



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

OPTIMALIZACE PODMÍNEK ZPLYŇOVÁNÍ BIOLOGICKY ROZLOŽITELNÝCH ODPADŮ

OPTIMIZATION OF GASIFICATION PROCESS OF BIODEGRADABLE WASTES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Patrik Elbl

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Lisý, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Ústav:	Energetický ústav
Student:	Bc. Patrik Elbl
Studijní program:	Strojní inženýrství
Studijní obor:	Energetické inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Martin Lisý, Ph.D.
Akademický rok:	2017/18

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Optimalizace podmínek zplyňování biologicky rozložitelných odpadů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Práce bude zaměřena na analýzu základních palivových charakteristik alternativních biomasových paliv (digestát, čistírenské kaly) a porovnání výsledků s publikovanými údaji. Stěžejní částí práce budou zplyňovací zkoušky vybraných vzorků paliv generátoru s fluidním ložem s cílem najít optimální podmínky zplyňovacího procesu. Dále otestování různých zplyňovacích médií a jejich vliv na kvalitu produkovaného plynu.

Cíle diplomové práce:

- Provést rešerži vlastností vybraných paliv.
- Provést rešerži zplyňování paliv z BRO.
- Stanovit optimální podmínky zplyňovacího procesu vybraných paliv.
- Stanovit vliv různých zplyňovacích medií na kvalitu produkovaného plynu.

Seznam doporučené literatury:

BASU, Prabir. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. Amsterdam: Elsevier, c2010. ISBN 978-0-12-374988-8.

TEIXEIRA, Rui Pedro de Jesus. Modelování a simulace zařízení pro zplyňování pevných paliv a odpadových materiálů: autoreferát disertační práce. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2010. Vědecké spisy Fakulty strojní. Autoreferáty disertačních prací. ISBN 978-80-248-2322-5.

BALÁŠ, Marek. Fluidní zplyňování biomasy. Brno: Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2017. Vědecké spisy Vysokého učení technického v Brně. Habilitační a inaugurační spisy. ISBN 978-80-214-5479-8.

QUASCHNING, Volker. Obnovitelné zdroje energií. Praha: Grada, 2010. Stavitel. ISBN 978-80-2-7-3250-3. Dostupné také z:
<http://www.digitalniknihovna.cz/mzk/uuid/uuid:cfbe8df0-1677-11e6-ae73-005056827e51>

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce má za cíl pojednat o zplyňování biologicky rozložitelných odpadů. Teoretická část se zabývá zplyňováním se zaměřením na fáze zplyňování, druhy zplyňovacích reaktorů a polutanty obsažené v generovaném plynu, především dehtu. Dále je zde uvedena charakteristika alternativních biomasových paliv, a to digestátu a čistírenského kalu. Praktická část je věnována zplyňování na zplyňovacím reaktoru s fluidním ložem s cílem otestovat možnosti zplyňování těchto paliv, stanovit jejich specifikace a vliv různých zplyňovacích médií. V závěrečné části jsou diskutovány výsledky odebraných plynů a dehtů.

Klíčová slova

Zplyňování, dehet, biologicky rozložitelné odpady, digestát, čistírenský kal

ABSTRACT

The aim of the diploma thesis is to discuss the gasification of biodegradable waste. The theoretical part deals with gasification with focus on gasification phases, types of gasification reactors and pollutants contained in the generated gas, especially tar. Further, there is listed the characteristic of alternative biomass fuels, namely digestate and sludge waste. The practical part is devoted to gasification on a fluidized bed reactor with the aim to test the possibilities of gasification of these fuels, to determine their specifications and the influence of various gasification media. In the final part there are discussed the results of the collected gases and tar.

Key words

Gasification, tar, biodegradable waste, digestate, sewage sludge

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

ELBL, P. *Optimalizace podmínek zplyňování biologicky rozložitelných odpadů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Lisý, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci na téma **Optimalizace podmínek zplyňování biologicky rozložitelných odpadů** vypracoval samostatně pod vedením svého vedoucího práce Ing. Martina Lisého, Ph.D. Vycházel jsem pouze ze svých vědomostí a znalostí, odborných konzultací a s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na konci práce.

V Brně dne 22. 5. 2018

.....
Bc. Patrik Elbl

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval svému vedoucímu práce Ing. Martinu Lisému Ph.D. za obětavou spolupráci, cenné rady, připomínky a odborné vedení po celou dobu řešení tématu diplomové práce.

Poděkování patří rovněž panu doc. Ing. Marku Balášovi Ph.D. a Ing. Otakaru Štelcovi za odbornou pomoc a čas, který mi věnovali při experimentálním měření.

Současně bych chtěl také poděkovat svým rodičům za motivaci a podporu, kterou mně během celého studia poskytovali. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat také své přítelkyni Erice za její lásku, trpělivost a pochopení.

Bc. Patrik Elbl

OBSAH

ÚVOD	11
1 ZPLYŇOVÁNÍ	12
1.1 Historie zplyňování	12
1.2 Teorie zplyňování	12
1.3 Fáze zplyňování	13
1.3.1 Fáze sušení a spalování	13
1.3.2 Fáze pyrolýzy	14
1.3.3 Fáze oxidace	14
1.3.4 Fáze redukce	14
1.4 Druhy zplyňovacích reaktorů	15
1.4.1 Zplyňovací generátor s pevným ložem	16
1.4.2 Zplyňovací generátor s fluidním ložem	17
1.4.3 Reaktor s unášivým proudem	19
1.5 Nečistoty ve vyrobeném plynu	20
1.5.1 Prach a tuhé částice	20
1.5.2 Alkalické sloučeniny	21
1.5.3 Sloučeniny obsahující dusík	21
1.5.4 Síra	22
1.5.5 Dehet	22
2 BIOLOGICKY ROZLOŽITELNÉ ODPADY	26
2.1 Zpracování bioodpadů	26
2.1.1 Kompostování	26
2.1.2 Bioplynové stanice	28
2.1.3 Karbonizace – biochar	28
2.2 Digestát	28
2.3 Čistírenský kal	31
3 ZPLYŇOVACÍ GENERÁTOR BIOFLUID 100	33
3.1 Popis zplyňovacího reaktoru	33
3.2 Složení generovaného plynu	34
4 METODIKA MĚŘENÍ	35
4.1 Odběr dehtu	35
4.1.1 Upravená odběrová trať	36
4.1.2 Analýza dehtu	38

