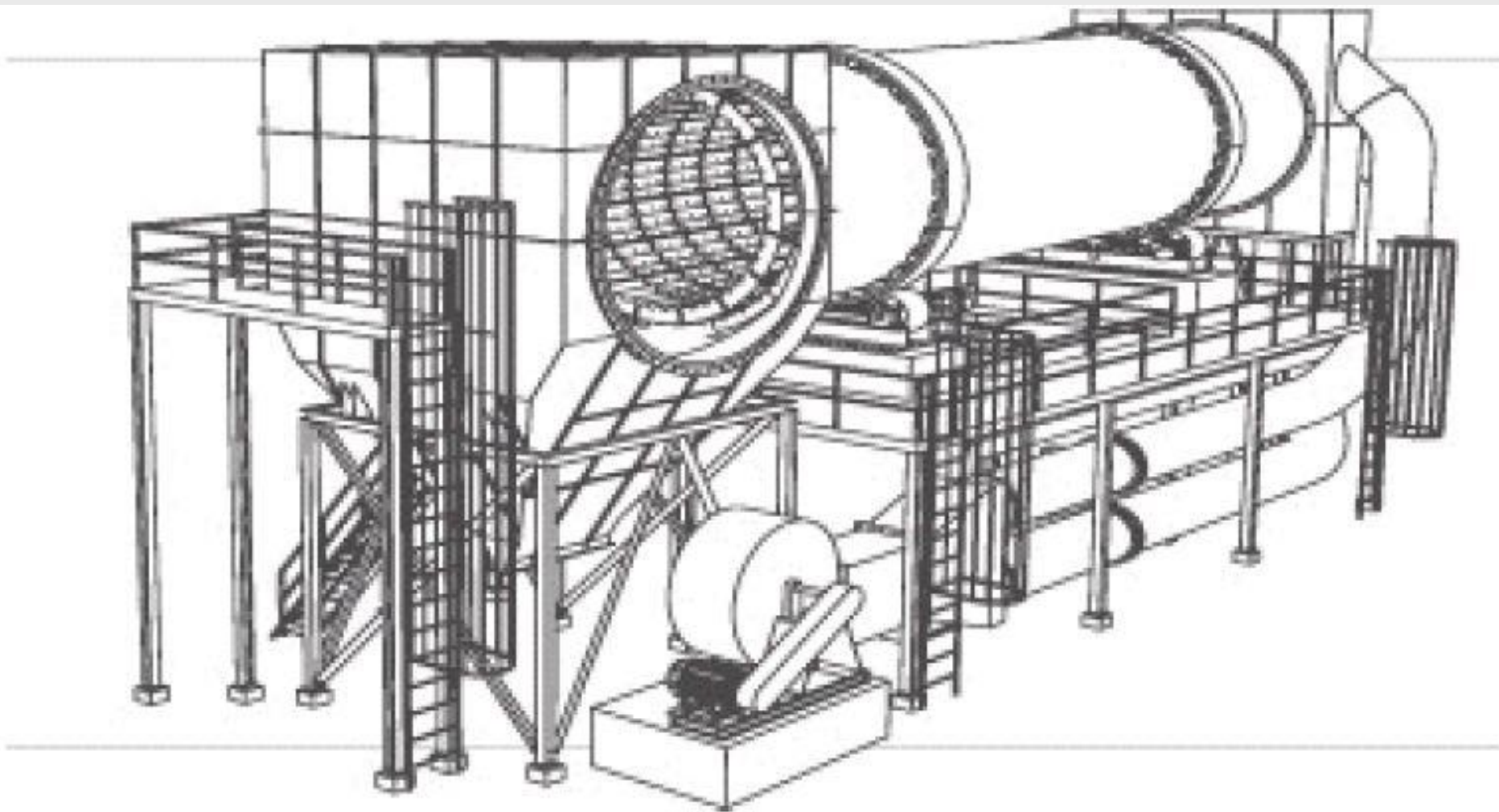
## 2.3 Pražení

### Válcové pece:

Jedná se o zařízení pro kontinuální provoz. Je to technologie, která je ověřená a využívá se pro mnoho druhů aplikací. Mezi tyto aplikace se řadí spalování nebezpečných odpadů, cementářské pece apod. Vytápění stěny reaktoru je zajištěno buď přímo pomocí syté páry ohřívané spalinami, anebo nepřímo například pomocí plynového nebo elektrického ohřevu.

Pražící proces může být řízen změnou teploty pražení, velikostí otáček válcové pece a úhlem naklonění válce.

Otáčení válce způsobuje, že částice v loži se rovnoměrně promíchávají a dochází tak k intenzivní výměně tepla. Na druhou stranu vlivem tření částic o stěnu bubnu vznikají jemné částice a jejich počet se postupně v dané vsázce zvyšuje.

