

PIROLIZA BIOMASY JAKO ŹRÓDŁO ENERGII
PYROLYSIS OF BIOMASS AS A SOURCE OF ENERGY

Monika Retajczyk*, Agnieszka Wróblewska

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Instytut Technologii Chemicznej Organiczne,
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin*

**e-mail: agnieszka.wroblewska@zut.edu.pl, monika.retajczyk@zut.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Rodzaje procesów termicznych

1.1. Spalanie

1.2. Zgazowanie

1.3. Piroliza

2. Piroliza szybka i powolna

3. Rodzaje reaktorów stosowanych w pirolizie

4. Odpady jako źródło energii

4.1. Odpady ze skórek pomarańczy

4.2. Mikroalgi

4.3. Odpady z opon

4.4. Piroliza tworzyw sztucznych

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Monika Retajczyk ukończyła Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu. Studia pierwszego stopnia o specjalności chemia i analiza żywności oraz studia drugiego stopnia o specjalności synteza organiczna. W czasie pracy magisterskiej zajmowała się syntezą ligandów do katalizatorów metatezy olefin. Obecnie jest doktorantką na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej, gdzie zajmuje się pozyskiwaniem związków naturalnych i ich izomeryzacją na katalizatorach tytanowo-silikatowych (Ti-SBA-15, Ti-MCM-41 oraz Ti-SBA-16).

Dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska, prof. ZUT ukończyła Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej na Politechnice Szczecińskiej. Obecnie pracuje na stanowisku profesora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej. Stopień doktora habilitowanego uzyskała w 2009 roku. Obecnie zajmuje się procesami utleniania i izomeryzacji związków pochodzenia naturalnego, m.in. limonenu, alfa-pinenu, geraniolu i eugenolu na katalizatorach tytanowo-silikatowych (TS-1, TS-2, Ti-BETA, Ti-MWW, Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, Ti-SBA-15 i Ti-SBA-16), na katalizatorach otrzymanych przez karbonizację odpadowych materiałów pochodzenia roślinnego oraz na katalizatorach heterogenicznych pochodzenia naturalnego (klinoptylolit, wermikulit, haloizyt i inne). Ponadto prowadzi badania nad zastosowaniem związków pochodzenia naturalnego do otrzymywania kremów, mydeł i lakierów o działaniu leczniczym i ochronnym.

ABSTRACT

The use of fossil fuels for energy purposes results in the emission of large amounts of carbon dioxide into the atmosphere, which in turn contributes to global warming, which is one of the civilization threats to the environment, and thus to modern civilization. The use of waste of plant origin to obtain energy reduces the amount of greenhouse gas (carbon dioxide) in the atmosphere, which results from the fact that plants take CO₂ in the process of photosynthesis. Plants are a carbon reservoir, which in turn allows the use of biomass to obtain biofuels. In addition, the use of waste to obtain energy, solves the problem of storage, which is particularly problematic in the case of tires and plastics, which pose a potential threat to the natural environment. The article describes the composition of waste used for thermal processes and explains why waste is a good source of energy. In addition, it presents the division of thermal processes into three types: combustion, gasification and pyrolysis. In the further part of the article, the division of pyrolysis can be found due to its speed and related differences in the content of individual products and the division of this type of thermal processes, due to the type of reactors used. In addition, the article presents the conditions for conducting thermal processes and their impact on the content of solid, gaseous and liquid products. The work presents the construction of reactors, the principle of their operation, as well as the advantages and disadvantages resulting from their use. In the further part of the article, microalgae are described as an efficient source of fuel in combination with other widely used products of plant origin. In the last part of this work, the composition of products obtained after pyrolysis of waste of various origins was compared.

Keywords: pyrolysis, biomass, waste, energy

Słowa kluczowe: piroliza, biomasa, odpady, energia

WPROWADZENIE

Eksploatacja paliw kopalnych odbywa się kosztem środowiska naturalnego. Pokrywa ona światowe zapotrzebowanie energetyczne w 85%, powodując wysoką emisję dwutlenku węgla. Zastąpienie energii pozyskiwanej z paliw kopalnych energią z biomasy jest korzystne w perspektywie zmniejszenia efektu cieplarnianego. Zrównoważone zagospodarowanie biomasy, pozwala na jej odnawianie. Jednocześnie umożliwia to pozyskanie z niej energii, przy mniejszej emisji dwutlenku węgla netto do atmosfery, w porównaniu z wykorzystaniem paliw kopalnych. Korzyści z wykorzystania biomasy do pozyskiwania energii wynikają również z tego, że rośliny pobierają CO₂ w procesie fotosyntezy, zmniejszając jego ilość w atmosferze. Dzięki temu są rezerwuarem węgla, który z kolei umożliwia wykorzystanie biomasy do pozyskiwania energii, stanowiąc zamiennik paliw kopalnych [1].

Kolejną zaletą wykorzystania biomasy do celów energetycznych w stosunku do paliw, takich jak: nafta czy węgiel, jest minimalna emisja tlenków siarki będących przyczyną występowania kwaśnych deszczy [1].

Ściany komórkowe roślin są zbudowane głównie z takich polimerów, jak: celuloza, hemiceluloza, czy lignina. Innymi składnikami wchodzącymi w skład ścian komórkowych, występującymi w mniejszych ilościach są: kwasy organiczne, białka, taniny oraz wtórne metabolity. Zawartość poszczególnych polimerów zależy od gatunku rośliny, odmiany, a także od rozpatrywanej części rośliny oraz warunków środowiskowych [1].

Do biopaliw zalicza się różne rodzaje paliw transportowych, takich jak: bioetanol, butanol, bioolej oraz biodiesel. Wspólną cechą tych paliw jest ich roślinne pochodzenie. Różnią się one natomiast źródłem surowca i procesami produkcyjnymi. Bioetanol jest otrzymywany w procesie fermentacji lignocelulozy, depolimeryzowanej skrobi lub cukrów. Biodiesel jest pozyskiwany w procesie transestryfikacji olejów roślinnych lub innych tłuszczów. Z kolei bioolej pozyskuje się w procesie pirolizy biomasy roślinnej [1].

Piroliza biomasy bogatej w ligninę, umożliwia uzyskanie paliwa o dużej gęstości energetycznej. Spowodowało to, że rozpoczęto otrzymywanie biooleju z takich roślin, jak: kukurydza, trzcina cukrowa, czy olej palmowy. Produkty te stanowią cenne źródło pożywienia, dlatego wykorzystywanie tych surowców w celu pozyskania paliw, spowodowało konflikt interesów, który spowodował wzrost cen tych produktów. Problem ten rozwiązuje zastosowanie alternatywnych surowców lignocelulozowych, szczególnie odpadów, z których można pozyskiwać biopaliwa oraz chemikalia. Do surowców lignocelulozowych zalicza się części nadziemne roślin (jadalne łodygi i liście). Innym źródłem ligniny, celulozy i hemicelulozy są odpady rolnicze (m.in. słoma) i przemysłowe, których wykorzystanie nie koliduje z dużym zapotrzebowaniem na żywność na świecie [1].

