

# Pyrolýzní technologie pro možnosti energetického a materiálového využití odpadů



Petr Pavlík<sup>a;b</sup>



<sup>a</sup> VŠB – Technická Univerzita Ostrava, Centrum ENET – Energetické jednotky pro využití netradičních zdrojů energie

<sup>b</sup> VŠB – Technická Univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra energetiky

# Princip pyrolýzy

- Pyrolýza je termický proces, při němž dochází k termickému rozkladu organických složek materiálu za nepřístupu oxidačního činidla (kyslík, vzduch, atd.).
- Pyrolýza je fyzikálně-chemický děj, kdy je na vstupní materiál působeno teplotou, která přesahuje mez jeho chemické stability.
- Jedná se o proces štěpení makromolekulárních sloučenin až na stálé nízkomolekulární produkty a tuhý zbytek.

## První fáze

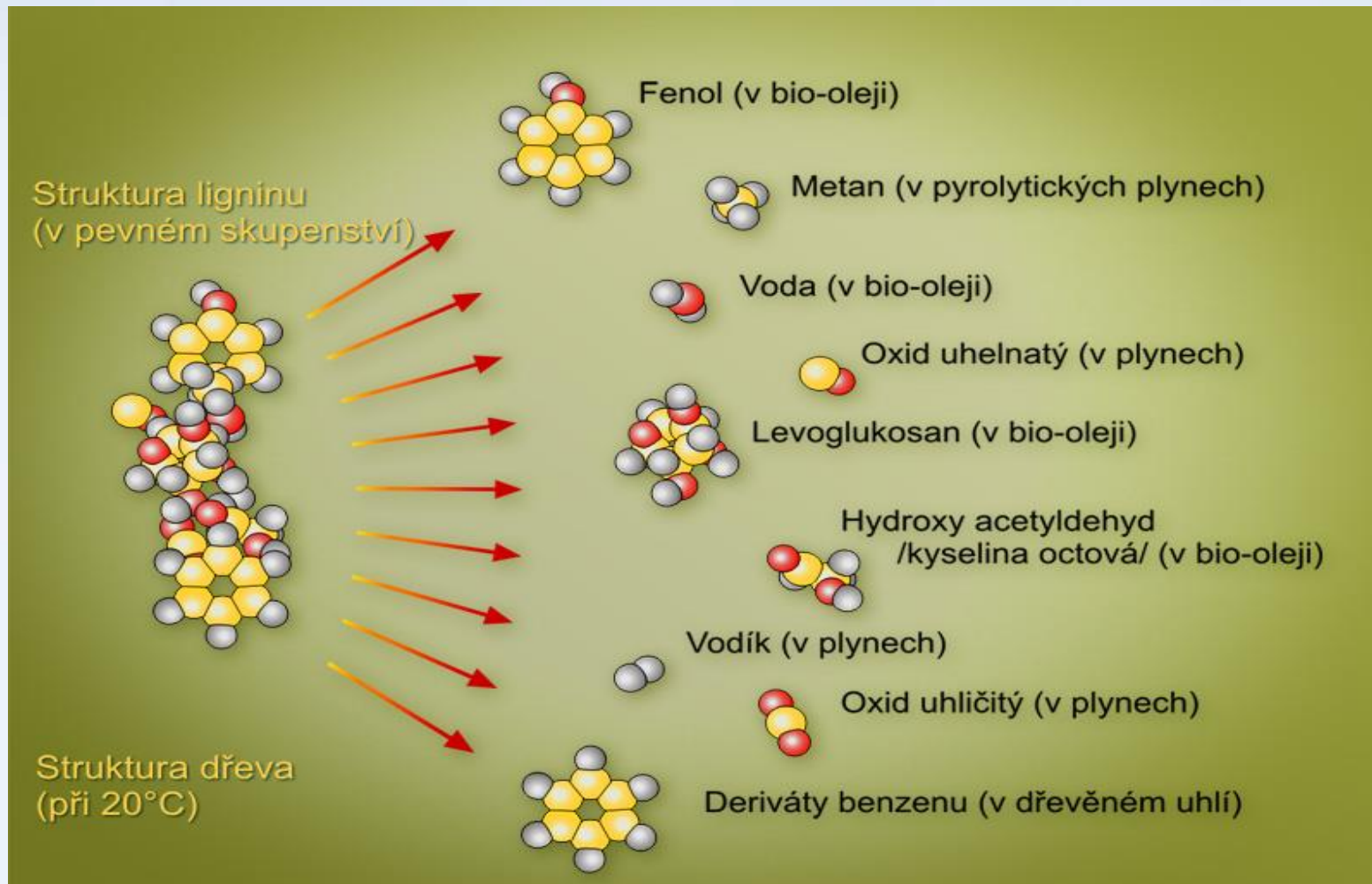
- V první fázi procesu dochází k sušení, fyzikálnímu odštěpení vody, tedy k tvorbě vodní páry.

## Druhá fáze

- Další fází je tzv. suchá destilace, kdy se z vysokomolekulárních organických látek odštěpují boční řetězce, vznikají jednodušší plynné a kapalně organické produkty a tvoří se pevný uhlíkatý zbytek.

# Třetí fáze

- Ve třetí fázi procesu se produkty suché destilace dále štěpí a z organických látek vznikají stabilní plyny (např.  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ).