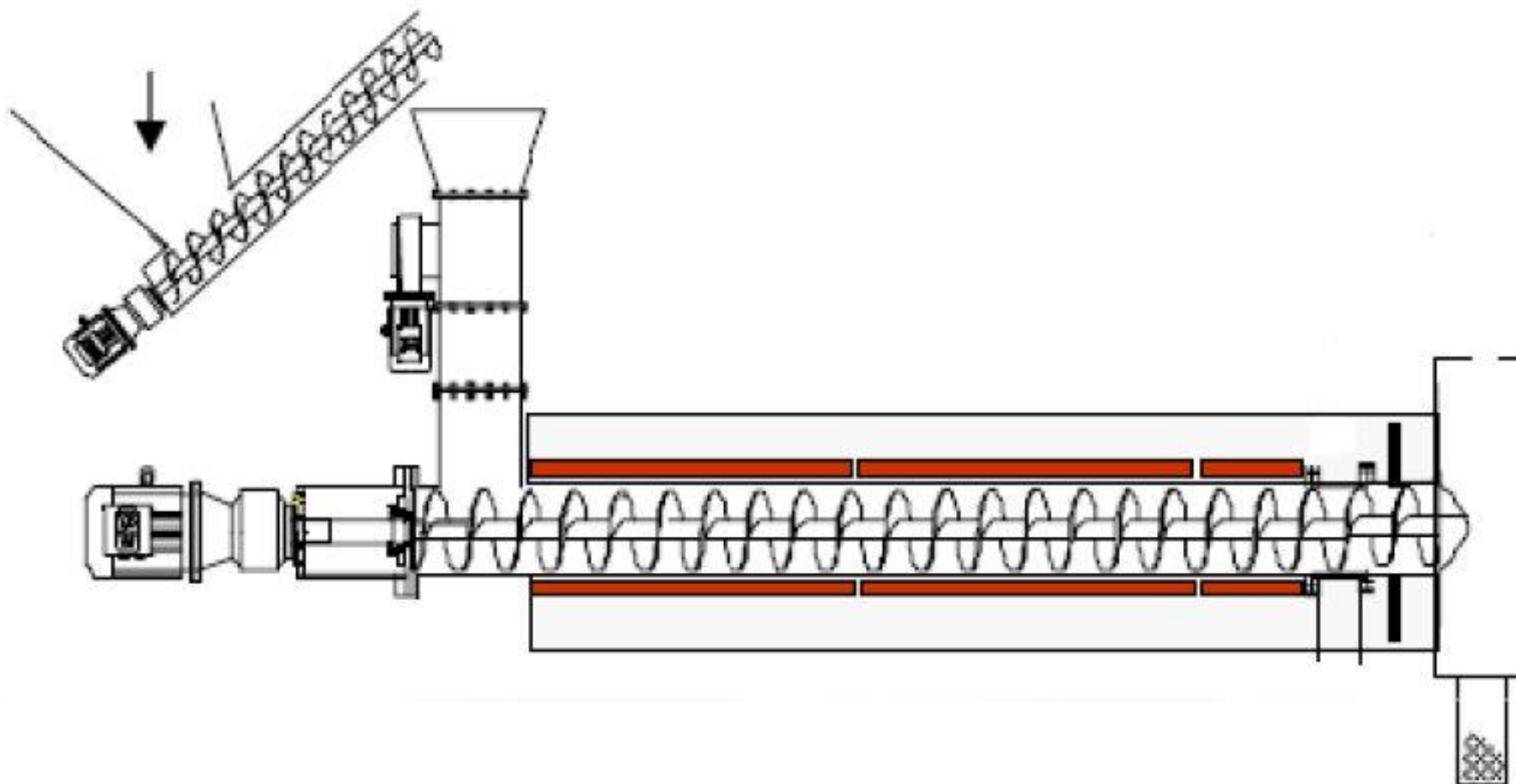


*Válcová pec*

## 2.3 Pražení

### Šnekový reaktor:

Jedná se o technologii pro kontinuální provoz. Skládá se z jednoho či více šnekových šroubů. Je to osvědčená technologie, která může být využita jak v horizontální tak i vertikální poloze. Šnekový reaktor se nejčastěji ohřívá nepřímo, pomocí otopné kapaliny, která je vedena uvnitř šroubu nebo v obalu reaktoru. Nevýhodou nepřímo vytápěných šroubových reaktorů je tvorba spálenin na horkých zónách. Doba zdržení materiálu v reaktoru závisí na délce reaktoru a rychlosti otáčení šroubu. Šnekový reaktor je ve srovnání s jinými technologiemi finančně méně náročný. Velikost šnekového reaktoru je však limitována. Důvodem je výrazné snížení poměru plochy povrchu šroubu k objemu vsázky v případě rozměrnějších reaktorů. Na druhou stranu však konstrukce reaktorů větších rozměrů umožňuje intenzivnější promíchávání a tím také lepším přenosu tepla v objemu vsázky. Účinnost zařízení pro větší objemy je tak vyšší.



*Nebozezový typ šnekového reaktoru*

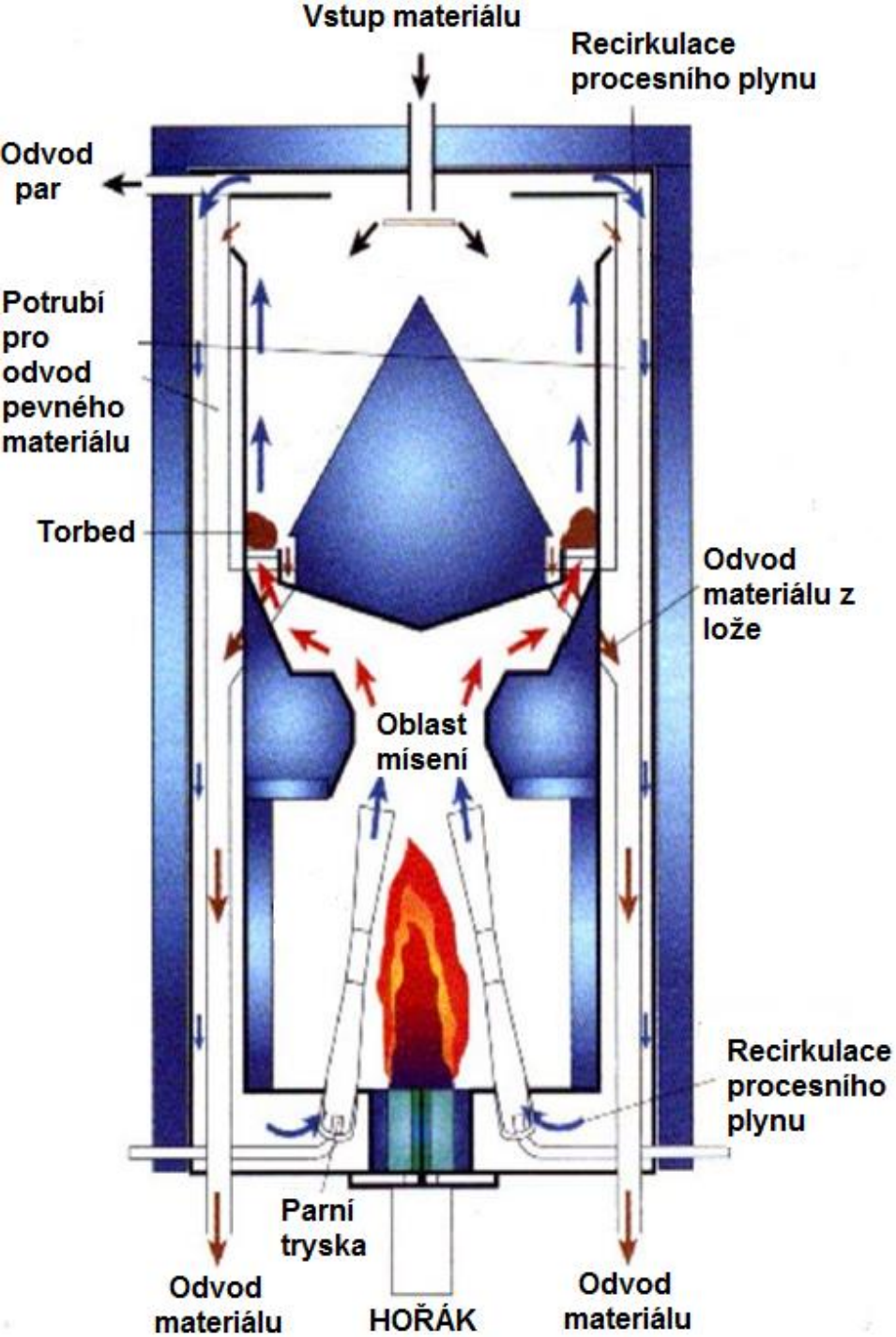
## 2.3 Pražení

### Torbed technologie:

Jedná se o osvědčenou technologii, která se využívá pro různé účely včetně spalování materiálu. Pro účely pražení je současné době ve světě v provozu několik těchto zařízení. Tyto zařízení mají však velmi malou výkonnost (přibližně 2 kg za hodinu). V nedávné době však bylo uvedeno do provozu zařízení, jehož výkonnost již odpovídá průmyslovému měřítku.