4.2	Odběr plynu	39
4.2.1	On-line metoda odběru	39
4.2.2	Off-line metoda odběru	40
4.2.3	Analýza plynu	40
4.3	Vstupní palivo.....	42
4.3.1	Dávkování paliva.....	44
5	PRŮBĚH MĚŘENÍ.....	45
5.1	Cíle měření	45
5.2	Průběh experimentů	45
5.2.1	Zplyňování digestátu	45
5.2.2	Zplyňování kalu.....	48
6	VÝSLEDKY MĚŘENÍ.....	50
6.1	Výsledky a zhodnocení generovaného plynu	50
6.1.1	Srovnání jednotlivých vzorků plynu	52
6.2	Výsledky a zhodnocení dehtu.....	54
6.2.1	Srovnání jednotlivých vzorků dehtu	57
6.3	Optimalizace podmínek zplyňování	58
7	ZÁVĚR.....	60
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	62
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	66
	SEZNAM OBRÁZKŮ	68
	SEZNAM TABULEK.....	69

ÚVOD

Hlavní podíl na světové výrobě energie je v současné době stále založen na využívání fosilních paliv. S rostoucím tlakem, nejen Evropské unie, se však podíl fosilních paliv každoročně snižuje a tradiční konzervativní energetika je postupně nahrazována obnovitelnými zdroji. Využívání fosilních paliv má negativní dopad na životní prostředí z důvodu emisí vznikajících při jejich spalování, zejména emise CO₂, které se podílejí na změnách klimatu a globálním oteplování. Také je nutno podotknout, že fosilní paliva zde nebudou navždy, neboť jejich zásoby v průběhu několika desítek až stovek let zcela vymizí.

V poslední době se kromě sluneční a větrné energie, geotermální energie a energie vody stále více využívá energie z biomasy. Právě biomasa má z obnovitelných zdrojů největší potenciál na výrobu elektřiny, tepla či pohonných hmot. Odpadní biomasa, do které řadíme bioodpady jako je např. čistírenský kal a digestát, nachází uplatnění v jejím termickém zpracování.

Proces zplyňování je znám již řadu let a je jedním z termochemických procesů zpracování biomasy. Jedná se o transformaci tuhého paliva na hořlavý plyn, jenž je možno využít pro výrobu tepelné či elektrické energie ve spalovacích motorech, plynových turbínách nebo i v palivových článcích. Zplyňovat lze jakýkoliv organický materiál či fosilní palivo. V současné době se zplyňování využívá i pro zpracování biologicky rozložitelných odpadů s cílem jejich snížení.

V této práci je diskutována právě problematika biologicky rozložitelných odpadů, a to digestátu a čistírenského kalu. Cílem bylo otestovat možnost zplyňování digestátu a čistírenského kalu a stanovit jejich specifikace. Tyto paliva byla zplyňována na atmosférickém zplyňovacím reaktoru s fluidním ložem Biofluid 100. Pro vybraná paliva byly provedeny odběry generovaného plynu a dehtu a stanoveny jejich analýzy. U odebraných vzorků plynu bylo sledováno jejich složení, zejména podíl výhřevných složek a samotná výhřevnost vzorku. Vzorky dehtu byly rozděleny dle klasifikace ECN, tedy klasifikace dle rozpustnosti ve vodě a schopnosti kondenzace. Dále bylo sledováno množství BTEX¹ sloučenin a obsah prachu. Na základě výsledků byly stanoveny optimální podmínky zplyňovacího procesu a vliv zplyňovacího média.

¹ BTEX je zkratka označující 6 konkrétních sloučenin, jedná se o benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny (ortho-, meta- a para- izomery)

1 ZPLYŇOVÁNÍ

1.1 Historie zplyňování

Nejdůležitější událostí v historii zplyňování bylo objevení produkce plynu při suché destilaci² uhlí a dřeva v 17. století. K prvnímu praktickému využití získaného plynu však došlo až v roce 1792 Williamem Murdochem, který jeho spalováním zajistil osvětlení svého domu. V 1. polovině 19. stol. bylo založeno mnoho společností a produkce plynu se stala významnou komerční záležitostí. Společnost The Gas Light and Coke Company ve Velké Británii vyráběla syntetický plyn z uhlí, který pak sloužil k osvětlení The Westminster Bridge [23, 26].

Za první úspěšnou konstrukci zplyňovacího reaktoru lze považovat reaktor od bratří Siemensů, který byl patentován v roce 1861. O pár let později sestrojil Nicolas August Otto první čtyřtákní motor poháněný plynem generovaným z uhlí. Právě díky tomu se zachoval pojem „plynový pedál“ [23, 25].

V 1. pol. 20. stol. došlo k velkému vývoji mnoha různých zplyňovacích generátorů. V roce 1922 vyvinul německý výzkumník Winkler fluidní zplyňovací generátor na uhelný prach a v roce 1923 francouzský inženýr Imbert patentoval souprůdný zplyňovací reaktor. Následovaly další reaktory, kdy roku 1931 představila firma Lurgi reaktor s pohyblivým ložem a 10 let poté pánové Koppers – Totzek reaktor s unášivým proudem. Během 2. světové války, kdy byl nedostatek kapalných paliv, došlo k rozšíření malých zplyňovacích jednotek, které vyráběly plyn z uhlí a dřeva pro pohon nejen osobních automobilů, ale i lodí a vlaků. Jednalo se přibližně o 1 milion zplyňovacích reaktorů. Toto velké číslo může naznačovat dobrou plynofikační praxi a bezproblémový provoz. Ve skutečnosti většina času byla věnována údržbě a generálním opravám. Při zplyňování dřeva nebylo čištění plynu ve většině případů dostatečné, a proto není překvapení, že plynové generátory byly zakázány. Bylo to také zapříčiněno tím, že po skončení 2. světové války byla ropa zase dobře dostupná [6, 25].

Ropná krize, která vypukla roku 1973 hrála velkou roli v opětovném zájmu o vývoj nových technologií zplyňování nejen v Evropě, Severní Americe, ale zejména v rozvojových zemích využívající zemědělské odpady. V 80. a 90. letech 20. stol. byly provedeny výzkumy týkající se vlivu různých provozních podmínek na proces zplyňování, jako např. zplyňování vzduchem, parou, nebo kombinací pára-vzduch, pára-kyslík [23].