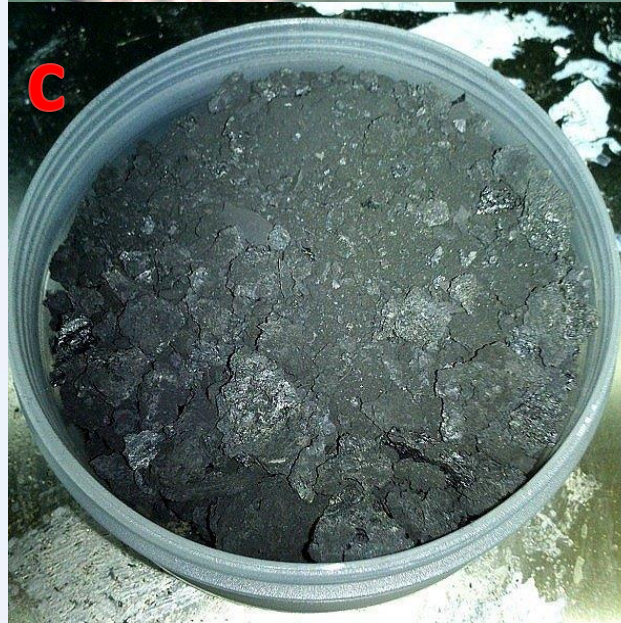
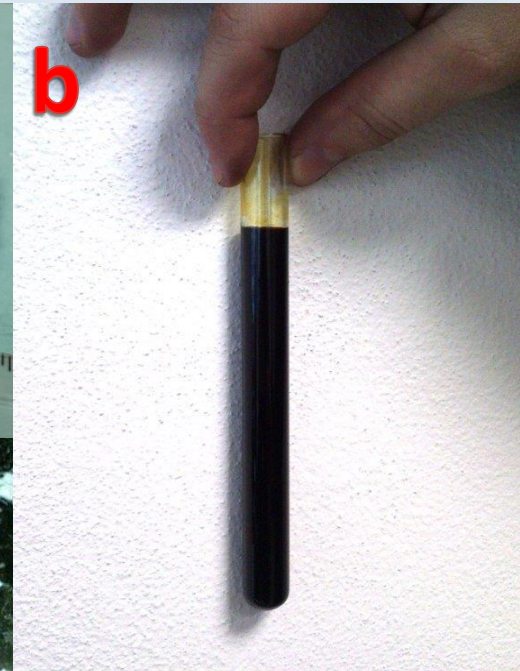


Teplota [°C]	Chemické reakce a procesy pyrolytického rozkladu organického materiálu v závislosti na teplotě.
100 – 200	Termické sušení, fyzikální odštěpení vody.
250	Deoxidace, desulfurace, odštěpení vázané vody a oxidu uhličitého (CO <sub>2</sub> ), depolymerace, začátek odštěpení sulfanu (H <sub>2</sub> S).
340	Štěpení alifatických uhlovodíků, vznik metanu (CH <sub>4</sub> ) a jiných alifatických uhlovodíků.
380	Karbonizační fáze, koncentrování uhlíku do pyrolytického zbytku.
400	Štěpení vazeb uhlík – kyslík, uhlík – dusík.
400 – 600	Přeměna bitumenových složek na pyrolýzní olej a dehet.
600	Krakování bitumenových složek na teplotně stálé produkty – plynné uhlovodíky s krátkým řetězcem, vznik aromátů (benzenové deriváty).
nad 600	Dimerizace olefinů (etylenu) na α-butylen, dehydrogenace na butadien, reakce etylenu na cyklohexan, termická aromatizace na benzen a výševroucí aromáty.



# Produkty pyrolýzy

- Konečnými produkty pyrolýzy jsou:
  - pyrolytický plyn,
  - pyrolytický olej,
  - pyrolytický koks.





# Historie

- Známý příklad pyrolýzy je spjat s výrobou dřevěného uhlí v milířích, kde teplota dosahuje 350 °C i více.
- Od roku 1832 je znám proces nízkoteplotní karbonizace, dnes označován jako pyrolýzní proces, který sloužil k výrobě dehtů a parafínů.
- Velkého návratu a rozvoje dosáhl tento proces výroby olejů z uhlí v období mezi oběma světovými válkami, kdy bylo Německo nuceno krýt potřeby pohonných hmot vlastní výrobou.



# Historie

- V letech 1927 – 1942 Záluží u Mostu projektován velký závod - mělo být postaveno celkem 80 pyrolýzních pecí, 16 hydrogenačních linek, výroba vodíku, destilační jednotky, elektrárna, teplárna.
- 30 tis. zaměstnanců.
- Celková roční kapacita 280 – 360 tisíc tun v Lurgi pecích s přímým ohřevem spaliny.





STW – 27. července 1943

# Historie

- Chemické závody v Záluží - období 1945 až 1972
- Zpracovaly za toto období asi 100 milionů tun severočeského hnědého uhlí, které sloužilo k výrobě dehtů či olejů a které byly výchozí surovinou pro výrobu motorových paliv hydrogenačními postupy.
- Produkce fenolů, kresolů a xylénu
- Hydrogenační plyny – tlakovou destilací výroba ethanu
- Tuhý zbytek – náhrada koksu, výroba vodíku



# Technologie pyrolýzy pro využití odpadů

- Pyrolýzu lze principiálně využít pro zpracování jakéhokoli organického materiálu.
- Technologii pyrolýzy lze označit jako materiálově-energetické využití odpadů v závislosti na konečném využití pyrolýzních produktů.

# Technologie pyrolýzy pro využití odpadů

- V současné době je ve světě v provozu řada průmyslových systémů využívajících pyrolýzu pro energetické zpracování surovin, především biomasy.
- Existují také systémy pro využití jednotlivých složek odpadů – lignocelulózní materiály (např. papír, lepenka, textil, dřevo), plasty (např. PVC, PE, PP), pneumatiky a podobně.