## 2.3 Pražení

V této technologii je ze spodní části vháněna teplotně vysoká látka vysokou rychlostí ( $50 - 80 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Částice jsou dávkovány z vrchní části reaktoru a vzhledem k vysoké rychlosti vháněného vzduchu jsou částice biomasy unášeny jak v horizontálním, tak i vertikálním směru. Dochází ke vzniku toroidních vírů a k intenzivnímu přenosu tepla, kdy se částice velmi rychle zahřívají. Intenzivní přenos tepla umožňuje přenos tepla s velmi krátkou dobou zdržení (přibližně 80 sekund). Tato krátká doba zdržení má za následek, že rozměry reaktoru mohou být relativně malé. Proces je relativně dobře říditelný a teplota vháněného vzduchu je až  $380 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nevýhodou této technologie je, že je velmi citlivá na přípravu vstupního materiálu, tj. na velikost částic, které vstupují do procesu.



*Torbed technologie*



## 2.3 Pražení

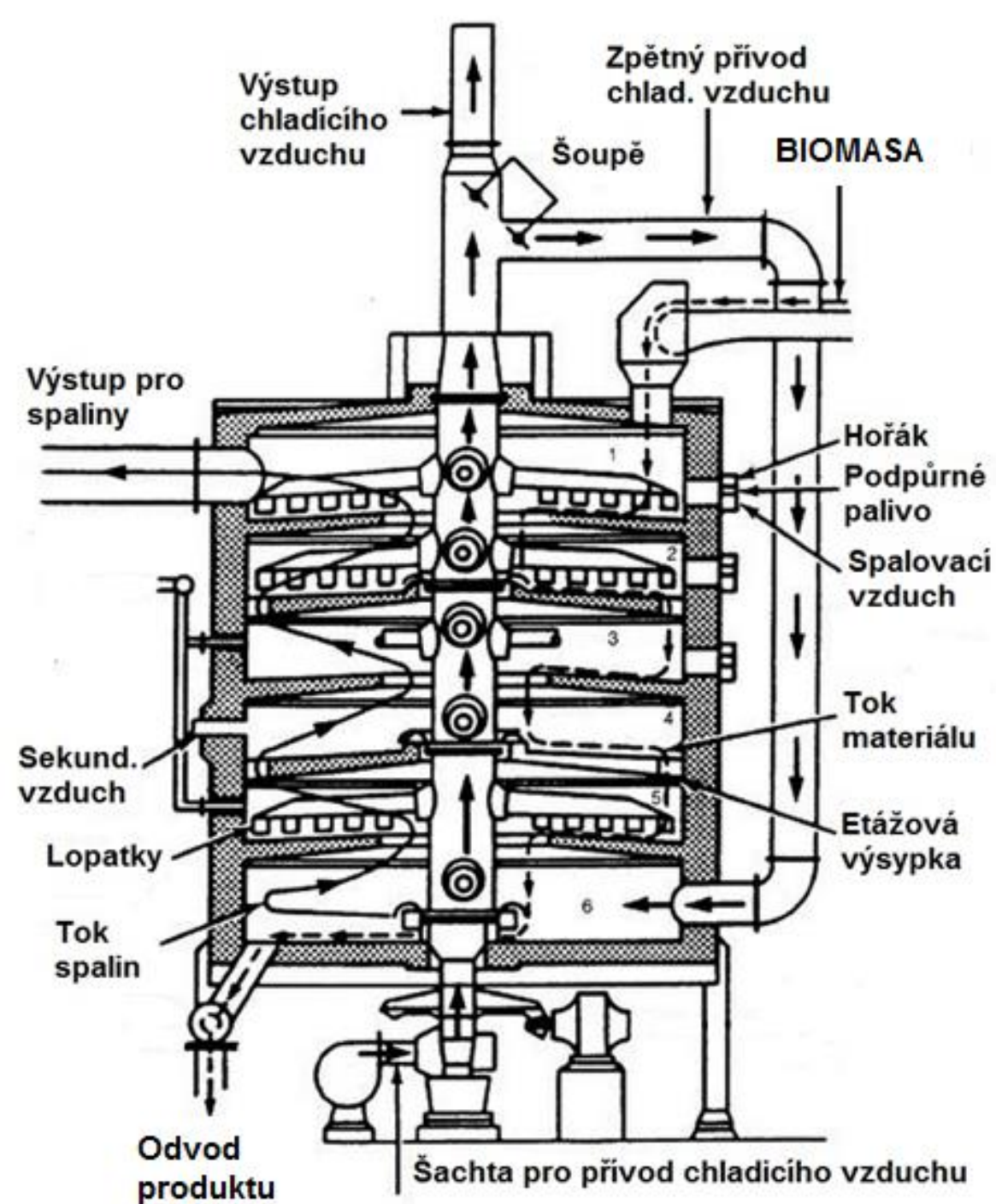
### MHF technologie

Tato technologie, nazývána též etážová pec, je kontinuální reaktor dělený do několika pater. Technologie se využívá i pro jiné aplikace, jako je například spalování nebezpečných odpadů, především kalů. V každé vrstvě (patře) probíhá jiná fáze pražení. Teplota se postupně zvyšuje z 220 °C na 300 °C. Biomasa určená pro pražení je vtlačena do reaktoru pomocí dopravníku (pásového, šnekového). Materiál poté padá na první patro reaktoru, kde díky rotačnímu pohybu lopatek postupně propadne otvorem do dalšího patra, kde se proces opakuje. Vrstvy materiálu jsou ohřívány pomocí hořáků případně vstřikováním horké páry.



## 2.3 Pražení

V hořácích mohou být spalovány buď zbytkové produkty z pražení a nebo také zemní plyn. V případě použití hořáků na zemní plyn dochází ke zvýšení vlhkosti materiálu, což nutně nemusí být negativní jev, protože zvýšená vlhkost výstupního materiálu má kladný vliv na proces peletizování (pelety mají delší trvanlivost). Tato technologie může zpracovávat i širokou škálu velikostí částic biomasy, a to od pilin až po velké kusy štěpky. Tato technologie se využívá často i v oblasti výzkumu, protože umožňuje sledovat proces pražení v jednotlivých fázích. Průměrná doba zpracování produktu je přibližně 30 minut.