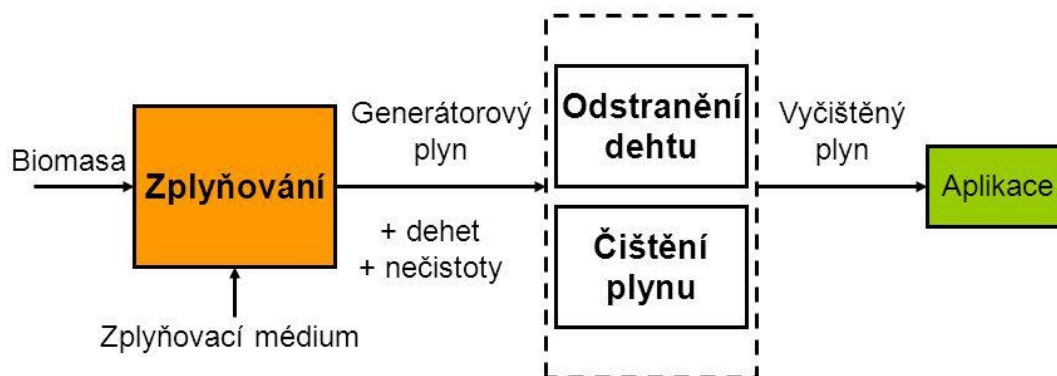
1.2 Teorie zplyňování

Zplyňování je jedním z termochemických procesů zpracování biomasy. Zplyňování můžeme tedy charakterizovat jako přeměnu uhlíkatého paliva v pevném či kapalném skupenství na směs hořlavých plynů za působení zplyňovacího média při vysokých teplotách³. Směs plynů je tvořena především CO, H₂, CH₄, CO₂, N₂ a H₂O. Výhřevnost výsledného syntézního plynu závisí na druhu zplyňovacího média. Při použití vzduchu má produkovaný plyn přibližně výhřevnost 4–7 MJ·m⁻³_n, a proto takto vzniklý plyn není vhodný pro přenos plynovody, ale jeho použití nachází uplatnění pro výrobu elektrické energie ve spalovacích turbínách a plynových motorech. Tato nízká výhřevnost je především dána naředěním plynu dusíkem (až 50 % N₂). Pokud je jako zplyňovací médium použita směs vzduchu s kyslíkem, popřípadě s vodní parou, dosahuje výhřevnost vzniklého plynu hodnoty 10–15 MJ·m⁻³_n.

² suchá destilace (pyrolýza, karbonizace) termický rozklad probíhající bez přístupu vzduchu

³ typické teploty zplyňování jsou v intervalu 750–1000 °C

Jak už bylo zmíněno výše vzniklý plyn obsahuje nejen výhřevné složky⁴, ale také doprovodné⁵ a znečišťující⁶, kterým je potřeba věnovat velkou pozornost, viz další kapitoly [25, 26, 52]. Obrázek 1.2 ukazuje grafické schéma zplyňování biomasy.



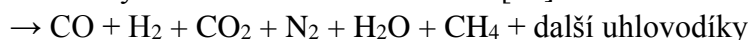
Obr. 1.2: Schéma zplyňování [14]

Dle chemického hlediska je proces zplyňování biomasy složitý a zahrnuje mnoho dějů:

- tepelný rozklad paliva na plyn, kondenzující páry a dřevěné uhlí tzv. pyrolýza
- následné tepelné štěpení par na plyn a pevný uhlík
- zplyňování pevného uhlíku kyslíkem, oxidem uhličitým nebo vodní parou
- částečná oxidace hořlavých plynů, vedlejších složek a pevného uhlíku

1.3 Fáze zplyňování

Obecně lze zplyňování biomasy charakterizovat následovně [40]:



biomasa + O₂ (H₂O) → dehet + úlet + popel



Snahou je při zplyňování získat co největší podíl žádoucích složek (výhřevných) a naopak eliminovat množství nežádoucích složek (znečišťujících). Jak již bylo řečeno v předchozí kapitole, zplyňování se skládá z mnoha složitých dějů, které můžeme rozdělit do čtyř základních fází [6, 23, 25, 26, 52]:

1.3.1 Fáze sušení a spalování

Jedná se o endotermní proces, tzn. spotřebovává teplo. Toto teplo může být získáno přímo v reaktoru oxidací (hořením) části paliva nebo může být přivedeno z okolního prostředí. Hlavním cílem sušení⁷ je tedy ohřev paliva na teplotu varu vody, kdy dochází k odpařování vody obsažené v palivu a následuje postupný ohřev na vyšší teplotu. Při teplotě okolo 250 °C se začínají z paliva uvolňovat plynné látky, které reagují s kyslíkem a začínají probíhat první exotermní reakce, tedy reakce, při nichž se teplo uvolňuje na rozdíl od reakcí endotermních. Tuhý uhlík, který zbyl po odplynění, se zapojuje do procesu oxidace a jeho reakce s kyslíkem probíhá do té doby, než jsou všechny hořlavé látky v palivu spáleny a zůstávají pouze minerální látky, které tvoří popel.

⁴ mezi výhřevné složky patří CO, H₂, CH₄ a další vyšší uhlovodíky

⁵ doprovodné složky tvoří zejména CO₂, H₂O a N₂

⁶ dehet, sloučeniny síry, halogeny, prach aj.