# Druhy odpadů vhodných pro pyrolýzní zpracování

- Komunální odpady a jeho složky
- Biomasa
- Pyrolýza BRO/BRKO
- Pyrolýza plastů – Polyetylen (PE), Polyethylentereftalát (PET), Polypropylen (PP), Polystyren (PS), směsi plastů
- Pyrolýza směsného komunálního odpadu
- Pyrolýza kalů z ČOV
- Pyrolýza směsného komunálního odpadu

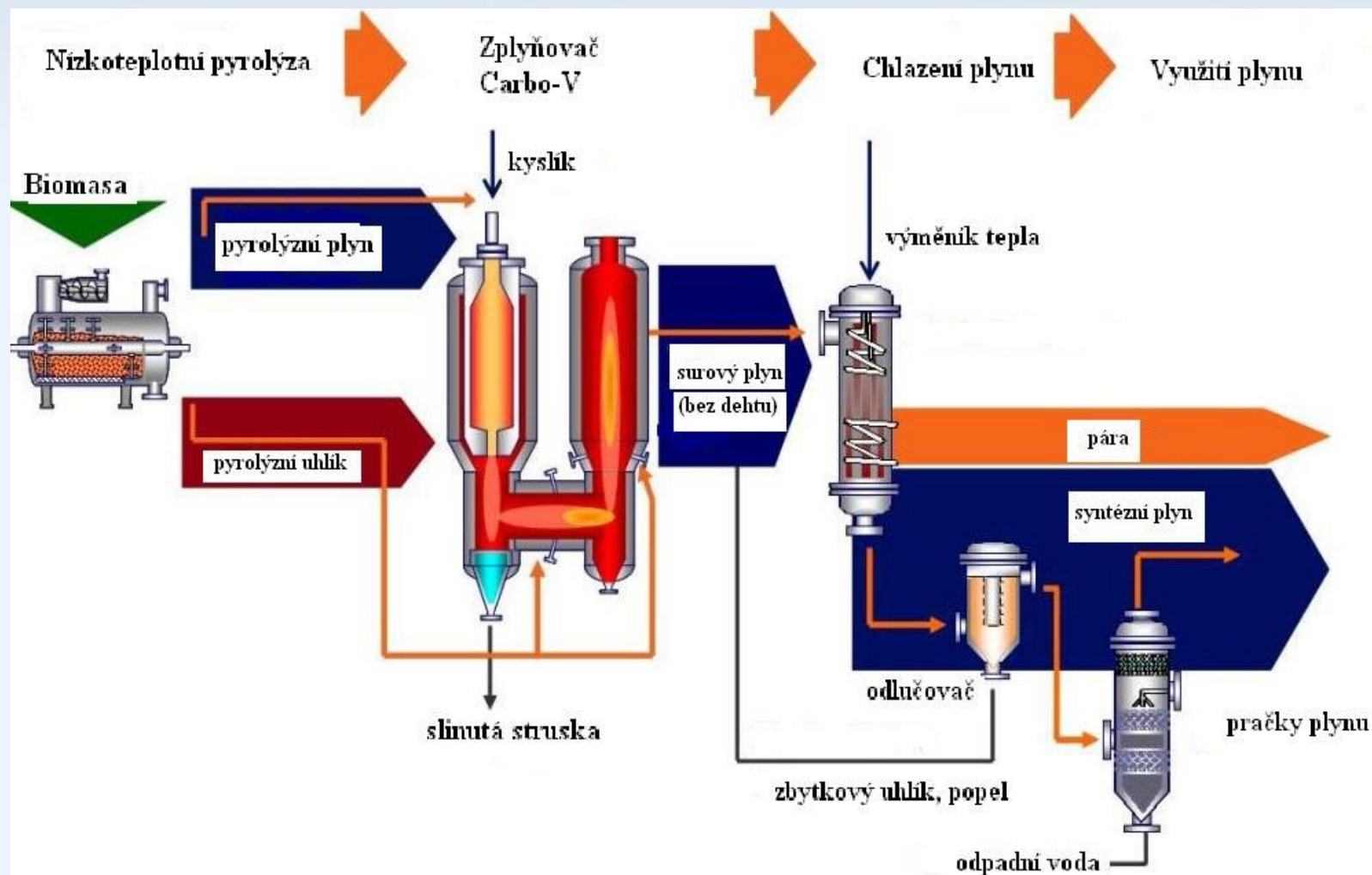
# Moderní pyrolýzní technologie

- Pyrolýzní a ko-pyrolýzní (společné tepelné zpracování dvou a více materiálů) postupy se v posledních letech dostávají do popředí zájmu řady zemí zejména v Německu, USA, Kanadě, Japonsku, Rusku, ale i v České Republice.
- Rozvoj energetických systémů, umožňující zpracování biomasy, pneumatik, plastů, kalů z ČOV, SKO a jiných materiálů.