Endokarp jest niejadalną częścią jadalnych roślin, która charakteryzuje się wysoką zawartością ligniny. Powoduje to, że energia pozyskana z łupin kokosa jest porównywalna z energią pozyskiwaną z węgla. Dlatego łupiny kokosa, stanowiące

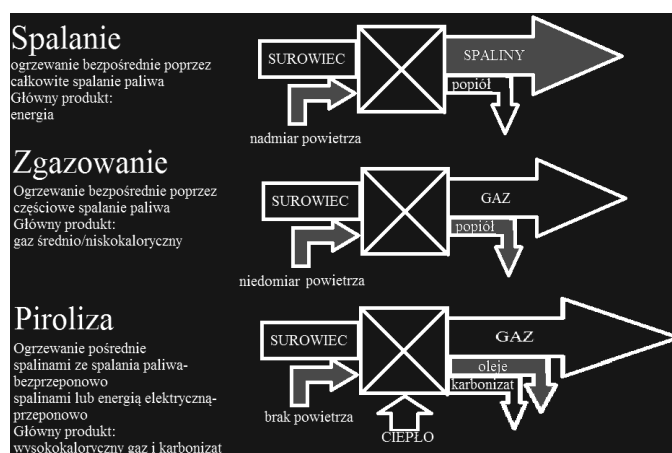
odpad, są znakomitym surowcem do pozyskiwania bioelektryczności w procesie gazyfikacji oraz biooleju o dużej gęstości energii, w procesie pirolizy. Cenne jest również wykorzystanie mokrej biomasy do pozyskania biogazu, składającego się głównie z metanu oraz dwutlenku węgla [2].

Głównymi składnikami biomasy są: celuloza, hemiceluloza i lignina. Celuloza stanowi od 40 do 60% masowych, hemiceluloza od 20 do 40% masowych, a lignina od 10 do 25% masowych biomasy. Badania wykazały, że piroliza celulozy i hemicelulozy zachodzi szybko. Zmniejszenie masy hemicelulozy następuje w zakresie temperatur 220–315°C, natomiast celulozy w zakresie temperatur 315–400°C. Rozkład ligniny odbywa się w szerokim zakresie temperatur (160–900°C), a stała pozostałość stanowi aż 40% masowych. Pirolizie hemicelulozy oraz ligniny towarzyszy efekt egzotermiczny, z kolei rozkład celulozy jest przemianą endotermiczną. Gazowe produkty pirolizy wszystkich trzech związków są zbliżone i obejmują: CO₂, CO, CH₄ oraz niewielkie ilości związków organicznych. W procesie pirolizy hemicelulozy uzyskuje się większą ilość CO₂, w procesie pirolizy celulozy, pozyskuje się większa ilość CO, natomiast piroliza ligniny, pozwala na pozyskanie większej ilości H₂ oraz CH₄ [3].

1. RODZAJE PROCESÓW TERMICZNYCH

1.1. SPALANIE

W wyniku przeróbki termicznej odpadów stałych, otrzymuje się produkty gazowe i masę mineralną inaczej zwaną żużlem lub popiołem. Procesy termiczne można sklasyfikować w trzech typach (Rys. 1). Jednym z nich jest spalanie, które w zależności od substancji, która podlega temu procesowi oraz od jego celu, można podzielić na konwencjonalne spalanie, którego celem jest uzyskanie energii cieplnej oraz spopielanie, którego celem jest zlikwidowanie lub tylko zmniejszenie objętości odpadów szkodliwych dla środowiska. Nie ma przeszkód, aby połączyć obydwa cele i pozyskiwać energię z odpadów [2, 3].



Rysunek 1. Charakterystyka procesów termicznych (spalania, zgazowania i pirolizy)
Figure 1. Characteristic of thermal processes (combustion, gasification and pyrolysis)

1.2. ZGAZOWANIE

Kolejnym rodzajem procesu termicznego jest zgazowanie, które polega na przetworzeniu odpadów w gaz palny, w którego skład wchodzi tlenek węgla, wodór, metan oraz niewielka ilość wyższych węglowodorów. Poza gazem palnym w procesie tym otrzymuje się również popiół. Wykorzystanie przemysłowe gazu palnego lub jego spalanie, jest prostsze technicznie, a dodatkowo mniej uciążliwe dla środowiska niż wykorzystanie w tym celu odpadów. Jednym z celów procesu zgazowania jest oczyszczanie takiego gazu, aby jego dalsze wykorzystanie nie powodowało szkód w środowisku [3].

1.3. PIROLIZA

Piroliza natomiast to rozkład pod wpływem wysokiej temperatury bez obecności tlenu, w wyniku którego uzyskuje się produkty stałe, ciekłe i gazowe. Po oczyszczeniu produkty gazowe mogą zostać wykorzystane, jako paliwo lub surowiec chemiczny. Proces ten stosowany jest do przekształcania szczególnie szkodliwych odpadów dla ludzi lub środowiska w obojętne lub mniej niebezpieczne związki. Wyróżnia się dwa zasadnicze etapy pirolizy. Pierwszy z nich obejmuje odgazowanie materiału i rozkład termiczny składników głównych, podczas którego dochodzi do takich przemian jak: odwodornienie, odwodnienie i dekarboksylacja. Podczas drugiego etapu dochodzi do wtórnych reakcji pomiędzy składnikami fazy stałej i gazowej, takich jak: polimeryzacja czy kondensacja [3, 4].

Konwersja paliw to przemiany fizykochemiczne polegające na przemianie energii paliwa w inny rodzaj energii, co jest określane mianem przemiany bezpośredniej, do której można zaliczyć spalanie, lub na przemianie paliwa w inną formę, co jest

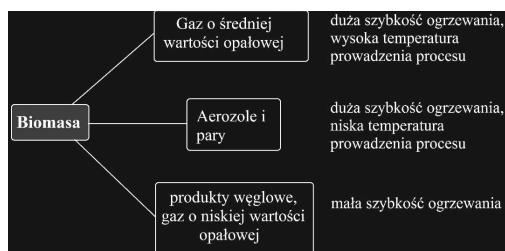
nazywane przemianą pośrednią. Do procesów przemian pośrednich paliwa zalicza się procesy pirolityczne, w których za przemianę odpowiada doprowadzane ciepło, procesy oksydacyjne, w których za przemianę odpowiada tlen wolny lub związany w postaci CO_2 lub H_2O . Natomiast w procesach hydrogenacyjnych, głównym czynnikiem wywołującym przemianę paliwa jest wodór [3].