⁷ hlavními faktory ovlivňující rychlost sušení jsou teplota, počáteční vlhkost paliva, rychlost posuvu paliva sušící zónou a přenos tepla

1.3.2 Fáze pyrolýzy

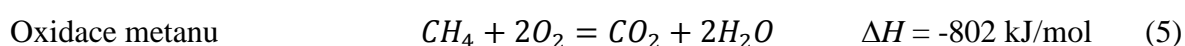
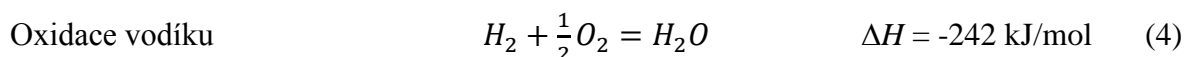
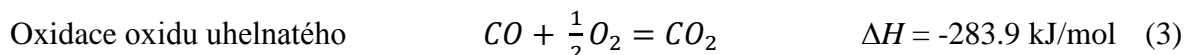
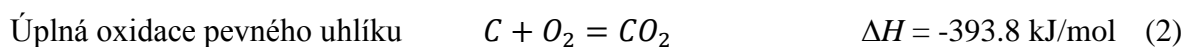
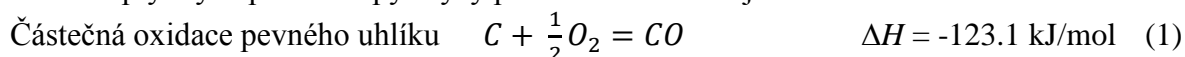
Pyrolýza je tepelný rozklad paliva bez přístupu oxidačního média (kyslíku, vzduchu). Pyrolytický proces je velmi důležitý, neboť zahrnuje reakce v pevné i plynné fázi, které výrazně ovlivňují kvalitu produkovaného plynu. Průběh pyrolýzy je téměř totožný s předešlou fází, tedy ohřev paliva, odstranění přebytečné vody, následný ohřev paliva na vyšší teplotu a uvolňování plynných látek, avšak s tím rozdílem, že zde není přítomno okysličovadlo. Právě díky absenci okysličovadla se uvolněná směs plynů (CO a CO₂) neúčastní dalších reakcí a tvoří základ produkovaného energetického plynu. Odplyněné palivo stále zůstává v generátoru a obsahuje tuhý uhlík (polokoks), který je vlivem pohybu paliva v generátoru buď dokonale, nebo nedokonale spálen.

Jediným tuhým produktem je pyrolýzní zbytek, který se skládá z 80–85 % tuhého uhlíku, 15–20 % prchavých látek a 0–2 % popele, který je závislý na obsahu popelovin v daném palivu.

Pyrolýzní tekutinou je myšlen pyrolýzní olej, který je výsledným produktem pomalých pyrolýzních procesů. Pyrolýzní olej z biomasy je tvořen směsí tmavě hnědých až nažloutlých viskózních, kyselých produktů s různými vlastnostmi a může být kontaminován tuhými látkami a vodou, přičemž obsah vody se odvíjí od vlhkosti daného paliva. Tyto produkty jsou převážně tvořeny aromatickými uhlovodíky a dehtem.

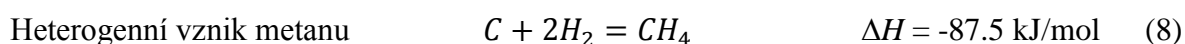
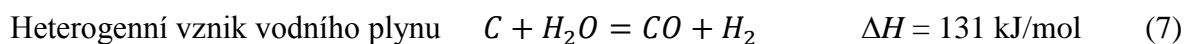
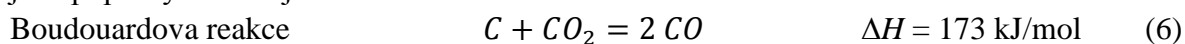
1.3.3 Fáze oxidace

Tato fáze se nachází v oblasti přívodu zplyňovacího média. Spalovací exotermická reakce zajistí dodání potřebné energie pro endotermickou reakci zplyňovacího procesu. Oxidace uhlíku a plynných produktů pyrolýzy probíhá dle následujících rovnic:



1.3.4 Fáze redukce

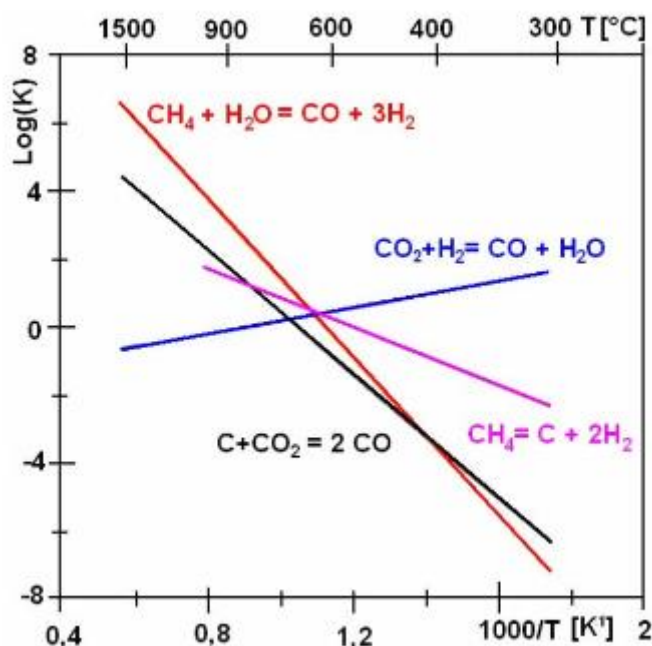
Hořlavé látky v produkovaném plynu vznikají redukcí oxidu uhličitého CO₂ na oxid uhelnatý CO tzv. Boudouardova reakce, dále vodní páry H₂O na vodík H₂ (heterogenní⁸ reakce). Souběžně může uhlík reagovat s vodíkem za vzniku metanu CH₄. Všechny tyto reakce probíhají bez přítomnosti kyslíku, což způsobí snižování teploty plynu. Většina uhlíku je spálena nebo zredukována na CO, H₂ nebo CH₄, popřípadě odchází v popelu ve formě nedopalu. Tyto reakce jsou popsány následujícími rovnicemi:



Metanizační rovnice (rovnice 8) je jednou z mnoha metanizačních reakcí, dle kterých se metan vytváří. Tato rovnice je nejpravděpodobnější, neboť vyžaduje nejméně aktivační energie. Intenzita těchto reakcí vzrůstá s teplotou (nad 1100 °C) a s tlakem (0.6–0.8 MPa). Rovnováhu reakcí v závislosti na teplotě nám ukazuje obrázek 1.3.4.

⁸ heterogenní reakce jsou reakce, v nichž vystupují látky rozdílného skupenství

Je důležité zmínit, že výše uvedené hodnoty reakčního tepla ΔH jsou uvedeny při standardních podmínkách, tj. $T_0 = 293.15 \text{ K}$ a $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$. Pro endotermické reakce jsou hodnoty reakčních tepel kladné, pro exotermické reakce záporné. Za určitých podmínek mohou tyto reakce probíhat i opačným směrem.