# Technologie Carbo-V

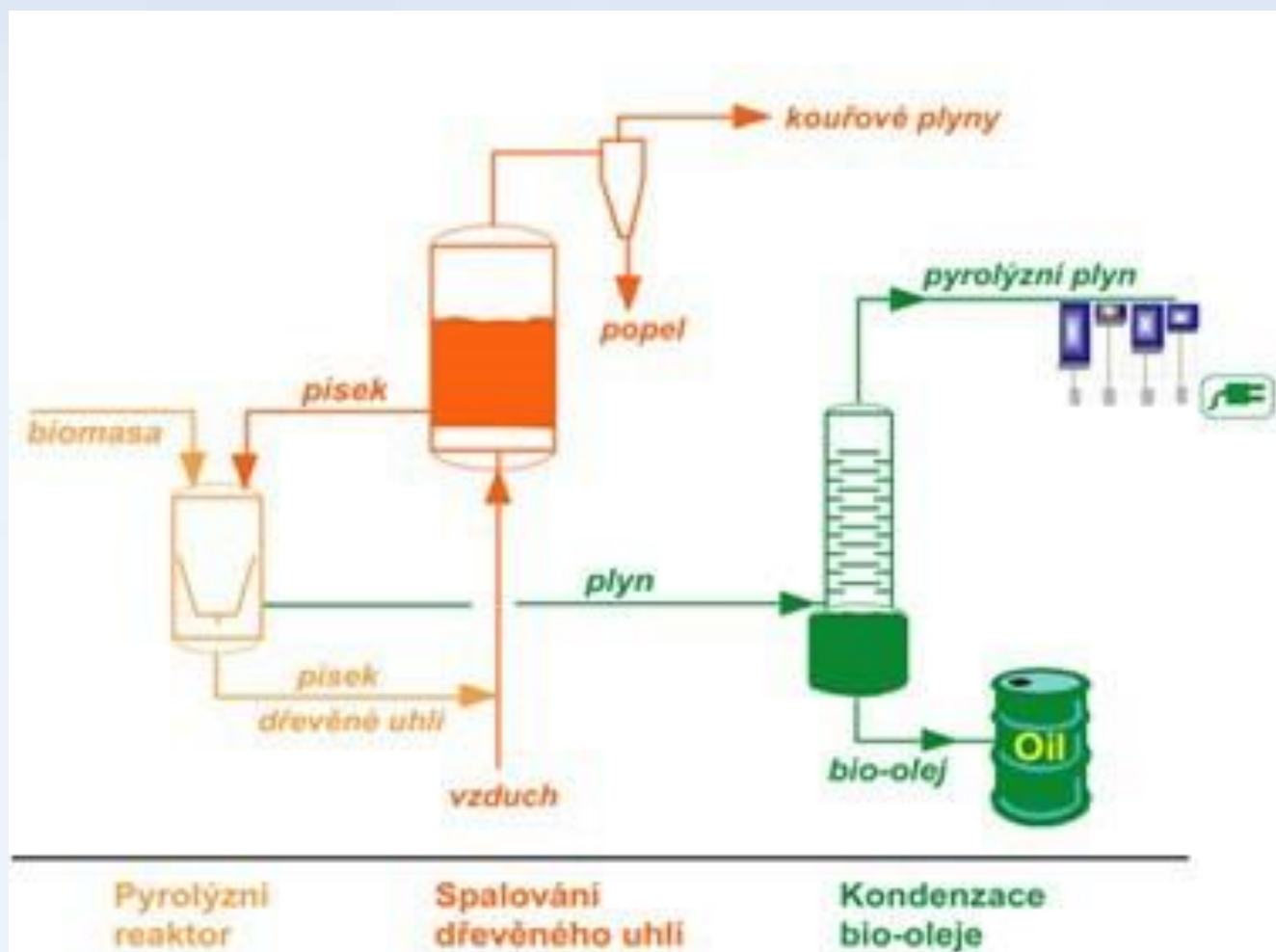
- Od roku 2004 se v Německu ve Freibergu vyvíjí nový způsob výroby motorových paliv z odpadní biomasy, který je založen na pyrolýzním principu.
- Poloprovozní zařízení o výkonu 1 MW zpracovává dřevní odpadní hmotu o vlhkosti 15 – 20 hm. %.
- Tři stupně:
  - Pyrolýza 400-600°C
  - Štěpení dehtů 1300 – 1500°C
  - Fischer-Tropsch syntéza – produkce kapalných paliv





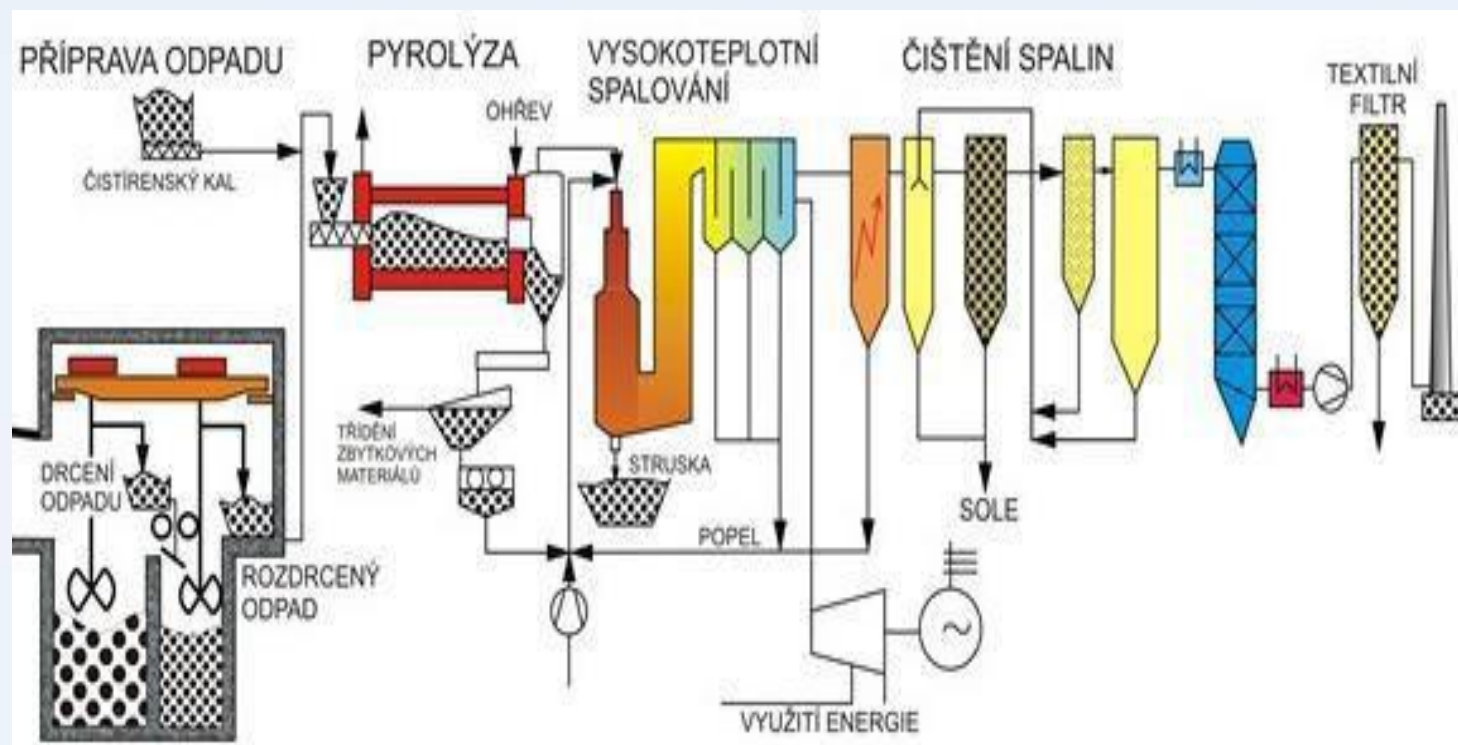
# Technologie BTG

- Vývoj od roku 1993
- Pyrolýza biomasy při teplotě 450 – 600°C
- Produkce biooleje, výhřevnost 16 MJ.kg<sup>-1</sup>
- Dvě pilotní jednotky byly postaveny v Holandsku k pyrolýze biomasy (dřevo, sláma, energetické plodiny, drůbeží trus) o kapacitě 5 t/h a jedna v Malajsii, kde jsou jako vstupní suroviny pro pyrolýzní proces využívány vysušené slupky a vlákna z kokosových ořechů.