*MHF technologie*

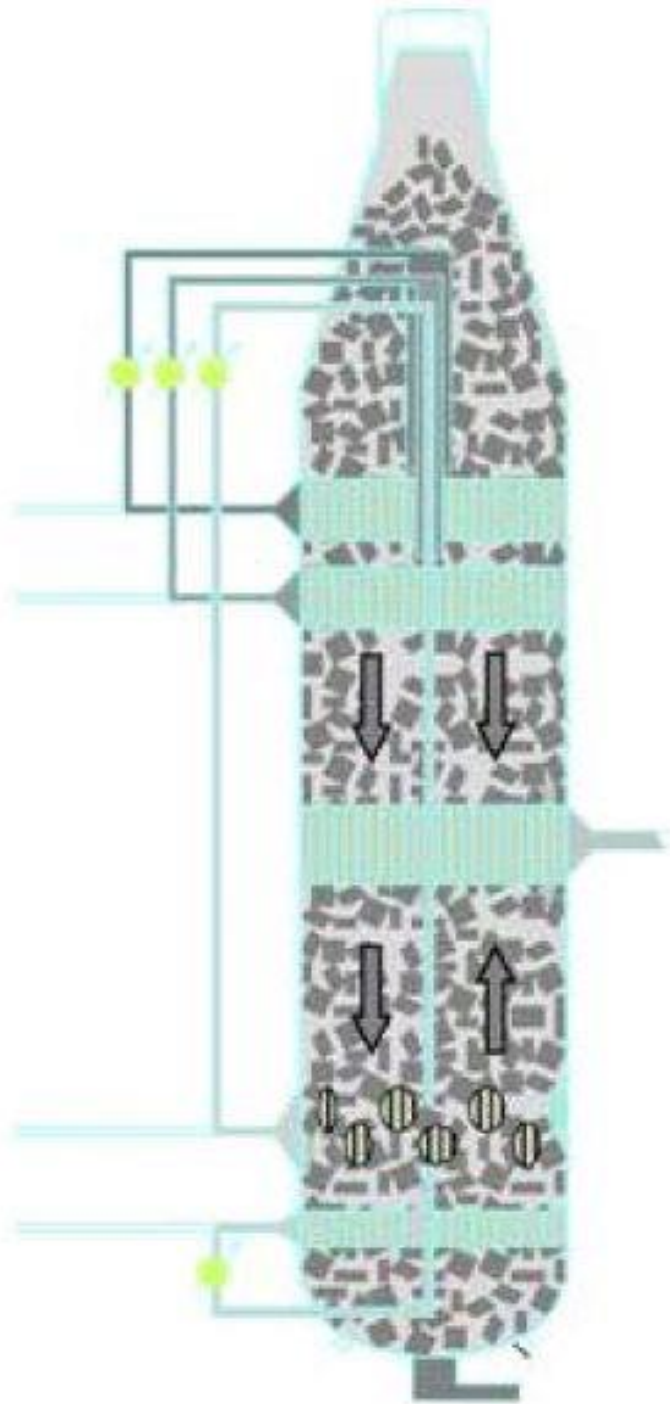
## 2.3 Pražení

### Technologie pohyblivého kompaktního lože:

Jedná se o kontinuální zařízení, kdy materiál je dávkován z vrchní části reaktoru. V reaktoru se tento materiál pohybuje v důsledku proudění teplotnosné látky, která proudí ze spodní části reaktoru směrem nahoru. Pražený materiál je odváděn ze spodní části reaktoru, kde je taky ochlazován. Doba zdržení je velmi podobná jako u ostatních technologií, a to přibližně 30 – 40 minut při provozní teplotě 300 °C. Vzhledem k tomu, že tato technologie nedisponuje mechanickým promícháváním pražených částic biomasy může dojít k tomu, že teplotnosná látka je materiálem usměrněna tak, že dojde k jejímu nerovnoměrnému prohřátí a tím i ke zhoršené kvalitě výstupního produktu. Tento efekt však nebyl zaznamenán u technologií s výkonností 100 kg za hodinu a menší.

## 2.3 Pražení

Stupeň plnění reaktoru je oproti jiným technologiím (například Torbed) relativně vysoký. Celkový objem reaktoru je totiž zcela využit pro samotný proces. Tlaková ztráta nad samotným ložem je poměrně vysoká, zvláště u částic o velikosti 5 mm a menší. Tomu může být zabráněno například proséváním materiálu. Nicméně tvorbě malých částic během procesu pražení zabráněno být nemůže a to zejména ve spodní části technologie, kde je tlak nejvyšší.



*Technologie pohyblivého  
kompaktního lože*

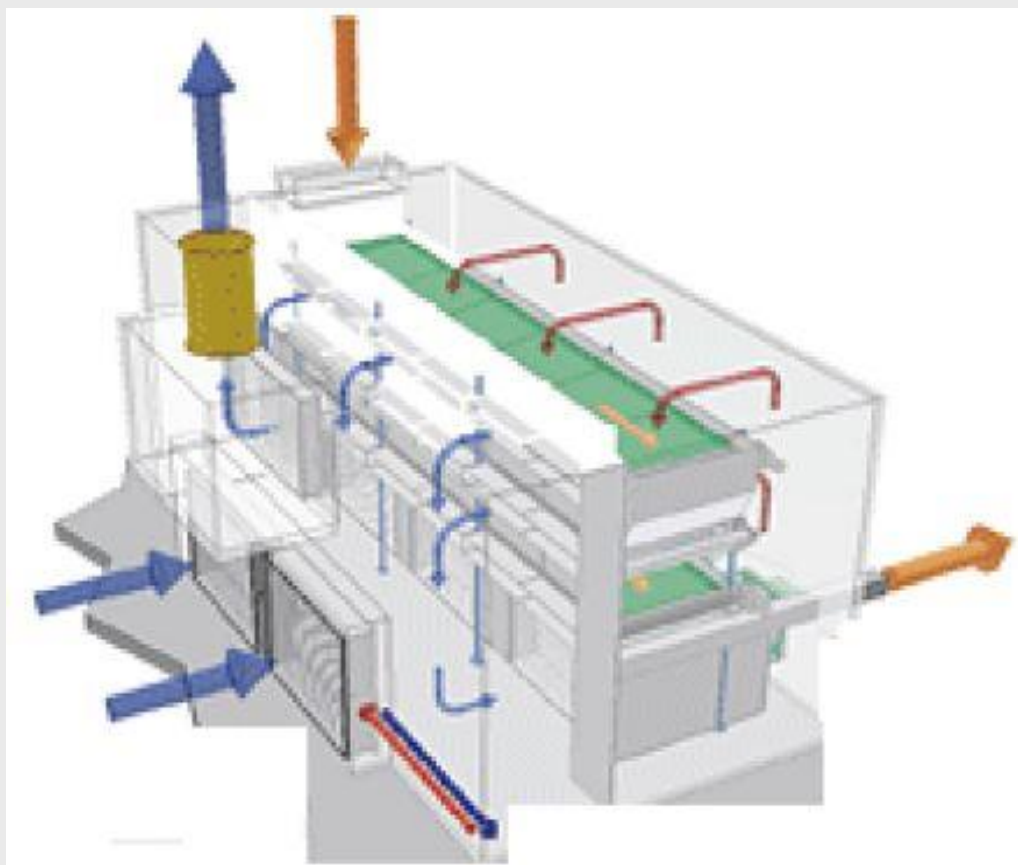
## 2.3 Pražení

### Sušicí pás

Jedná se o osvědčenou technologii, která je využívána převážně k sušení různorodých materiálů včetně biomasy. Materiál je dopravován pomocí nekonečného porézního pásu a je zároveň ohříván pomocí horkých plynů. V zařízení jsou pásy umístěny obvykle nad sebou. Částice během procesu padají z jednoho pásu na druhý, čímž dochází k postupnému promíchání a homogenizaci procesu. Řízením rychlosti pásu lze ovládat dobu zdržení materiálu v zařízení. Nevýhodou zařízení je, že může dojít k ucpání porézního nekonečného pásu malými částicemi, případně dehty.