Produktami pirolizy substancji organicznych są najczęściej gaz pirolityczny, frakcja ciekła (wodno-smołowo-olejowa) oraz karbonizat. W skład gazu pirolitycznego wchodzi zwykle: dwutlenek węgla, tlenek węgla, metan, węglowodory, siarkowodór, pył i śladowe zanieczyszczenia. Karbonizat zawiera składniki nieorganiczne wsadu poddawanego przeróbce [3].

W zależności od temperatury prowadzenia procesu rozróżnia się pirolizę niskotemperaturową, w zakresie temperatur 450°C do 700°C oraz wysokotemperaturową zwaną inaczej koksowaniem w zakresie temperatur od 900°C do 1200°C . Dla paliw stałych proces ten nazywa się odgazowaniem, natomiast dla paliw ciekłych krakingiem [3].

2. PIROLIZA SZYBKĄ I POWOLNĄ

Rozróżnia się, w zależności od szybkości przebiegu procesu, pirolizę powolną oraz pirolizę szybką, które trudno dokładnie zdefiniować, jednak w celu ich rozróżnienia korzysta się z dwóch głównych parametrów: temperatury i czasu (Tab. 1). Najczęściej pirolizę prowadzi się w temperaturze od 400°C do 1000°C , a czas przebywania surowca w reaktorze wynosi od kilku minut w przypadku pirolizy wolnej oraz do 0,5 sekundy dla pirolizy bardzo szybkiej. Niska temperatura prowadzenia procesu oraz powolne ogrzewanie surowca, sprzyjają powstawaniu produktów stałych, temperatura wysoka natomiast, pozwala na uzyskanie większych ilości produktu ciekłego. W przypadku zastosowania bardzo szybkiej pirolizy w temperaturze 900°C , można otrzymać produkty gazowe (Rys. 2). W zależności od rodzaju surowca dobierane są odpowiednie warunki procesu, co umożliwia uzyskanie pożądanego produktu. Konwencjonalnie stosowana piroliza, w której przyrost temperatury jest powolny była stosowana przez tysiące lat, a jej głównym produktem był węgiel drzewny. W procesie pirolizy powolnej, biomasa jest podgrzewana do około 500°C . Czas przebywania par w reaktorze wynosi od 5 do 30 minut. Odbywa się to znacznie wolniej niż w przypadku pirolizy szybkiej. Długi czas przebywania cząstek w komorze powoduje wtórną konwersję pierwotnie powstałych produktów. Składniki fazy gazowej reagując między sobą, tworzą fazę stałą – węglową i fazę ciekłą. Poddany pirolizie surowiec może być utrzymywany w stałej temperaturze lub powoli podgrzewany, a opary mogą być systematycznie usuwane w trakcie procesu. Innym wariantem pirolizy jest prowadzenie procesu w warunkach próżniowych [4].



Rysunek 2. Główne produkty pirolizy biomasy w zależności od warunków prowadzenia procesu.
Figure 2. The main products of biomass pyrolysis depending on the conditions of the process performing

Piroliza szybka jest procesem prowadzonym w wysokiej temperaturze, w którym biomasa jest podgrzewana z dużą szybkością bez dostępu powietrza. Do produktów tego procesu zalicza się produkty gazowe, aerozole oraz zwęgloną pozostałość. Po schłodzeniu i skropleniu fazy gazowej i aerozoli, uzyskuje się brunatną ciecz, której wartość opałowa jest o połowę mniejsza w porównaniu z tradycyjnie otrzymywanym olejem napędowym. W procesie pirolizy szybkiej otrzymuje się 60–75% wagowych ciekłego biooleju, 15–25% wagowych stałych produktów węglowych oraz 10–20% wagowych produktów gazowych, które nie uległy skropleniu, a ich ilość zależy od rodzaju zastosowanego surowca. Zaletą procesu jest to, że nie generuje ona odpadów, ponieważ bioolej i produkty zwęglone są wykorzystywane, jako paliwo, a gazy mogą być zwracane do procesu. Pirolizę szybką można scharakteryzować za pomocą kilku charakterystycznych cech. Jedną z nich jest już wspomniana wcześniej duża szybkością ogrzewania. W procesie tym istotna jest szybkość przenikania ciepła, którą ułatwia zastosowanie w procesie drobno zmielnego materiału. Kolejną cechą pirolizy szybkiej jest staranna kontrola temperatury procesu, która mieści się w przedziale od 450 do 900°C. Trzecią cechą pirolizy szybkościowej jest krótki czas przebywania par w reaktorze (poniżej 2 sekund). Ostatnią cechą charakterystyczną jest natomiast szybkie chłodzenie i skraplanie par i aerozoli w celu uzyskania biooleju [5].

Tabela 1. Zestawienie warunków prowadzenia pirolizy oraz zawartości poszczególnych produktów dla pirolizy szybkiej i pirolizy powolnej

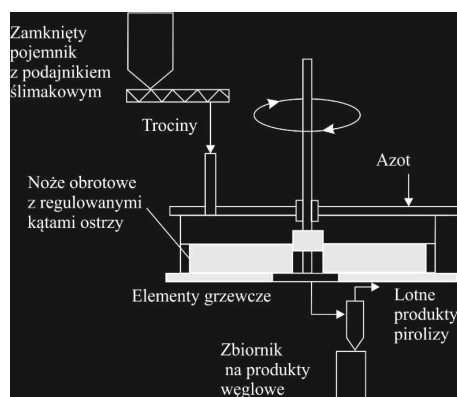
Table 1. List of the conditions for pyrolysis and the content of individual products for the rapid and the slow pyrolysis

Rodzaj pirolizy	Warunki prowadzenia procesu	Zawartość poszczególnych produktów		
		Frakcja ciekła	Karbonizat	Gaz
Piroliza szybka	Proces zachodzi w temperaturze od 500°C do 700°C, krótki czas przebywania pierwotnych produktów w strefie konwersji	75%	12%	13%

Rodzaj pirolizy	Warunki prowadzenia procesu	Zawartość poszczególnych produktów		
		Frakcja ciekła	Karbonizat	Gaz
Piroliza powolna	Niska temperatura procesu, poniżej 550°C, długi czas przebywania pierwotnych produktów w strefie konwersji	30%	35%	35%