# Technologie S-B-V (Schwel-Brenn-Verfahren)

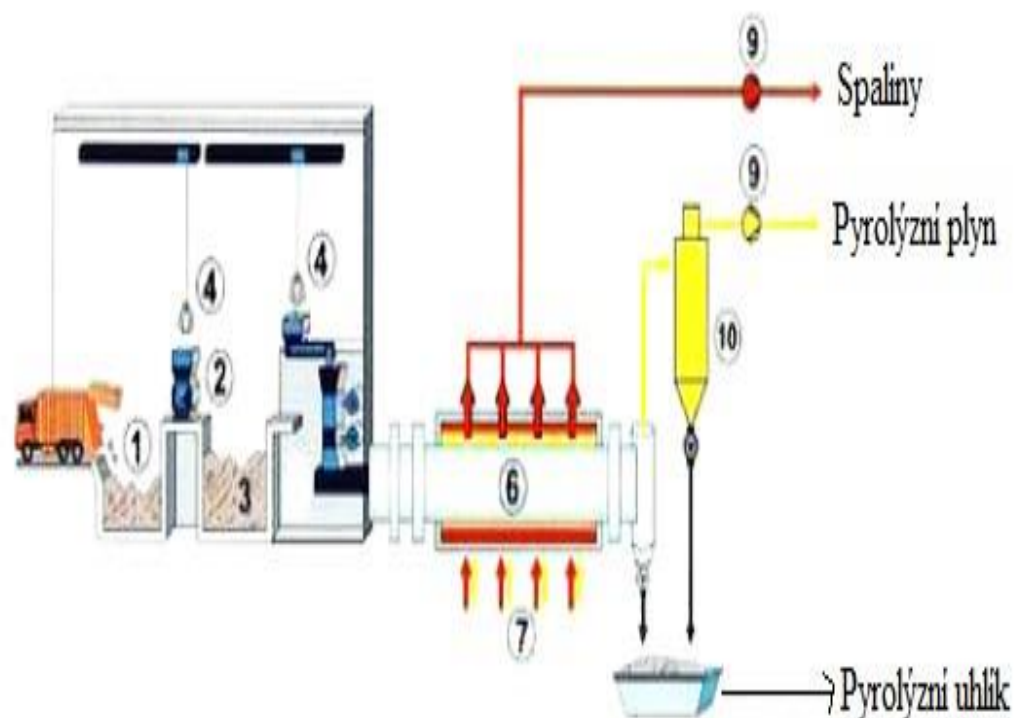
- Vývoj 1988, uvedení do provozu 1995 - Fürth
- Produkce biooleje, výhřevnost  $16 \text{ MJ.kg}^{-1}$
- Kapacita  $100\,000 \text{ t}_{\text{SKO}}/\text{rok}$
- Nadrcený směsný komunální odpad spolu s kalem z čistíren odpadních vod –  $450^{\circ}\text{C}$





# Technologie HAAM

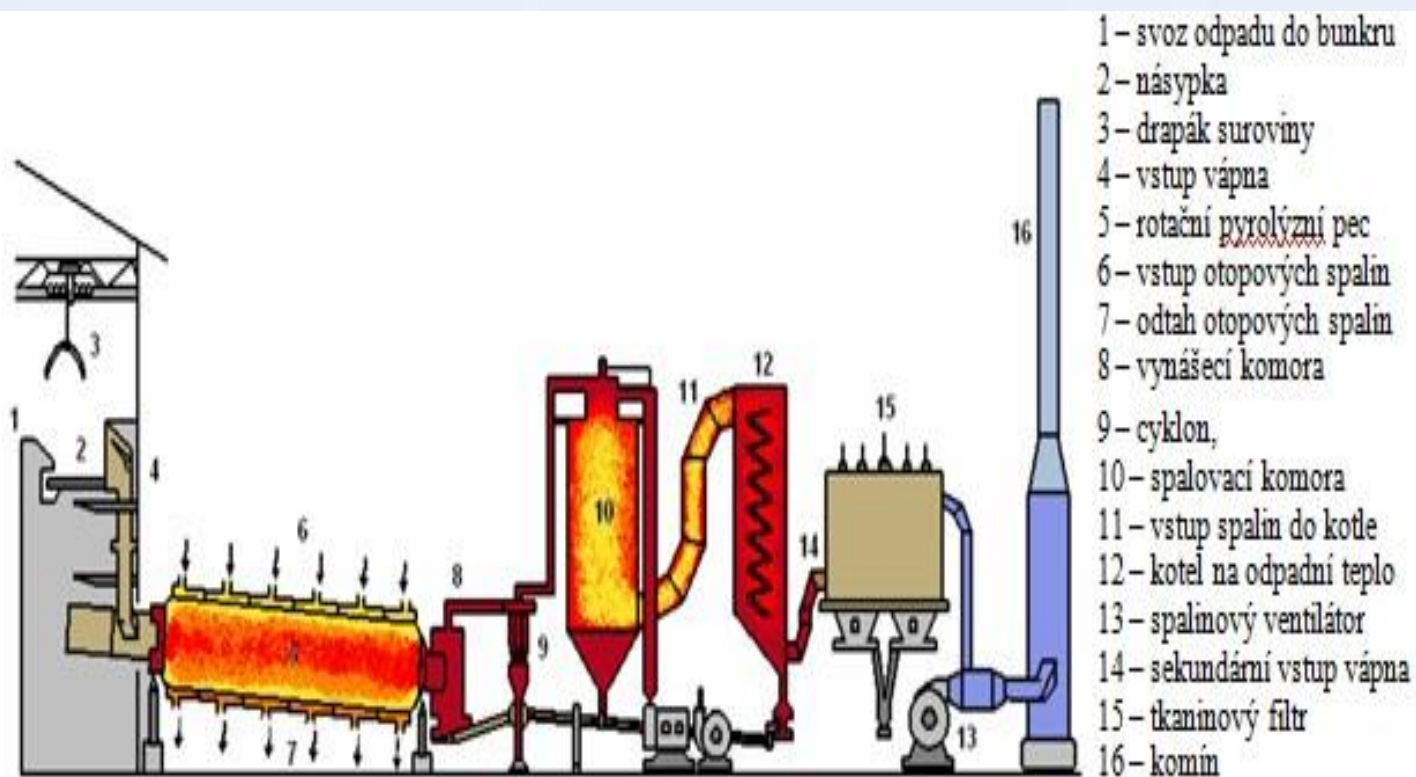
- Instalace Dortmund, připojena přímo na hlavní uhelný kotel 3. bloku elektrárny Westfalen
- Vstupní surovina odpadní biomasa
- Kapacita 100 000 t<sub>SKO</sub>/rok
- K pyrolýze dochází v rotačním bubnu, na jehož konci je prostřednictvím síta rozdělen pevný produkt pyrolýzy na jemnou a hrubou frakci. Vzniklý pyrolýzní plyn je přímo vstřikován do uhelného kotle. Jemný pyrolýzní uhlík je spolu s uhlím nejprve rozemlet na uhelných mlýnech a následně přiváděn do uhelného kotle.