## 2.3 Pražení

Další nevýhodou je relativně nízká propustnost zařízení, kde nevhodným materiálem pro pražení je biomasa s velmi nízkou sypanou hmotností. Také možnost regulace teploty je omezená, protože může být řízena pouze teplotou plynu vstupujícího do zařízení, případně regulací rychlosti pásu. Investice do tohoto zařízení jsou relativně nízké, na druhou stranu prostorové nároky jsou vysoké.



*Sušící pás*



## 2.3 Pražení

*Mikrovlnný reaktor:*

Jednou z alternativních možností pro pražení biomasy je využití mikrovln pro ohřev materiálu. Klíčovou nevýhodou jsou velké energetické nároky, které negativně ovlivňují účinnost zařízení a také provozní náklady.

## 2.4 Aplikace produktů pražení biomasy

Praženou biomasu lze využít v mnoha aplikacích. Nejčastější využití je však spoluspalování s hnědým či černým uhlím v uhelných elektrárnách vybavených práškovým kotlem či v cementářských provozech. Alternativním využitím může být například i spalování v malém rozsahu v domácích topeništích nebo zplyňování. Zde však nutně vyvstávají otázky efektivity provozu.

| <b>Segment trhu</b>           | <b>Konverzní proces</b>               | <b>Technologie</b>                           | <b>Požadavky předúpravy</b>               | <b>Tržní potenciál</b> |
|-------------------------------|---------------------------------------|--|---|------------------------|
| Výroba energie                | Spoluspalování                        | Spalovací zařízení určené pro spalování uhlí | Vysoké                                    | Vysoký                 |
|                               | Zplyňování                            | Tlakové hořákové zplyňování                  | Velmi vysoké s ohledem na velikost částic | Limitovaný             |
|                               | Samostatné spalování (zdroje >20 MWe) | CFB spalovací zařízení                       | Střední                                   | Malý                   |
| Vytápění průmyslových provozů | Spalování                             | Vysoké pece                                  | Střední                                   | Vysoký                 |
| Vytápění domácností           | Spalování                             | Domácí kotle                                 | Vysoké                                    | Vysoký                 |

*Potenciální využití pražené biomasy*

### 3. Pyrolýza tuhých komunálních odpadů

Komunální odpady jsou různorodou směsí materiálů, jejichž složení je závislé na mnoha faktorech. Mezi nejdůležitější faktory patří především typ zástavby, kde ke svozu odpadu dochází a také sezóna, tj. v jakém období (měsíci) je komunální odpad svážen. Tuhý komunální odpad se skládá převážně z:

- Biologicky rozložitelného komunálního odpadu (40 – 65 %hmot),
- plastů (12 – 20 %hmot),
- inertních odpadů (1 – 5 %hmot),
- kovů (1 – 5 %hmot),
- skla (3 – 7 %hmot),
- nebezpečného odpadu (0,2 – 1 %hmot).

### 3. Pyrolýza tuhých komunálních odpadů

Mezi biologicky rozložitelné komunální odpady se řadí dřevo, kompostovatelný odpad, textil, papír apod. Mezi inertní materiál, který se nejčastěji vyskytuje v komunálním odpadu, řadíme zbytky keramiky, porcelánu apod. Nebezpečný odpad je zastoupen bateriemi či nádobami ze zbytky ropných produktů, detergentů či jiných chemikálií.

### 3. Pyrolýza tuhých komunálních odpadů

Nejdůležitějšími surovinami pro pyrolytický proces jsou BRKO a následně plastové odpady. Další složky komunálního odpadu se reakce neúčastní nebo jen ve velmi omezené míře. Plasty jsou druhým nejčastěji se vyskytujícím materiálem v komunálním odpadu. Nicméně se opět nejedná o jednodruhový materiál, ale o směs různých druhů plastů, jejichž prvkové složení je značně variabilní. To také dokazuje následující tabulka, kde je uvedeno prvkové složení nejčastěji se vyskytujících plastů. Pro porovnání lze uvést například vysokohustotní polyethylen (HDPE) a polyvinylchlorid (PVC), kde se obsah uhlíku v plastu liší až dvojnásobně. U obsahu chlóru je tento rozdíl ještě markantnější, kdy HDPE neobsahuje téměř žádný chlor a PVC až 53 %.

| <b>Druh plastu</b> | <b>Prvkové složení [%]</b> |          |          |          |          |           |                   |
|--------------------|----------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|-------------------|
|                    | <b>C</b>                   | <b>H</b> | <b>O</b> | <b>S</b> | <b>N</b> | <b>Cl</b> | <b>Popeloviny</b> |
| LDPE               | 67,2                       | 9,70     | 15,8     | 0,07     | 0,46     | -         | 6,64              |
| HDPE               | 84,38                      | 14,14    | -        | 0,03     | 0,06     | -         | 1,19              |
| PS                 | 86,91                      | 8,42     | 3,96     | 0,02     | 0,21     | -         | 0,45              |
| PET                | 62,5                       | 4,14     | 33,11    | -        | -        | -         | 0,5               |
| PU                 | 63,14                      | 6,25     | 17,61    | 0,02     | 5,98     | 2,42      | 4,38              |
| PVC                | 41,55                      | 4,81     | -        | 0,02     | 0,09     | 52,95     | -                 |

*Základní prvkové složení vybraných plastů*

### 3. Pyrolýza tuhých komunálních odpadů

Komunální odpad je materiálem (surovinou) s velmi proměnlivým složením a fyzikálními vlastnostmi. Avšak vzhledem k vysoké produkci komunálního odpadu (v roce 2012 se například České republice vyprodukovalo 3,2 milionu tun komunálního odpadu), je tento materiál natolik zajímavý, že se jeho zpracováním pomocí pyrolýzy zabývá mnoho vědeckých institucí a strojírenských firem. Za účelem energetického využití komunálního odpadu bylo vyvinuto několik technologií využívající proces pyrolýzy. Jedná se o následující technologie:

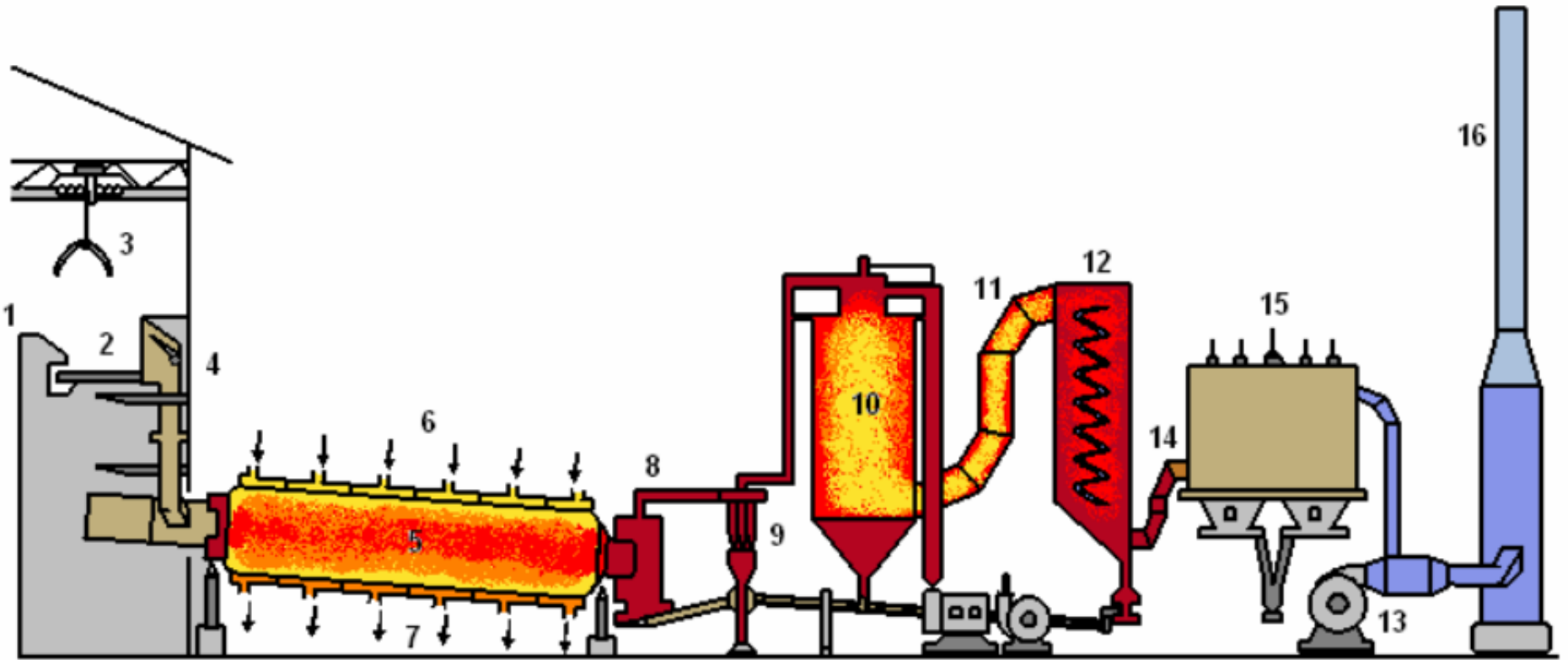
- proces Babcock
- systém RCP
- Technologie S-B-V



# 3. Pyrolýza tuhých komunálních odpadů

## Proces Babcock

System byl navržen pro zpracování směsného odpadu typu TKO, čistírenských kalů apod. Proces Babcock je schématicky znázorněn na následujícím obrázku. Do současnosti byly vybudovány 3 provozní jednotky a jedna zkušební. Technologický proces je kombinací pyrolýzy a řízeného spalování neupravovaného surového plynu. Pyrolýza probíhá v nepřímo otápeném válci při teplotách 500 – 600°C. Plyn z pyrolýzní pece je v cyklonech zbaven většinového podílu tuhých částic a vstupuje do spalovací komory, kde shoří za teplot okolo 1200 °C. Vznikajících spalin je využíváno dvojím způsobem. Především slouží k vlastnímu vytápění válcové pyrolýzní pece, které probíhá nepřímým způsobem. Zbytková entalpie spalin je pak využívána v kotli na odpadní teplo. Za tímto kotlem je zařazen tkaninový filtr na finální jemné odprášení. Plyny jsou čištěny suchou cestou za pomoci vápna, které je přidáváno jednak do samotného vstupujícího odpadu a dále vháněno do proudu spalin před tkaninovým filtrem.