Obr. 1.3.4: Graf závislosti výsledných reakcí na teplotě [26]

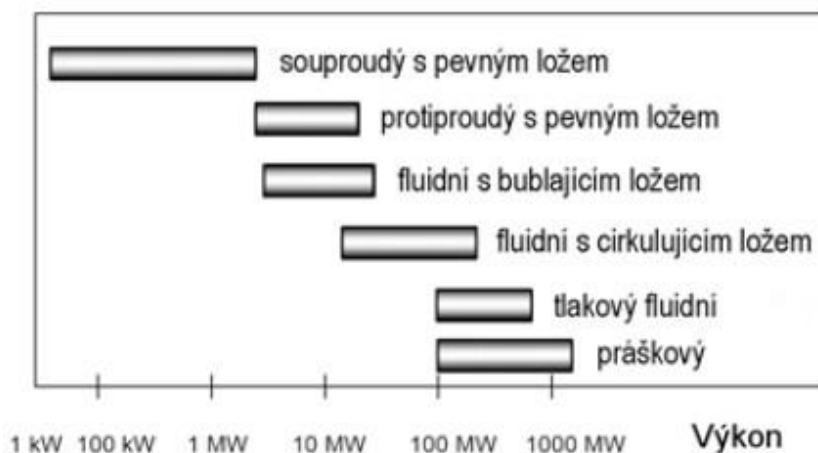
1.4 Druhy zplyňovacích reaktorů

V průběhu vývoje zplyňovacích technologií bylo navrženo, zkonstruováno a testováno několik typů zplyňovacích reaktorů s cílem zvýšení výkonu, provozního tlaku a zdokonalení samotné konstrukce. Zplyňovací reaktory bývají obecně označovány jako generátory, ve kterých probíhá celá řada procesů (sušení, pyrolýza, redukce a oxidace). Tyto procesy byly popsány v předešlé kapitole. Dle konstrukce reaktoru je můžeme rozdělit do tří základních skupin: [5, 6, 23, 24, 37]

- s pevným ložem (soproudé, protiproudé, s křížovým tokem)
- s fluidním ložem (s cirkulující, bublinkující nebo hustou fluidní vrstvou)
- ostatní – zejména s unášivým proudem

V současnosti jsou nejvíce používány reaktory s pevným a fluidním ložem. Reaktory s pevným ložem pracují nejčastěji při atmosferickém tlaku a jsou používány pro menší až střední výkony, viz obr. 1.4. Tyto reaktory nejsou tak finančně náročné jako reaktory s fluidním ložem, které se používají pro větší výkony a pracují buď při atmosferickém, nebo vyšším tlaku (1.5–2.5 MPa).

Cílem moderních reaktorů je minimalizovat tvorbu dehtů. To je zajištěno tím, že reaktory pracují ve vícestupňovém zplyňování. Snahou je oddělit jednotlivé procesy tak, aby byly dehty spáleny v plynném stavu a bez přítomnosti pevných paliv, čímž by se zlepšily i podmínky pro smíchání se vzduchem.



Obr. 1.4: Orientační výkon různých zplyňovacích generátorů [40]

1.4.1 Zplyňovací generátor s pevným ložem

Tento generátor patří mezi nejrozšířenější typ reaktoru, využívaný na zplyňování biomasy. Teplo potřebné pro proces zplyňování může být přiváděno přímo s palivem (autotermně⁹) nebo nepřímým předáním tepla přes výměník tepla (alotermně¹⁰). Zplyňovací generátor s pevným (někdy označován také sesuvným) ložem má pracovní teplotu v intervalu od 750 °C do 1100 °C. Jako zplyňovací médium se ve většině reaktorů používá vzduch z důvodu nulových nákladů. Dle způsobu proudění vzduchu lze generátory rozdělit do tří základních skupin [25, 52]:

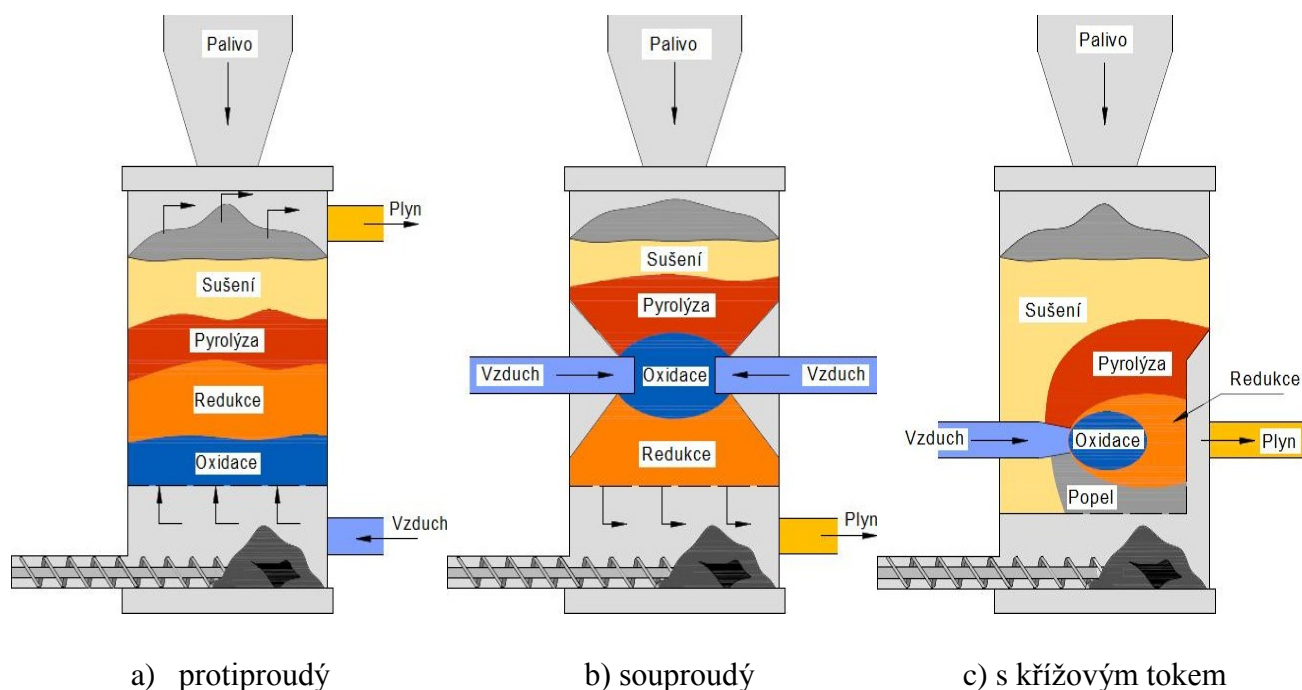
- **protiproudý reaktor (updraft)** – jedná se o technicky nejjednodušší z reaktorů viz obr. 1.4.1 varianta a). V horní části reaktoru dochází k přivodu paliva a vlivem postupného odhořívání klesá dolů. Zplyňovací médium (vzduch) je přiváděn ve spodní části reaktoru pod rošt. Vzniklý plyn proudí proti směru přivodu paliva a je odváděn v horní části reaktoru. Plyn je průchodem skrz palivo ochlazen pod 250 °C a pohlcuje pyrolýzní produkty a vodní páru. Výhodou tohoto typu reaktoru je možnost použití různých druhů paliva a umožňuje zplyňovat i paliva s vyšším obsahem vlhkosti (do 30 %). Vnitřní výměna tepla umožňuje dosahovat vysokou termickou účinnost a nízkou tlakovou ztrátu. Nevýhodou je vysoký obsah dehtových látek a pyrolýzních produktů v plynu.
- **souproudý reaktor (downdraft)** – nejpoužívanější konstrukce tohoto reaktoru pochází od francouzského inženýra Imbertana, který navrhl vstupní hrdlo paliva ve tvaru „V“. Tato konstrukce vychází z patentu podtlakového reaktoru z roku 1923. Souproudý reaktor ve většině případů využívá dávkování paliva do horní části reaktoru a přívod zplyňovacího média je buď shora, nebo může být zaveden z boční části. Vyrobený plyn pak proudí stejným směrem jak palivo, viz obr. 1.4.1 varianta b). U tohoto reaktoru jsou stejné procesní zóny jako u protiproudého, ale s tím rozdílem, že jsou v jiném pořadí.