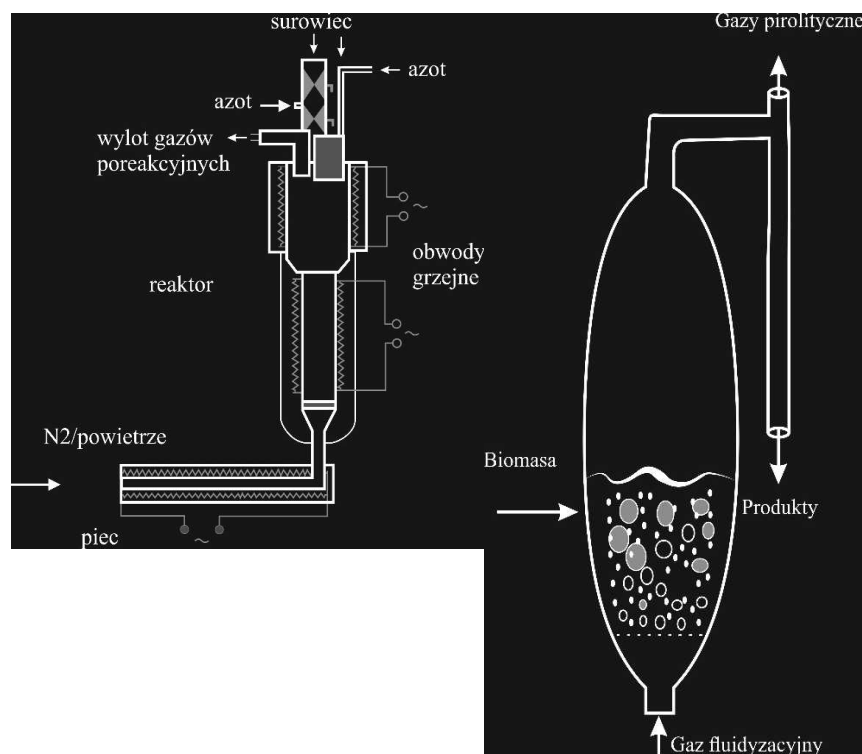
3. RODZAJE REAKTORÓW STOSOWANYCH W PIROLIZIE

Piroliza ablacyjna jest jednym z typów pirolizy szybkiej, która polega na wykorzystaniu ciśnienia w zakresie od 5 do 200 barów w celu dociśnięcia elementu grzejnego i biomasy. Biomasa przesuwa się szybko wzdłuż elementu grzejnego i topi się na jego powierzchni pozostawiając za sobą warstwę oleju, który ulatnia się w postaci pary. Najbardziej korzystną temperaturą prowadzenia procesu mieści się w zakresie 550–600°C. Urządzenie do pirolizy ablacyjnej posiada przekładnię, która wprawia w ruch obrotowy element grzejny. Reaktory ablacyjne nie wymagają stosowania gazu nośnego, jednak w przypadku tych urządzeń konieczne jest kontrolowanie powierzchni i ruchomych elementów w wysokich temperaturach. Wadą tego procesu mogą być wysokie straty ciepła poprzez nagrzewane elementy. W innych typach pirolizy, szybkość procesu jest ograniczona przez szybkość przenoszenia ciepła przez cząstki biomasy, dlatego stosuje się w nich małe cząstki, w przypadku pirolizy ablacyjnej nie jest wymagane tak duże rozdrobnienie. W metodzie tej stosuje się cząstki o wielkości do 6 mm. W pirolizie ablacyjnej ciepło jest dostarczane za pośrednictwem elementu grzejnego, który jest dociskany do biomasy dzięki wywieranemu na ten element ciśnieniu. Szybkość procesu zależy od zastosowanego ciśnienia, prędkości biomasy względem powierzchni wymiany ciepła oraz od temperatury procesu. Wysokie ciśnienie pomiędzy elementem grzewczym, a cząstkami biomasy jest osiągnięte w wyniku działania siły odśrodkowej lub mechanicznie (Rys. 3) [5–7].



Rysunek 3. Schemat reaktora ablacyjnego
 Figure 3. Scheme of the ablation reactor

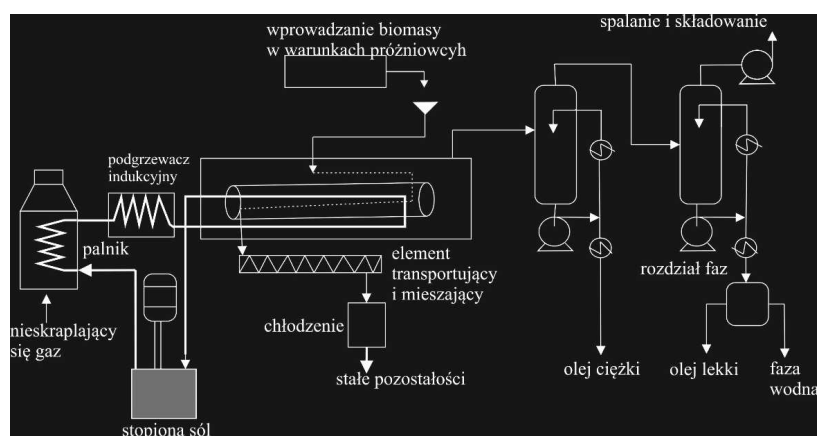
Reaktor ze złożem fluidalnym stanowi kolumna. Materiałem wypełniającym są krzemionki pod różną postacią, które są w odpowiedni sposób rozdrobnione, co pozwala na utworzenie warstwy fluidyzującej, która pozwala na doskonale rozprzeczanie ciepła po elementach grzewczych. Ciepło w tym procesie jest dostarczane poprzez ściany reaktora oraz za pośrednictwem gorącego gazu. Jest ono przeniesione poprzez konwekcję i kondukcję. Fluidyzacja przyczynia się do wymieszania się materiału ulegającego pirolizie oraz złoża, a także do podwyższania ich temperatury. Podgrzewanie cząstek powoduje uwalnianie produktów gazowych i par, które mieszają się w strumieniu gazu fluidyzującego, a następnie opuszczają reaktor u jego szczytu. Następnie ulegają skropleniu. W celu uzyskania wysokich wydajności ciekłych produktów, w procesie tym stosuje się małe cząstki o średnicach nie większych niż 3 mm, ponieważ właśnie wielkość cząstek jest parametrem ograniczającym przepływ ciepła. Do fluidyzacji oraz transportu biomasy w procesie wykorzystuje się znaczne ilości gazu nośnego. Reaktor ze złożem fluidalnym może być wyposażony w pośrednie ogrzewanie elektryczne. Złoże może stanowić katalizator o określonym rozmiarze ziarna. Gazem nośnym zapewniającym fluidyzację jest gaz obojętny. Pełni on również funkcję w ciągu pobocznym, gdzie „wypłukuje” tlen ze śluzu załadowczej. Ogrzewanie odbywa się za pośrednictwem trzech niezależnych obwodów grzewczych, które są nawinięte na rurę doprowadzającą gaz nośny do reaktora (Rys. 4) [8, 9].