*Schéma pyrolýzní jednotky Babcock*

### 3. Pyrolýza tuhých komunálních odpadů

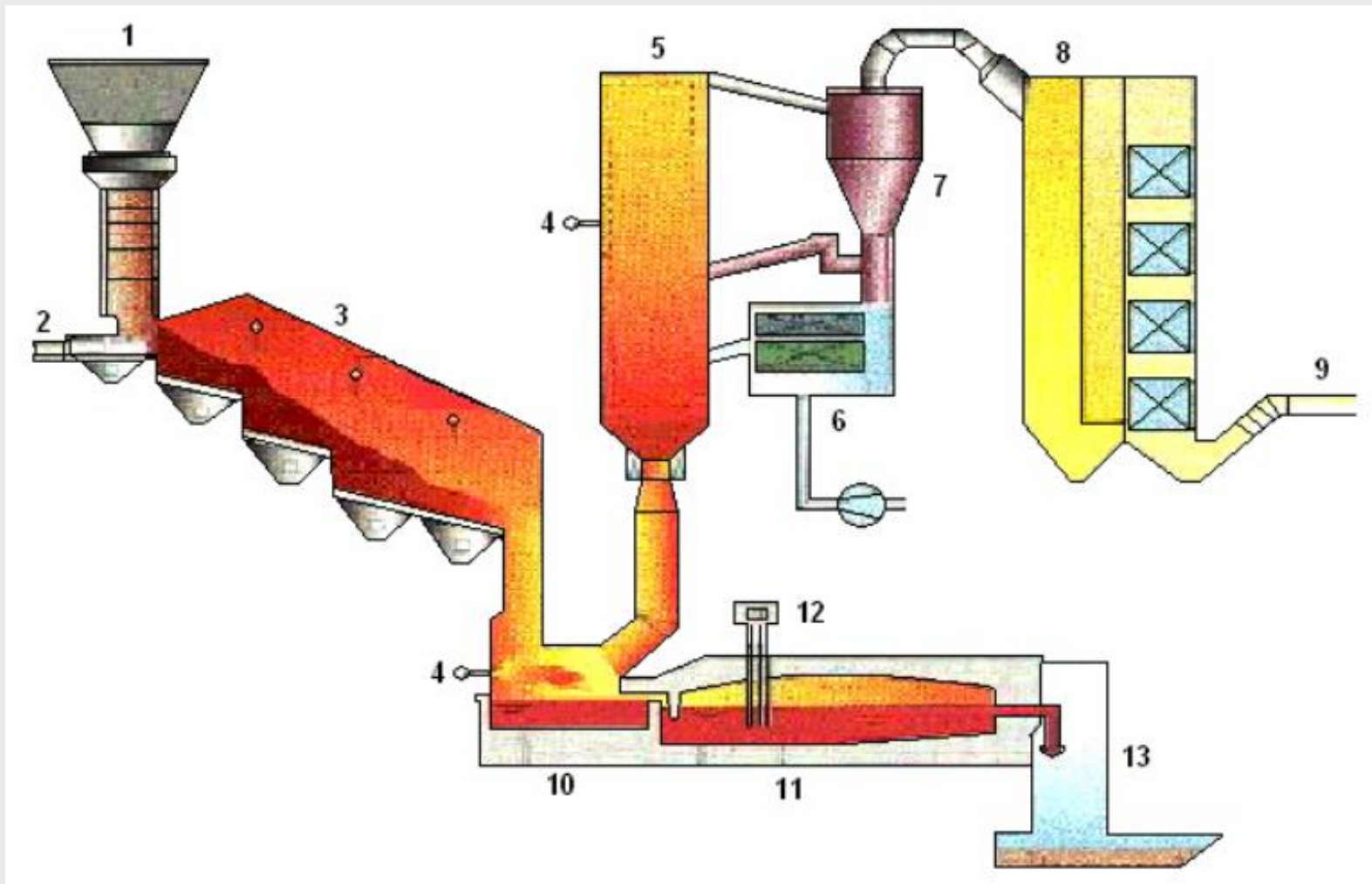
#### System RCP

System byl navržen pro zpracovávání TKO. Schéma zařízení je uvedeno na následujícím obrázku. Jednotka o tepelném výkonu 17,5 MW s hmotnostním tokem odpadu 6 tun za hodinu je v provozu od roku 1997 v Bremerhavenu (Německo).

Základem zařízení je vnitřně vyhřívána pyrolýzní komora, v níž probíhá pyrolýza odpadu. Doba zdržení odpadu v komoře je regulována v závislosti na složení odpadu roštem typu Von Roll. Bezprostředně za pyrolýzním blokem je zařazena tavicí pec, kde za teplot přes 1400 °C probíhá současné spalování plynu a tavení strusky. Struska je následně zušlechťována technologií HSR (Hochtemperatur-Schmelz-Redox) a upravována v granulační lázni na parametry umožňující její použití jako přísady do portlandských cementů.

### 3. Pyrolýza tuhých komunálních odpadů

Horké spaliny z tavicí pece vstupují do fluidní dopalovací komory s cirkulující vrstvou, kde jsou zároveň chlazeny pomocí písku na teplotu nižší než 1000 °C. Za fluidní komorou je zařazen cyklonový odlučovač úletu. Zbytkové teplo spalin je využíváno prostřednictvím kotle na odpadní teplo. Snaha o minimalizaci objemu spalin k čištění vedla k náhradě spalovacího vzduchu ve všech stupních čistým kyslíkem. Spaliny jsou denitrifikovány selektivní nekatalytickou redukcí. Odsíření je prováděno suchou vápencovou metodou a těžké kovy jsou odlučovány v kyselých pračkách. Díky přítomnosti vysokoteplotní tavicí pece štěpící cyklické uhlovodíky není výrobcem předpokládán vznik PCDD a PCDF.