⁹ Při autotermním zplyňování musí být do reaktoru přiváděn kyslík, jenž zajistí potřebné spalovací exotermní reakce, které dodají potřebné teplo pro zplyňování. Nejčastěji je však používán vzdušný kyslík, což má za následek naředění produkovaného plynu dusíkem ze vzduchu, a tedy i snížení výhřevných složek. Výhřevnost takto produkovaného plynu se pohybuje v rozmezí 2,5–8 MJ·m⁻³_n. Naředění generátorového plynu dusíkem se dá předejít použitím čistého kyslíku. Toto opatření má ale za následek zvýšení investičních a provozních nákladů.

¹⁰ Při alotermním zplyňování je produkován plyn o výhřevnosti až 14 MJ·m⁻³_n. Nevýhodou je zajištění přísunu tepla, což vyžaduje složitější zařízení s vyššími investičními náklady. Zplyňovacím médiem bývá vodní pára. Přísun tepla pro alotermní zplyňování se realizuje předehevem zplyňovacího média a paliva otopem stěn reaktoru nebo přenosem tepla inertním materiálem přímo do reaktoru [20, 52].

V nejužším místě reaktoru se nachází oxidační pásma, kde je zajištěn přívod zplyňovacího média. Na rozdíl od protiproudého reaktoru je plyn méně znečištěn dehtem, což je zapříčiněno vysokými teplotami v redukční zóně ($>900\text{ }^{\circ}\text{C}$), které umožňují efektivnější rozklad pyrolýzních produktů. Nevýhodou tohoto typu reaktoru je vyšší obsah prachových částic. Zařízení je také náročnější na návrh zplyňovací komory, neboť dochází ke klenbování mezi pyrolýzní a redukční zónou. Tato koncepce je také náročnější na palivo z hlediska jeho granulometrie¹¹ a vlhkosti. Vlhkost paliva by neměla překročit 20 %_{hm}. Při vyšší hodnotě vlhkosti v palivu je potřeba více tepla pro její odpaření a snižuje se tak teplota v oxidační a redukční zóně, čímž se zvyšuje i koncentrace dehtu ve výstupním plynu.

- **reaktor s křížovým tokem** – tento typ reaktoru byl navržen pro zplyňování dřevěného uhlí. Palivo se dávkuje v horní části reaktoru, zplyňovací médium se zavádí v boční části skrz stěnu a produkovaný plyn je odváděn skrz stěnu proti přívodu zplyňovacího média. Proces zplyňování se vyznačuje vysokými teplotami (až $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$), což může vést k problémům s odolností konstrukčního materiálu reaktoru. Nevýhodou tohoto typu jsou vyšší nároky na kvalitu dřevěného uhlí a malý rozsah pracovního výkonu.



Obr. 1.4.1: Typy zplyňovacích reaktorů s pevným ložem [25]

1.4.2 Zplyňovací generátor s fluidním ložem

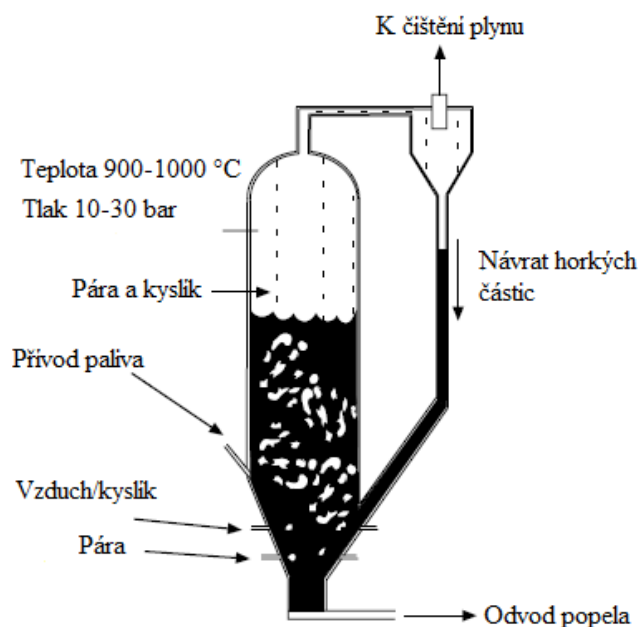
V případě zplyňovacího generátoru s fluidním ložem dochází ke zplyňování drobných částic paliva ve vzhledu vzduchu. Tento reaktor vynalezl v roce 1921 Fritz Winkler a o 5 let později byl používán pro pohon plynových motorů. Reaktor s fluidním ložem byl dlouhý čas používán pouze pro technologii zplyňování uhlí. V porovnání s generátorem s pevným ložem, který potřebuje poměrně specifickou surovinu, jsou fluidní lože variabilnější, a proto vhodná ke