Rysunek 4. Schemat reaktora fluidyzacyjnego
 Figure 4. Scheme of a fluidized bed reactor

Proces pirolizy próżniowej został wprowadzony w latach pięćdziesiątych XX wieku. Reaktor (Rys. 5) jest podgrzewany za pośrednictwem stopionych soli. Proces prowadzi się pod ciśnieniem 20 kPa w zakresie temperatur od 480 do 520°C. Piroliza próżniowa charakteryzuje się niskim przepływem ciepła i masy. W procesie tym szybkość ogrzewania jest mniejsza niż w poprzednich metodach, ale powstające produkty gazowe są usuwane tak samo szybko, jak w przypadku wcześniej opisanych metod. W metodzie tej stosuje się większe cząstki oraz próżnię, co wymaga zastosowania większej aparatury i jest związane z wyższymi kosztami. W procesie tym otrzymuje się mniejsze ilości ciekłych produktów (od 60 do 65%) niż w przypadku wcześniej opisanych metod (od 75 do 80% produktów ciekłych). Powstałe produkty są odparowywane i szybko usuwane z reaktora przez próżnię. Następnie produkty te są skraplane, co prowadzi do uzyskania oleju. Składniki oleju często mają wysokie temperatury wrzenia. Przy braku próżni związki te mogą ulegać dalszemu rozkładowi do związków o niższej temperaturze wrzenia. Szybkie odparowanie pod próżnią zmniejsza ryzyko wtórnego rozkładu. Biomasa jest transportowana za pośrednictwem ślimakowej przekładni śrubowej do zbiornika, z którego jest przenoszona systemem powietrznym do cyklonu. Stąd materiał spada zgodnie z siłą grawitacji, na

sito, które wibrując, rozdziela go na cząstki o określonej wielkości. Cząstki o wielkości od 0,5 do 40 mm są wysyłane do układu próżniowego z zastawkami, który składa się z dwóch obrotowych komór dozujących połączonych szeregowo. Pomiedzy komorami znajduje się pompa ssąca. Za pomocą tych samych komór dozujących, odprowadzane są powstałe produkty. System ten zapobiega napływowi tlenu do układu oraz ulatnianiu się gazowych produktów. Produkty gazowe są przenoszone z reaktora do dwustopniowego systemu składającego się z pakowanych kolumn. Do pierwszej z nich trafiają ciężkie frakcje biooleju, a do drugiej lekkie frakcje biooleju oraz woda pirolityczna. Frakcje olejowe są następnie mieszane, a woda pirolityczna przed trafieniem do kanalizacji jest neutralizowana [10–14].



Rysunek 5. Schemat reaktora do pirolizy próżniowej
Figure 5. Scheme of a vacuum pyrolysis reactor

Innym rozwiązaniem w pirolizie jest reaktor typu Auger'a, który nie wymaga stosowania gazu nośnego i pracuje w niższej temperaturze (400°C). W reaktorze tym piroliza przebiega w sposób ciągły. Materiał, który podlega procesowi pirolizy jest przesuwany za pomocą ślimakowej przekładni śrubowej wzdłuż cylindrycznej, podgrzewanej rury. W czasie przemieszczania się wzdłuż rury, wsad nagrzewa się do wymaganej temperatury procesu (od 400°C do 800°C). Osiągnięcie pożądanej temperatury powoduje powstanie par i produktów gazowych. Powstaje również karbonizat. Pary są skraplane, w wyniku czego uzyskuje się bioolej. Takie rozwiązanie pozwala na obniżenie kosztów związanych z zużyciem energii. Czas przebywania par w reaktorze można modyfikować poprzez zmianę długości elementu doprowadzającego do układu skraplającego.

Wady i zalety reaktorów wykorzystywanych w pirolizie zestawiono w Tabeli 2 [10, 13].

Tabela 2. Wady i zalety reaktorów stosowanych do pirolizy oraz ilości otrzymywanego biooleju przy ich pomocy

Table 2. Advantages and disadvantages of reactors used in pyrolysis and quantities of bio-oil obtained with their help

Rodzaj reaktora	Wady stosowania w pirolizie	Zalety stosowania w pirolizie	Ilość powstającego biooleju
Reaktor ablacyjny	Szybkość procesu ograniczona przez szybkość dostarczenia ciepła do reaktora, a nie cząstek poddawanych pirolizie. Reaktor jest kosztowny. Sam proces również jest kosztowny ze względu na powstające straty ciepła podczas ogrzewania elementów grzejnych	W trakcie procesu nie jest wymagane stosowanie gazu nośnego, wsad nie musi być tak bardzo rozdrobniony jak w innych metodach (do 6 mm), stosunkowo niska temperatura procesu (poniżej 600°C)	75%
Reaktor fluidyzacyjny	Konieczność stosowania małych cząstek, stosowanie gazu nośnego	Duża szybkość przepływu ciepła, dobrze wymieszane składniki stałe, prosta budowa reaktora	75%
Reaktor próżniowy	Stosunkowo długi czas przebywania cząstek stałych w reaktorze, nie jest to typowa metoda szybkiej pirolizy, mała ilość otrzymywanego biooleju, konieczność stosowania obniżonego ciśnienia	Wymagana niższa temperatura prowadzenia procesu, możliwość stosowania mniejszego rozdrobnienia wsadu w porównaniu do innych reaktorów, nie jest wymagane stosowanie gazu nośnego	35–50%
Reaktor Augera	Występowanie ruchomych części w strefie ogrzewania, problemem może być przeprowadzenie procesu na dużą skalę ze względu na ograniczony przepływ ciepła, zastosowanie tego reaktora zmniejsza koszty procesu	Niska temperatura prowadzenia procesu (400°C), nie wymaga stosowania gazu nośnego, nieduża aparatura	30–50%

4. ODPADY JAKO ŹRÓDŁO ENERGII

Wykorzystywanie zasobów biomasy cieszy się coraz większym zainteresowaniem na całym świecie z powodu wyczerpywania się paliw kopalnych oraz z powodu troski o ochronę środowiska. Piroliza jest procesem odgrywającym znaczącą rolę w konwersji biomasy. Wadą pirolizy jest to, że proces ten jest bardzo złożony, a na szereg zachodzących przemian może wpływać wiele czynników. Głównymi składni-

kami biomasy są hemiceluloza, celuloza oraz lignina, które stanowią odpowiednio 20–40, 40–60 oraz 10–25% wag. lignocelulozowej biomasy. Wcześniejsze badania wykazały, że pirolizę biomasy można podzielić na cztery etapy: usuwanie wilgoci, rozkład hemicelulozy, celulozy oraz ligniny [15].

Odpady rolnicze składające się ze skórek owoców, łusek ryżu, czy kolb kukurydzy są łatwo dostępnym i tanim materiałem służącym do pozyskiwania energii oraz biowęgla. Jednym z najbardziej wartościowych odpadów rolniczych są skórki pomarańczy, które składają się głównie z celulozy, hemicelulozy i pektyn. Spośród produkowanych owoców cytrusowych, aż 75% stanowią pomarańcze. Głównym producentem pomarańczy są Chiny. Do tej pory przeprowadzono wiele badań nad wykorzystaniem skórek pomarańczy do redukcji zanieczyszczeń. Skórki pokrywane metalem, czy modyfikowane kwasami lub zasadami, mają właściwości adsorbujące przypominające wykorzystywane w tym celu żele. Zmodyfikowane skórki pomarańczy mogą służyć do usuwania metali ciężkich stanowiących zanieczyszczenia wód. Natomiast wysuszone i sproszkowane skórki pomarańczy mają zdolność usuwania barwników z wody w procesie adsorpcji. Niewiele badań nad skórkami dotyczy ich wykorzystania w celu usuwania zanieczyszczeń organicznych. W usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody dobrze sprawdza się węgiel aktywny, jednak jego stosowanie jest ograniczone ze względu na związane z tym koszty [16].