1. Bunkr na odpad
2. Drtič
3. Bunkr na rozdrčený odpad
4. Jeřáb
6. Reaktor
7. Systém hořáků
9. Ventilátor
10. Cyklón

# Technologie Babcock

- Směsné komunální odpady a kaly ČOV
- Procesní teplota 500 – 600°C, rotační pec
- Do provozu byly uvedeny tři komerční jednotky a jedna zkušební
- Pyrolýzní plyn je spalován ve spalovací komoře při teplotě 1200°C
- Vznikající spaliny se využívají k vlastnímu ohřevu pyrolýzní pece, zbytková entalpie spalin je pak využívána v kotli na odpadní teplo



# Další technologie

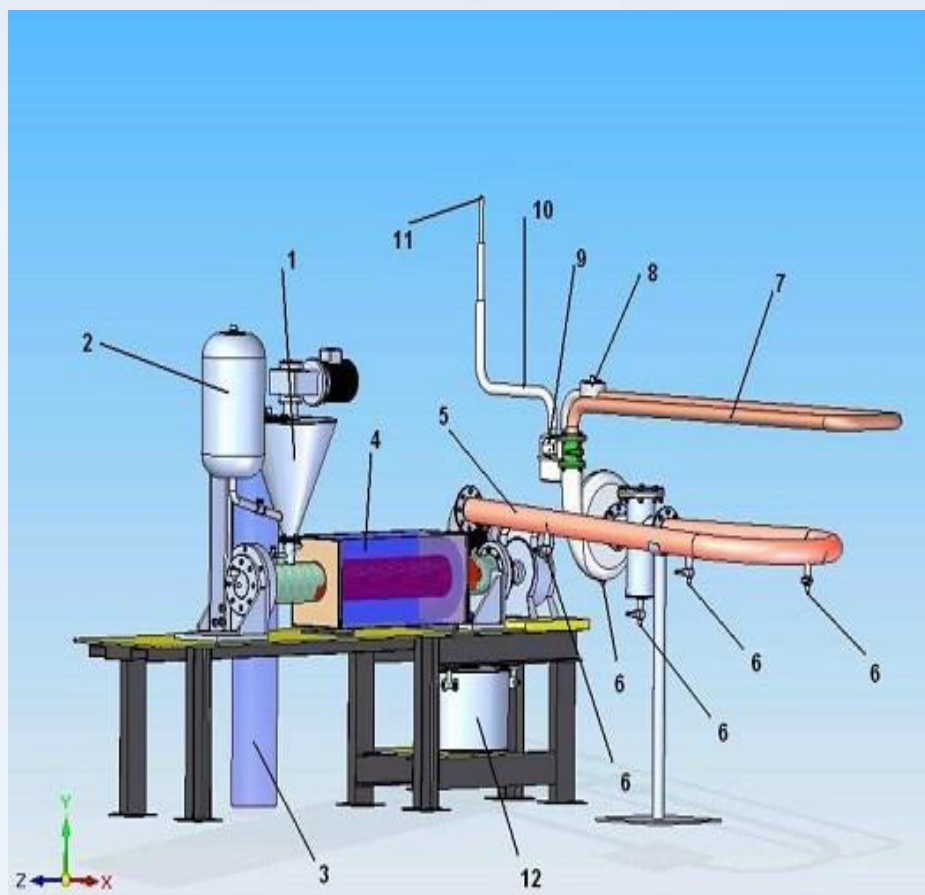
- Technologie společnosti Kobe –Stell
- Technologie Termoselect
- Společnost Fuji
- RTP – Rapid Thermal Process
- Master -12, Maxi - 09, MINI – 05
- Technologie KARBOTECH
- Bal-Pac systém
- Technologie BTO (Biomass-to-Oil)
- Technologie BioTherm
- Technologie COED (Char Oil Energy Development)
- DAL systém
- Proces Ebara