¹¹ zrnitost paliva

zplyňování biomasy. Ve zplyňovacím zařízení s fluidním ložem se vzduch a palivo mísí v horké vrstvě granulovaných pevných látek (inertní materiál např. písek). Ten zajišťuje stabilitu teplot fluidního lože a snižuje tvorbu dehtu. Z důvodu intenzivního míchání plynu a pevných látek ve fluidním loži nemůžeme rozlišovat fáze sušení, pyrolýzy, oxidace a redukce jako tomu bylo u generátoru s pevným ložem, avšak teplota je v celém rozsahu stejná. Zplyňovací teplota se pohybuje od 750–1000 °C. Na rozdíl od zplyňovacích generátorů s pevným ložem může být měněn poměr vzduchu a paliva, a tedy teplota lze regulovat velice snadno. Výsledný plyn však vždy obsahuje určitý dehet, který je potřeba odstranit. Další výhodou je snadný odvod popele, neboť nedochází k jeho tavení.

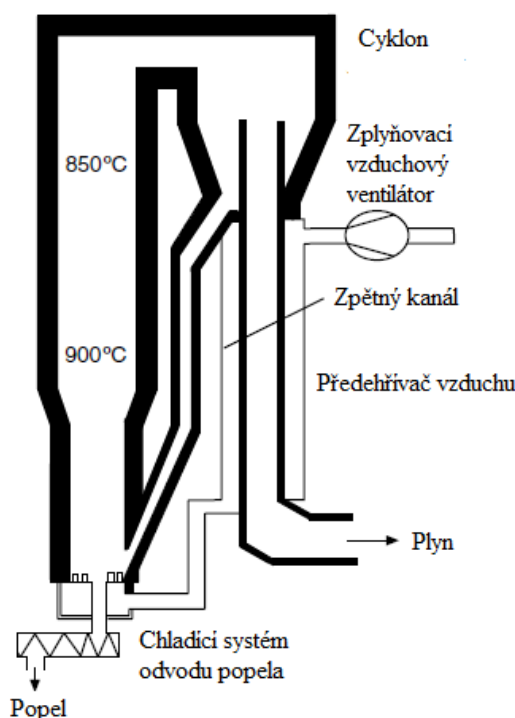
Zplyňovací generátory s fluidním ložem můžeme rozdělit dle fluidního chování do dvou hlavních typů: [6, 10]

- **reaktor s bublinkující (stacionární) fluidní vrstvou** – Hlavním znakem je viditelné rozhraní mezi fluidní vrstvou a prostorem nad ní, viz obrázek 1.4.2. Jedná se o jednoduché zařízení, které nachází uplatnění v menších provozech (do 50 MW). Obsah dehtu ve vyrobeném plynu bývá do 2 % v závislosti na provozních parametrech.

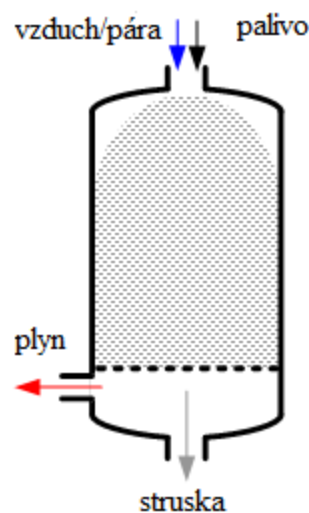


Obr. 1.4.2: Reaktor se stacionární fluidní vrstvou [6]

- **reaktor s cirkulující fluidní vrstvou** – Vyznačuje se tím, že nemá zřetelnou hladinu fluidní vrstvy, ale ohraničenou stropem reaktoru. Po výšce reaktoru se mění hustota fluidní vrstvy. U dna je nejvyšší a u stropu je nejnižší. Tento typ reaktoru se vyznačuje lepším využitím paliva a větším množstvím zreagovaného uhlíku, což je zapříčiněno tím, že unášené částice jsou zachycovány v cyklonu a jsou vráceny zpět do spodní části reaktoru. Díky tomu nachází uplatnění ve středních a velkých provozech. Obrázek 1.4.3 ukazuje schéma zařízení s atmosférickým tlakem, pracující v cirkulující fluidní vrstvě. V závislosti na použitém palivu a aplikaci tento generátor pracuje v rozsahu teplot 800 až 1000 °C. Horký plyn z generátoru prochází cyklonem, kde dochází k oddělení pevných částic spojených s plynem a vrací je zpátky na spodek zplyňovače. Předehříváč vzduchu je umístěn pod cyklonem z důvodu zvýšení teploty zplyňovacího vzduchu.



Obr. 1.4.3: Reaktor s cirkulující fluidní vrstvou [6]



Obr. 1.4.4: Reaktor s unášivým proudem [18]

1.4.3 Reaktor s unášivým proudem

Reaktor s unášivým proudem zplyňuje velmi jemné částice paliva dodávané do generátoru současně s oxidantem (kyslík, vzduch nebo pára). To vede k tomu, že částice paliva jsou strhávány proudem oxidantu procházející skrz reaktor v hustém oblaku. Tento typ reaktoru pracuje při velmi vysokých teplotách a tlacích a také v extrémně turbulentním proudění. Tyto skutečnosti způsobují rychlou konverzi dodávaného paliva a umožňují vysokou průchodnost. Zplyňovací reakce probíhají velmi vysokou rychlostí (typická doba zdržení je v řádu několika sekund) s vysokou účinností konverze uhlíku (98–99,5 %). Dehet, olej, fenoly a další látky na bázi kapalin vyrobené z devolatizace¹² uhlí uvnitř zplyňovače jsou rozloženy na vodík, oxid uhelnatý a na malé množství lehkých uhlovodíkových plynů. Velkou výhodou je schopnost se vypořádat téměř s jakoukoli uhlíkovou surovinou a vytvářet tak čistý plyn bez dehtu. Vzhledem k vysokým provozním teplotám (1300–1600 °C) dochází k tavení popela do sklovité inertní strusky. Schéma tohoto reaktoru je zobrazeno na obrázku 1.4.4 [18, 51, 52].