4.1. ODPADY ZE SKÓREK POMARAŃCZY

Skórki pomarańczy są pozostałością po produkcji soków pomarańczowych. Zgodnie z danymi z 2006 roku rocznie produkuje się sok z 19,8–33 milionów ton pomarańczy, w wyniku czego uzyskuje się aż od 8 do 20 milionów ton odpadów. Odpady te mogą być wykorzystywane jako dodatek do pasz dla zwierząt, jednak ich transport przyczynia się do niszczenia w procesie korozji, przyczep transportujących skórki do miejsca wykorzystania. Przeprowadzono badania, w których skupiono się na wpływie temperatury pirolizy w przedziale 300–600°C i wielkości cząstek na skład produktów, skład powstałego gazu oraz wartość opałową powstałych produktów węglowych. Otrzymane wyniki pozwoliły na uzyskanie informacji, że większy wpływ na te parametry ma temperatura niż wielkość cząstek. Do głównych produktów, które otrzymano w procesie pirolizy skórek z pomarańczy należą produkty gazowe, zwęglone stałe produkty oraz woda. Smoła węglowa stanowi jedynie 6% wagowych odpadów poddanych pirolizie. Wzrost temperatury procesu z 300 do 600°C powoduje zmniejszenie ilości powstających produktów węglowych. Jednocześnie taka zmiana temperatury procesu powoduje wzrost wartości opałowej o 3000 kJ/kg. Rozpatrując wpływ wielkości cząstek, lepsze wyniki w procesie pirolizy uzyskuje się stosując mniej rozdrobione skórki o wielkościach większych niż 800 μm w porównaniu do cząstek o wielkości mniejszej niż 300 μm . Stosując większe cząstki uzyskuje się wzrost wydajności otrzymywanej zwęglonej pozostałości oraz zwiększenie wartości opałowej o 700 kJ/kg [16].

Zwiększenie temperatury procesu z 300 do 600°C powoduje zwiększenie ilości otrzymywanego gazu o 7%. Procentowa zawartość wodoru wzrasta wraz ze wzrostem temperatury procesu o 9% oraz o 4% przy zastosowaniu większych cząstek. Zawartość metanu zwiększa się o 4% przy zwiększeniu wielkości cząstek, natomiast zawartość dwutlenku węgla maleje wraz z zastosowaniem większych cząstek. Zmiany temperatury i wielkości cząstek nie wywierają wpływu na zawartość pozostałych składników gazu koksowniczego [17].

W innych badaniach przeprowadzono pirolizę skórek pomarańczy uprzednio wysuszonych na powietrzu. W wyniku procesu prowadzonego w temperaturze 700°C, uzyskuje się 53,1% wagowych biooleju, 21,1% wagowych węglowych produktów oraz 25,8% wagowych produktów gazowych. Na uwagę zasługuje fakt, że proces generuje małe ilości popiołu (2,94% wagowych). Natomiast uzyskany bioolej jest źródłem wartościowych związków takich, jak: fenole, ksyleny, benzeny i styreny. Głównym składnikiem otrzymanego biooleju jest limonen [18].

4.2. MIKROALGI

Ciekawym rozwiązaniem jest pozyskiwanie paliw z mikroalg, które szczególnie w krajach azjatyckich są wykorzystywane jako składnik żywności dla ludzi i zwierząt oraz jako nawóz, ponieważ rośliny te mają zdolność wiązania azotu atmosferycznego. Przewagą uprawy mikroalg nad uprawą roślin oleistych jest to, że mikroalgi podwajają swoją biomasę w bardzo krótkim czasie (w ciągu 24 godzin). Kolejną zaletą alg jest to, że nie wymagają dużego obszaru uprawy. Ponadto olej w algach może stanowić powyżej 80% suchej masy tych glonów, co czyni je konkurencyjnym surowcem do produkcji paliwa w porównaniu z innymi roślinami uprawnymi (Tabela 3) [19].

Tabela 3. Porównanie ilości pozyskanego paliwa w zależności od rodzaju rośliny uprawnej
Table 3. Comparison of the amount of fuel obtained depending on the type of crop

Roślina uprawna	Ilość pozyskanego oleju w dm ³ z 1 hektara uprawy
Kukurydza	172
Soja	446
Olej palmowy	5950
Mikroalgi (o zawartości oleju w biomacie 70%)	136 900

Poddanie gatunku *Nannochloropsis* sp. procesowi pirolizy konwencjonalnej w reaktorze z nieruchomym złożem, pozwoliło na otrzymanie 31,1% mas. biooleju w temperaturze 400°C [19].

W Chinach przeprowadzono proces pirolizy sinic, które należą, podobnie jak glony, do organizmów samożywnych. Pomysł wykorzystania tych organizmów w procesie pozyskiwania biooleju wynika z ich nadmiernego wzrostu w następstwie procesu eutrofizacji. Zagospodarowanie tych organizmów pozwoliłoby nie tylko

pozyskać paliwo, ale też poprawić stan środowiska. W przeprowadzonym procesie, w temperaturze 500°C i w reaktorze ze stałym złożem, uzyskano bioolej, który stanowił 54,97% wagowych, a wartość opałowa pozyskanego oleju wynosiła 31,9 MJ/kg [20].

4.3. ODPADY Z OPON

Odpady z opon stanowią zaledwie 2% wszystkich odpadów, jednak gospodarka tymi odpadami przyciąga dużą uwagę. Dzieje się tak dlatego, że odpadowe opony stanowią duże obciążenie dla środowiska naturalnego, a po drugie dlatego, że recykling opon generuje wysokie koszty. Każdego roku produkuje się około 1,5 mld opon. Do pirolizy opon stosowano różne techniki. Jedną z nich jest piroliza z wykorzystaniem reaktorów ze złożem fluidalnym, która została dokładnie przebadana przez Kaminsky'ego i współpracowników. Złoże w reaktorze stanowiła krzemionka, która była nanoszona za pomocą gazu fluidyzującego, którym był azot lub para wodna. Średnica wewnętrzna reaktora wynosiła 15,4 cm. W procesie tym, prowadzonym w temperaturze 740°C, otrzymywano z 1 kilograma na godzinę 30,2% wagowych oleju pirolitycznego. Przeprowadzono również pirolizę całych opon na większą skalę (200 kilogramów surowca na godzinę). W procesie tym, prowadzonym w temperaturze 700°C, uzyskano 26,8% wagowych oleju. Ponadto wyniki badań pokazują, że wyższa temperatura procesu prowadzi do większej ilości produktów węglowych i gazu pirolitycznego [21–23].