Název postupu	Země	Kapacita	Druh odpadu	Produkty
Carbo –V	Freiberg, SRN	1500 kg/h	odpadní biomasa	bionafta
BTG – Biomass technology group	Malajsie/ Holandsko	1000 kg/h / 500 kg/h	kokosová hmota/ biomasa	bioolej
S-B-V, Siemens KW U	Ulm-Wiebling, SRN	200 kg/h	SKO	energie
Kobe –Stell	Japonsko	200 kg/h	pneumatiky	plyn
HAAM technologie	Německo	11 t/h	odpadní biomasa	plyn, uhlík
F u ji	Aioi ,Japonsko	500 kg/h	plasty	palivo
RTP (Rapid thermal process)	USA/Kanada	4000 kg/h	odpadní dřevo	kapalné palivo
Welm an Internationa l	VB	250 kg/h	biomasa	bio-diesel, glycerol
Hamburg postup	Ingolstat, SRN	500 kg/h	odpadní plasty	pyrolýzní olej, plyn, saze
Voest Alpine	Linec, Rakousko	650 kg/h	vybrané druhy odpadů	plyn, pára
Master-12, Maxi-09, MINI-05	Meinerzhagen, SRN	2000 kg/h	pneumatiky, kabely, plasty	elek.energie, teplo
Karbotech	ČR	*	odpadní biomasa	ohřev jednotky, biouhlik
Bal-Pal Systém	USA	*	organický odpad	horký plyn, zbytkový uhlík
Babcock	Německo	*	SKO, kaly z ČOV	plyn
Technologie BTO	Německo	*	dřevní odpady	pyrolýzní olej
COE D	*	*	uhlí	syntetická ropa, výroba vodíku
DAL systém	*	2 t/h		
Proces Ebara	Japonsko	4000 kg/h	odpadní	energie

# Jednotka Pyrotronic

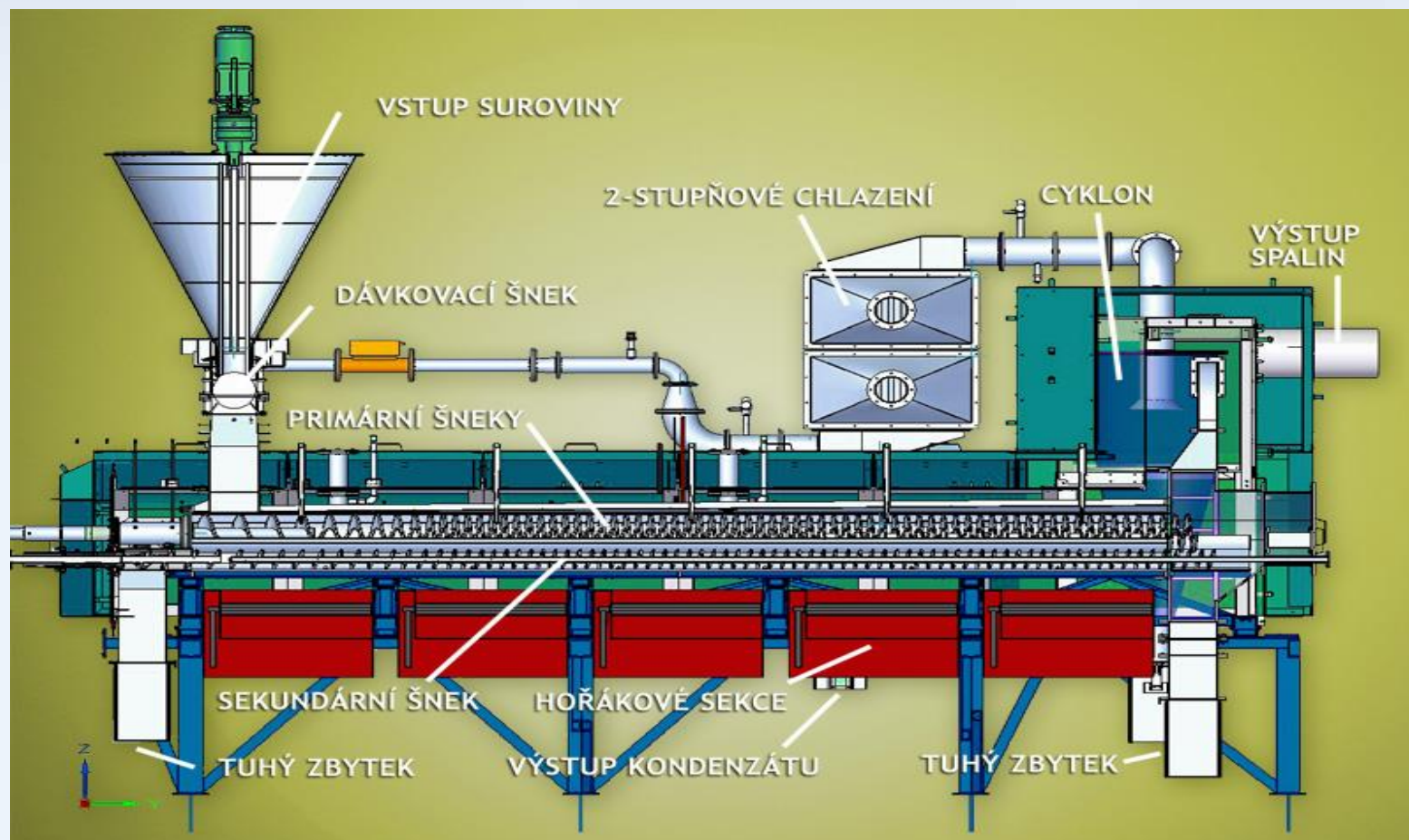
- VŠB, Klastř ENVICRACK, spol. Arrow line a.s.
- 1. generace, rok 2005
- Experimentární jednotka s kapacitou 5 kg/h
- El. Ohřev 6 kW
- Experimentální laboratorní zařízení Pyrotronic sloužilo k ověření základních poznatků získaných z rešeršní činnosti v oblasti produkce výstupních produktů a možnosti eliminace odpadních materiálů