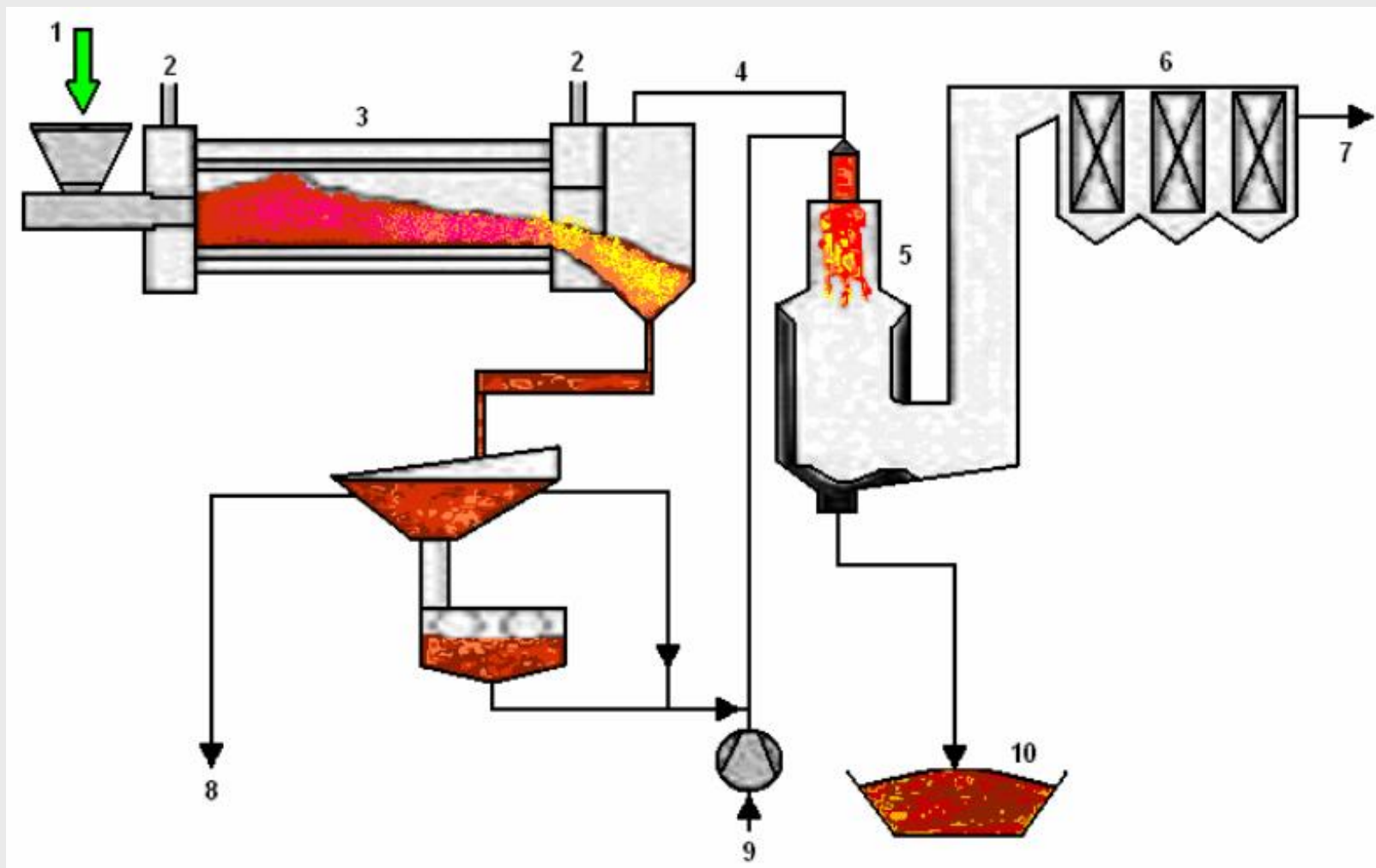


*Schéma jednotky RCP*

### 3. Pyrolýza tuhých komunálních odpadů

#### Technologie S-B-V firmy Siemens-KWU

Na následujícím obrázku je zobrazeno schéma základní části zařízení S-B-V (Schwel-Brenn-Verfahren) v podobě, v jaké bylo realizováno roku 1988 v pilotní jednotce v Ulm-Wiblingenu a poté v provozním měřítku ve Fürthu. Výkonnost provozního zařízení je deklarována na 100 000 tun za rok drceného odpadu a čistírenských kalů. Směsný odpad je spolu s kalem z ČOV kontinuálně přiváděn do rotační pyrolýzní komory, kde je po dobu přibližně 1 hodiny zahříván na teplotu 450 °C. Z tuhého zbytku je poté na sítěch oddělena hrubá frakce tvořená převážně sklem, kamením a kovy. Takto vyčištěný karbonizovaný zbytek je spolu s pyrolýzním plynem veden do spalovacího prostoru, kde probíhá dokonalé spalování při teplotách 1200 – 1300 °C. Vznikající struska je chlazena ve vodní granulační lázni a poté může být používána ve stavebnictví nebo deponována na skládkách. Spaliny se dále po odprášení odsiřují, denitrifikují a adsorpčně zbavují PCDD/PCDF. Firma Siemens uvádí, že z 1 tuny TKO lze takto získat 1470 kWh užitečného tepla.



*Schéma jednotky S-B-V*

### 3. Pyrolýza pneumatik

Uvádí se, že v roce 2009 bylo vyprodukováno v Evropské unii více jak 3 miliony tun opotřebených pneumatik. Jedná se o nezanedbatelné množství a vzniká tedy logicky potřeba hledat způsoby, jak s tímto odpadním materiálem nakládat.

V současné době značná část tohoto materiálu končí na skládce (v tom horším případě) nebo v tom lepším případě je energeticky využívána převážně v rotačních pecích. Rotační pece tvoří základní technologický prvek v cementárnách. Je známo, že se ke vstupním surovinám přidávají energeticky bohaté odpady, které přispívají ke snížení měrné spotřeby paliva a vlivem redukčního prostředí se snižují emise oxidů dusíku.



### 3. Pyrolýza pneumatik

Jelikož pneumatiky mají srovnatelnou výhřevnost ( $25 - 32 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) s černým uhlím, je jejich využití v této podobě zcela racionální. Zatím neekonomičtější cestou využití odpadní pryže je její energetické zhodnocení ve formě přídavného paliva v cementárnách. Cementárny jsou v současné době schopny spalovat celé ojeté pneumatiky, bez předběžné úpravy. Pláště pneumatik shoří v rotačních cementářských pecích beze zbytku. Ocelové výztuže se taví při teplotách  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  a přecházejí na oxidy železa, které se vážou do cementářského slínku.

### 3. Pyrolýza pneumatik

Jedním z alternativních způsobů jak naložit s tímto materiálem je pyrolýza. V následující tabulce jsou uvedeny průmyslové aplikace ve světě. Pro zpracovávání odpadních pneumatik se využívá rychlé i pomalé pyrolýzy. V České republice se uvažovalo o výstavbě jednotky na zpracování pneumatik v Tušimicích o výkonnosti 20 000 tun zpracovaných pneumatik za rok. Na začátku roku 2014 byl však projekt zastaven. Podobných záměrů je v České republice několik, v současné době jsou ale pouze v procesu posuzování vlivu na životní prostředí. V provozu je však pilotní jednotka PYROMATIC, která je umístěna v areálu VŠB Ostrava a kde v rámci pilotních pokusů bylo zpracováváno 100 kg pneumatik za hodinu.

| Typ reaktoru  | Výkonnost        | Velikost částic | Produkt   | Společnost                                       |
|---|------------------|-----------------|---|--|
| Nepřímo vypalovaná pec, systém olejové kondenzace a čištění plynů, teplota 450 °C   | 100 kg/hod       | 50 mm           | Ocel: 11 %<br>Pevný podíl: 31 %<br>Olej: 25 %<br>Plyn: 33 %                       | Metso–Minerals<br>Pyro<br>Systems/USA            |
| Pyrolýzní zkapalňování zahrnuje rotační pec a fluidní lože, pracovní teplota 430 °C | 100 t/den        | Celé pneumatiky | Výkon 3 MW elektrické.  | Klean Industries,<br>TPP, Kouei<br>international |
| Depolymerizace s katalyzátory (za normální teploty a tlaku)                         | 20000 tun za rok | > 50 x 50 mm    | Olej: 45 – 50 %<br>Pev. podíl: 35 – 38%<br>Ocel. dráty: 9 – 11 %<br>Plyn: 5 – 7 % | Jiangyin Xinda<br>MachineryCo.,Ltd               |
| Dávkový pyrolýzní reaktor T > 400 °C  | -                | Celé pneumatiky | Olej: 35 – 45 %<br>Pev. podíl: 30 – 40 %<br>Plyn: 12 – 15 %<br>Ocel: 10 – 12 %    | Jingcheng, India                                 |
| Rotační pyrolýzní reaktor, 350 °C < T < 450 °C                                      | 10 tun denně     | 0,72 x 1,2 m    | Olej: 45–50 %<br>Pev. podíl: 25–30 %<br>Ocel. dráty: 10–15 %<br>Plyn: 5 %         | Xinxiang Huayin<br>Co.LTD                        |
| Dávkový pyrolýzní reaktor T > 400 °C  | 15 tun denně     | -               | Olej: 5 %<br>Palivo: 30 %<br>Ocel: 10 %<br>Pev. podíl: 40 %<br>Plyn: 5 %          | Hanocorp–<br>Pyrogen                             |

*Vybrané průmyslové aplikace pyrolýzních jednotek na zpracování pneumatik*

### 3. Pyrolýza pneumatik

Z hlediska složení jsou pneumatiky zajímavým materiálem. Složení nezávisle na výrobci se téměř nemění, což je při jakémkoli energetickém využívání tohoto odpadu vždy výhodou. Pneumatika se skládá z několika částí z gumy a textilních a ocelových výztuží. Guma se obecně skládá z eleastomerů syntetických (poly-butadien, styren-butadien, polyizopren) (27 %) a přírodních (14 %). Dále obsahují síru a složky obsahující síru, saze, oxid zinku, uhlovodíkové oleje a další chemické sloučeniny jako jsou stabilizátory, antioxidanty atd. Pneumatiky obsahují 30 % sazí jako zpevňovací plnidlo. Rozkladem odpadních pneumatik vznikají saze obsahující anorganické sloučeniny.

Technologie, které se využívají pro pyrolýzní zpracování odpadních pneumatik jsou obdobné, jako jsou uvedeny na předchozích stranách. Z tohoto důvodu v této kapitole popisovány nebudou.



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

Mendelova  
univerzita  
v Brně

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



***Tato publikace je spolufinancována z Evropského sociálního fondu a státního rozpočtu České republiky.***

***Byla vydána za podpory projektu OP VK CZ.1.07/2.2.00/28.0302 Inovace studijních programů AF a ZF MENDELU směřující k vytvoření mezioborové integrace.***