Innym przykładem badań na skalę laboratoryjną były badania Williamsa i Brindle'a, którzy prowadzili pirolizę rozdrobnionych opon (wielkość cząstek mieściła się w przedziale 1,00 do 1,40 mm) na złożu fluidalnym i na skalę laboratoryjną. Proces prowadzono w zakresie temperatur 450–600°C i w reaktorze o średnicy 7,5 cm oraz wysokości 100 cm. Złoże reaktora stanowiła, tak jak w poprzednim procesie krzemionka. W procesie tym przez reaktor przepuszczano 200 g surowca na godzinę. Maksymalna wydajność oleju uzyskanego w tym procesie w temperaturze 450°C to 55% wagowych, ilość ta zmniejsza się do 43,5% wagowych, gdy temperatura procesu wzrasta do 600°C [23].

Innym przykładem pirolizy opon jest dwustopniowa piroliza katalityczna. W pierwszym etapie, opony były poddawane pirolizie w reaktorze ze złożem nieruchomym (ang. *fixed bed reactor*). Następnie uwolnione w procesie gazy pirolityczne były przepuszczane przez kolejny reaktor z nieruchomym złożem zawierającym katalizator zeolitowy. W badaniach tych skupiono się na wpływie temperatury na wydajność i skład otrzymanego oleju. W badaniach wykorzystano katalizatory zeolitowe typu Y oraz ZSM-5. Zastosowanie katalizatora powoduje otrzymanie mniejszych ilości oleju (55,8% wagowych), a także zwiększenie ilości powstających produktów gazowych (6,1% wagowych) oraz zwęglonej pozostałości (38,1% wagowych), które osadzają się na katalizatorze. Ponadto zastosowanie katalizatora spowodowało uzyskanie oleju o większej zawartości produktów, które w swojej struktu-

rze zawierają pojedynczy pierścień aromatyczny, takich jak: benzen, toluen i ksylen. Zaobserwowano również wzrost zawartości naftalen i jego alkilowych pochodnych w uzyskanym oleju. Zastosowanie katalizatora zeolitowego typu Y o większej powierzchni właściwej oraz większej wielkości porów w porównaniu z ZSM-5, powodowało otrzymywanie większych ilości związków aromatycznych. Natomiast zwiększenie temperatury reakcji z 430 do 600°C powodowało znaczące zmiany w stężeniach związków aromatycznych w otrzymanym oleju. W przypadku zeolitu typu Y nastąpił wzrost zawartości benzenu, toluenu i zmniejszenie ilości ksylenów w otrzymanym oleju pirolitycznym. Natomiast w przypadku pirolizy katalizowanej ZSM-5, uzyskiwano olej o zwiększonej zawartości benzenu, toluenu i ksylenów [24].

Innym pomysłem jest piroliza w reaktorze ze złożem wtryskowym (conical spouted bed). Zastosowanie takiego reaktora umożliwia prowadzenie procesu pirolizy opon w sposób ciągły, jak również, kiedy surowiec jest dostarczany partiami. Taki reaktor charakteryzuje prostota budowy. Stożkowa budowa reaktora pozwala na stosowanie dużych prędkości przepływu gazów, co usprawnia kontakt pomiędzy gazem i fazą stałą, co z kolei zwiększa szybkość ogrzewania i usprawnia wymianę ciepła pomiędzy fazami. Ponadto zwiększona prędkość przepływu gazu zapobiega defluidyzacji spowodowanej aglomeracją cząstek materiału złoża, nawet wtedy, gdy cząstki te są bardzo lepkie. Zaletą reaktora stożkowego ze złożem wtryskowym jest możliwość prowadzenia procesów ciągłych, co jest szczególnie istotne przy przeprowadzaniu pirolizy opon na większą skalę. Badania wykazały, że występują różnice w składzie frakcji olejowych otrzymywanych w procesie ciągłym i w przypadku dostarczania surowców partiami. Prowadzenie procesu w sposób ciągły powoduje otrzymywanie większej ilości produktów gazowych oraz pozwala otrzymać większą zawartość zarówno związków aromatycznych oraz niearomatycznych związków o długości łańcuchów węglowych od C_5 do C_{10} . Jednakże ten sposób prowadzenia pirolizy powoduje uzyskanie mniejszych ilości związków o dłuższych łańcuchach węglowych, zawierających powyżej 11 atomów węgla w cząsteczce niż wtedy, kiedy surowiec podawany jest partiami. Pirolizę prowadzono w zakresie temperatur od 425–600°C, co pozwoliło na zaobserwowanie zależności wzrostu temperatury prowadzenia procesu ze zwiększającą się ilością otrzymywanych związków aromatycznych w fazie lotnej oraz ze zwiększającą się ilością powstających produktów gazowych. Badania te ukazują korzyści stosowania procesu ciągłego, pomimo tego, że powstałe produkty ciekłe wymagają uwodornienia w celu wykorzystania ich jako paliwo. Zaletą procesu jest również otrzymywanie znacznych ilości limonenu [21].

Piroliza opon samochodowych i ciężarowych może prowadzić również do uzyskania limonenu z wydajnością 3,6% masowych. Taki proces został przeprowadzony w sposób ciągły w reaktorze próżniowym. Otrzymany w tym procesie olej pirolityczny został poddany destylacji, co pozwoliło na pozyskanie frakcji bogatej w limonen, który był głównym produktem w tym procesie. Frakcja bogata w limonen zawiera związki siarki, które są odpowiedzialne za jej nieprzyjemny zapach. Wysoka temperatura procesu powoduje zmniejszenie się ilości powstającego limonenu,

gdyż na skutek krakingu dochodzi do powstawania z limonenu trimetylobenzenu oraz *m*-cymenu oraz indanu. Wydajność limonenu zmniejsza się również wraz ze wzrostem ciśnienia panującego w reaktorze w czasie procesu. Ponadto, im dłuższy czas przebywania par w reaktorze tym wydajność limonenu jest niższa. Zgodnie z mechanizmem niskotemperaturowym, uzyskanie limonenu w procesie pirolizy opon jest wynikiem dimeryzacji jednostek izoprenowych. Dopuszcza się również możliwość powstawania limonenu w wyniku cyklizacji odpowiednich cząsteczek związków alifatycznych [25].