- 1) zásobník tuhého materiálu
- 2) zásobník kapalného materiálu
- 3) láhev inertního plynu
- 4) retorta
- 5) trubkový chladič
- 6) odběrná místa pyrolýzní kapaliny
- 7) odvod plynu
- 8) plynový filtr
- 9) plynoměr
- 10) odběrné místo plyné frakce
- 11) hořák pyrolýzního plynu
- 12) nádobka pyrolýzní uhlík

# Jednotka Pyromatic 50

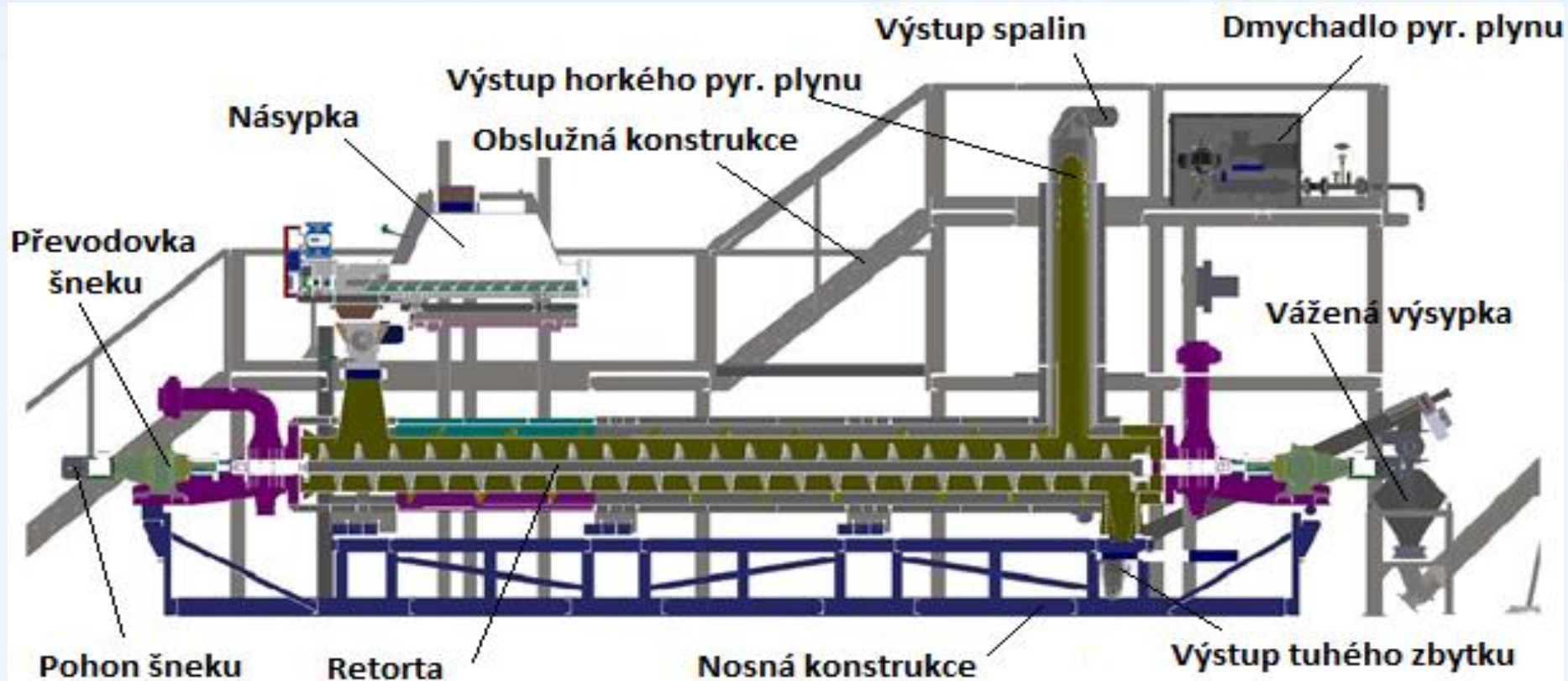
- VŠB, Klastř ENVICRACK, spol. Arrow line a.s.
- 2. generace, rok 2008/2009
- Experimentární jednotka s kapacitou do 50 kg/h
- Spolupráce s SIU Carbondale, prof. Wiltowski
- Náhřev 5 hořáky (celkem 200 kW) na zemní plyn
- Teplota procesu 500 – 800°C
- Pokračování ve vývoji pyrolýzní jednotky





# Jednotka Pyromatic 250

- VŠB, spol. Ostravská LTS a.s.
- 3. generace, rok 2011/2012
- Poloprovozní jednotka s kapacitou do 250 kg/h
- Náhřev 2 hořáky (celkem 640 kW !) na zemní plyn
- Teplota procesu 500 – 800°C
- Vývoj jednotky pro možné budoucí komerční využití, testování široké škály vstupního materiálu (včetně ko-pyrolýzy), komerční služby







# Výzkum v oblasti katalytické úpravy pyrolýzního plynu

- Cílem výzkumu je ověřit možnosti katalytické úpravy procesního plynu za účelem zvýšení jeho energetické kvality, popř. produkce  $H_2$
- Zvýšení koncentrace vodíku pomocí tzv. „water gas shift reaction“



- Zvýšení koncentrace  $CH_4$  pomocí „metanizace“



# Pyrolýzní zpracování materiálu TETRA PAK





# Pyrolýzní zpracování materiálu TETRA PAK





# Pyrolýzní zpracování materiálu TETRA PAK





# Pyrolýzní zpracování materiálu TETRA PAK



# Pyrolýzní zpracování materiálu TETRA PAK



# Shrnutí

- Pyrolýzní technologie umožňuje materiálové i energetické využití vybraných odpadních látek
- Oproti současným technologiím vyšší míra využití odpadních materiálů
- Vysoká cena ve srovnání s ostatními technologiemi
- Na základě výzkumu je vhodné používat spíše jednodruhové odpady
- Možnost ko-pyrolýzy





**Děkuji za pozornost.**