4.4. PIROLIZA TWORZYW SZTUCZNYCH

Poliolefiny są polimerami zawierającymi w swoim składzie jedynie atomy węgla i wodoru. W 2005 roku otrzymano około 100 milionów ton polietylenu i polipropylenu. Duża część tworzyw sztucznych jest wykorzystywana, po czym trafia do śmietników stanowiąc odpady stałe. Tworzywa sztuczne stanowiące śmieci pochodzące z gospodarstw domowych zawierają 66,9% poliolefin, 13,3% polistyrenu, 10,3% polichlorku winylu, 5,3% politereftalanu etylenu oraz 4,2% pozostałych. Poliolfiny mają duży potencjał do pozyskiwania z nich oleju, jako alternatywa dla pozyskiwania oleju z ropy naftowej. Piroliza poliolefin umożliwia pozyskanie do 95% produktów, które stanowi gaz i olej. Rośnie zainteresowanie katalitycznym krakingiem, ponieważ proces pirolizy zużywa mniejsze ilości energii oraz umożliwia pozyskanie bardziej wartościowych produktów niż w przypadku procesów z wykorzystaniem ropy naftowej. Zastosowanie katalizatora AlCl_3 lub mieszaniny AlCl_3 z TiCl_4 w procesie pirolizy polipropylenu, znacząco obniża temperaturę jej prowadzenia. Pirolizy tego polimeru przeprowadza się w temperaturze 500°C , natomiast zastosowanie niewielkich ilości katalizatora (0,1% AlCl_3), prowadzi do uzyskania tych samych produktów już w temperaturze 400°C . Dodatkowo zwiększenie ilości katalizatora umożliwia obniżenie temperatury procesu do 300°C , a zwiększenie ilości katalizatora umożliwia otrzymanie większej ilości gazu pirolitycznego oraz lekkiej frakcji oleju. Najlepsze rezultaty uzyskano stosując mieszaninę katalizatorów $\text{TiCl}_4:\text{AlCl}_3$ w stosunku 1:1. Większe ilości katalizatora prowadziły do reakcji wtórnych i powodowały mniejszą selektywność [26].

Opisane powyżej odpady poddane pirolizie można porównać pod względem ilości otrzymywanych produktów (stałych, ciekłych i gazowych) (Tab. 4).

Tabela 4. Zestawienie odpadów poddawanych pirolizie i ilości uzyskanych produktów: stałych, ciekłych i gazowych

Table 4. List of waste pyrolysis and the amount of products obtained: solid, liquid and gas

Odpad poddany pirolizie	Temp. procesu [°C]	Zastosowany reaktor	Ilość otrzymanego biooleju (% mas.)	Ilość otrzymanych produktów gazowych (% mas.)	Ilość otrzymanych produktów węglowych (% mas.)
Skórki pomarańczy	700	Reaktor zbiornikowy z mieszadłem	53,1	25,8	21,10
Mikroalgi (<i>Nannochloropsis sp.</i>)	400	Reaktor z nieruchomym złożem	31,1	24,00	24,2
Odpady z opon	450	Reaktor ze złożem fluidalnym	55	9	36
Odpady polipropylenu	500	Reaktor okresowy	60	20	18
Trawa	500	Reaktor ze złożem fluidalnym	61	13	11
Łuski ryżu	600	Reaktor ze złożem fluidalnym	22	35	26

UWAGI KOŃCOWE

Wykorzystanie odpadów do produkcji energii jest bardziej przyjazne dla środowiska naturalnego w porównaniu z wykorzystaniem paliw kopalnych. Wadą biopaliw pozyskiwanych z biomasy jest ich duża lepkość, ograniczona stabilność chemiczna oraz to, że mogą one także powodować korozję. Dlatego istotne jest poszukiwanie takich surowców, które zapewniają możliwie najwyższą jakość pozyskiwanego biopaliwa. Utylizacja odpadów oraz ich składowanie jest problematyczne, dlatego przetwarzanie odpadów w paliwo pozwala na zmniejszenie ich ilości poprzez uzyskanie paliw do procesów energetycznych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R.Z. Vigouroux, *Pyrolysis of biomass*, Stockholm 2001.
- [2] W. Pudlik, *Termiczna Przeróbka odpadów Podstawy teoretyczne*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2015.
- [3] J. Nadziakiewicz, K. Waclawiak, S. Stelmach, *Procesy termiczne utylizacji odpadów*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012.
- [4] J. Czarnocka, *The Archives of Automotive Engineering – Archiwum Motoryzacji*, 2015, **67**, 141.
- [5] Ch.U. Pittman, P.H. Steele, *Energy & Fuels*, 2006, **20**, 848.
- [6] D. Meier, H. Klaubert, S. Scholl, *Sposób do ablacyjnej pirolizy biomasy, zastosowanie sposobu do ablacyjnej pirolizy*, Patent WO04/076591 2004.

- [7] Y. Prins, Catalytic fast pyrolysis of biomass. [online], IEA Bioenergy, [dostęp: 2017-03-01]. Dostępny w internecie: <http://task34.ieabioenergy.com>
- [8] P. Kaushal, J. Abedi, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2010, **16**, 748.
- [9] J. Sokołowski, M. Marczewski, G. Rokicki, Recykling termiczno-katalityczny poliolefin i polistyrenu. [online], [dostęp: 2006-01-17]. Dostępny w internecie: <https://bit.ly/2H9SnT1>
- [10] D.M. Charles, U. Pittman, P.H. Steel, *Energy & Fuels*, 2006, **20**, 848.
- [11] M. Ryms, K. Januszewicz, W.M. Lewandowski, E. Klugmann-Radziemska, *Ecol. Chem. Eng.*, 2013, **20**, 93.
- [12] C. Roy, A. Chaala, H. Darmstadt, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1999, **51**, 201.
- [13] A.V. Bridgwater, D. Meier, D. Radlein, *Org. Geochem.*, 1999, **30**, 1479.
- [14] A.V. Bridgwater, G.V. Peacocke, *Renew. Sust. Rev.*, 2000, **4**, 1.
- [15] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zeng, *Fuel*, 2007, **86**, 1781.
- [16] B. Chen, Z. Chen, *Chemosphere*, 2009, **76**, 127.
- [17] L. Aguiar, F. Marquez-Montesinos, A. Gonzalo, J.L. Sanchez, J. Arauzo, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2008, **83**, 124.
- [18] R. Miranda, D. Bustos-Martinez, C. Sosa Blanco, M.H. Gutierrez Villarreal, M.E. Rodriguez Cantu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2009, **86**, 245.
- [19] M. Wądrzyk, J. Jakóbiec, *Acta Acrophysica*, 2011, **17**, 405.
- [20] Y. Chisti, *Biotechnol. Adv.*, 2007, **24**, 294.
- [21] G. Lopez, M. Olazar, R. Aguado, J. Bilbao, *Fuel*, 2010, **89**, 1946.
- [22] W. Kaminsky, C. Mennerich, Z. Zhang, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2009, **85**, 334.
- [23] P.T. Williams, *Waste Management*, 2013, **33**, 1714.
- [24] P.T. Williams, A.J. Brindle, *Fuel*, 2002, **81**, 2425.
- [25] M. Pakdel, D.M. Pantea, C. Roy, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2001, **57**, 91.
- [26] W. Kaminsky, I.J.N. Zorriquetta, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2007, **79**, 368.

Praca wpłynęła do Redakcji 3 marca 2018