¹² z anglického slova devolatilization, což je odstranění těkavých látek z pevné látky [15]

1.5 Nečistoty ve vyrobeném plynu

Vyroběný plyn nachází poměrně široké uplatnění pro výrobu elektrické energie a tepla v kogeneračních jednotkách využívající pístové motory nebo turbíny. Největším problémem je však kvalita a čistota produkovaného plynu. Obsah nečistot může způsobovat postupné zanášení potrubí a armatur, zalepování pracovních a teplosměnných ploch, korozi a další problémy související se zadehtováním. Je důležité zmínit, že žádný zplyňovací reaktor nedokáže produkovat čistý plyn pro přímé využití ve spalovacích motorech a turbínách, a proto je vždy nutné tento plyn čistit. Systémy pro čištění plynu mohou obsahovat několik komponent, jako jsou cyklony, pračky nebo filtry, z nichž každá odstraňuje jednu nebo více nečistot. Tyto systémy vyrábějící buď palivo, nebo syntézní plyn se musí zabývat čištěním pěti primárních kontaminantů zahrnující: [6, 25, 41]

- prach a tuhé částice (TZL)¹³
- alkalické sloučeniny
- dehet
- sloučeniny obsahující dusík
- síra

Mezi další problémové nečistoty řadíme chlor, fluor a křemík. Křemík je sledován převážně ve spalovacích motorech, kde snižuje kvalitu mazacího oleje. Je nutné zmínit, že pro každou aplikaci platí však jiné zásady.

1.5.1 Prach a tuhé částice

Tuhé znečišťující látky vystupující z reaktoru jsou tvořeny anorganickými zbytky paliva (popelovinami), nezreagovanou biomasou ve formě zuhelnatělého materiálu (tzv. polokoksu), popřípadě inertním materiálem z lože zplynovače, jako je zemina, kamení či písek. Určitý podíl prachu tvoří také saze, které vznikají pyrolytickým rozkladem prchavé hořlaviny. Pyrolytický rozklad probíhá za nedostatku kyslíku a při relativně nízkých teplotách. Kondenzací par alkalických kovů mohou vzniknout další pevné částice.

Množství TZL ve vyrobeném plynu závisí především na konstrukci reaktoru (rychlost proudění plynu a velikost částic paliva) a na obsahu popeloviny v palivu.

Plyn obsahující větší množství tuhých částic je typický pro systémy s fluidním ložem, a to díky turbulentnímu proudění uvnitř reaktoru, a proto tyto systémy obsahují cyklony k oddělení inertního materiálu z produkovaného plynu. Cyklon slouží jako počáteční technologie odstraňování částic a odstraňuje velké množství hrubých částic, avšak jemné částice zůstávají v proudu plynu. Pokud tyto jemné částice nejsou odstraněny mohou způsobit při kombinaci s kondenzujícím dehtem provozní problémy jako jsou lepivé, těžko odstranitelné nánosy.

Jak již bylo řečeno, určitý podíl tuhých částic tvoří saze, které je velmi obtížné z plynu odstranit kvůli jejich malé velikosti (0,01 až 0,05 μm), a to i s použitím vysoce účinných odlučovačů částic. Mají velmi nízkou hustotu, a proto jsou snadno unášeny proudem plynu. Saze jsou díky své organické podstatě špatně vodou smáčivé, a proto odolávají i odstraňování pomocí vodní vypírky.

Nejčastějšími systémy odstraňování těchto částic jsou cyklonové a elektrostatické odlučovače, bariérové filtry a mokré pračky [24].

¹³ tuhé znečišťující látky

1.5.2 Alkalické sloučeniny

Obsah popele v případě biomasy je nízký – i přesto mohou některé jeho složky způsobovat provozní komplikace. Nízkotavitelné minerální látky (soli alkalických kovů) mohou způsobovat provozní problémy tím, že při teplotě zplyňování dochází k jejich odpařování a společně s generovaným plynem odcházejí z reaktoru nebo způsobují spékání popele uvnitř reaktoru. Jedná se zejména o sodík (Na) a draslík (K). Draslík je prvek nutný pro růst rostlin a jeho koncentrace v rychle rostoucích a energetických dřevinách je poměrně vysoká. Důležité je chemické složení popele, které určuje fyzikální vlastnosti jako je bod měknutí, tání nebo vypařování.

Jak bylo konstatováno výše vysoký obsah alkálií může způsobit nemalé provozní problémy. Sodné a draselné eutektické soli v popelu se mohou vypařovat při teplotě 700 °C. Na rozdíl od pevných částic, které lze odstranit např. bariérovými filtry, zůstanou odpařené alkalické sloučeniny v produkovaném plynu při vysoké teplotě. V důsledku toho nemohou být snadno odstraněny z proudu horkého plynu jednoduchou filtrací a dochází k jejich kondenzaci na pevných částicích typicky při teplotě 650 °C. Následuje usazování na chladnějších površích v systému (potrubí, výměníky tepla, expanzní lopatky turbín). Pokud nedojde k jejich odstranění během průchodu zařízením, kondenzují a usazují se až v konečném zařízení (spalovacím motoru, plynové turbíně).

Pokud je přítomen chlor, který je obsažen zejména v kůře nebo jako zbytek z umělých hnojiv, může docházet ke tvorbě chloridů např. chloridu sodného (NaCl). Chloridy mají bod tání v intervalu 350–800 °C, což představuje riziko nánosů ve výměnících tepla. V reaktoru mohou chloridy reagovat s přítomným vodíkem za vzniku kyseliny chlorovodíkové (HCl), která snižuje pH prací vody nebo kondenzátu [6, 21].

Alkalické soli také způsobují vážný problém s korozí použitých konstrukčních materiálů. Jedná se o tzv. vysokoteplotní korozi, která je zapříčiněna přítomností vanadu, který působí jako katalyzátor korozní reakce při spoluzplyňování biomasy a odpadu. V jiných případech mohou naopak alkalické soli některé katalyzátory deaktivovat (katalyzátory používané pro odstranění dehtů).

Tento problém usazování alkalických solí se řeší ochlazením plynu a odloučením jemných částic, na nichž soli kondenzují. Odloučení je realizováno pomocí elektrostatických filtrů nebo mokrých praček. Pokud proběhne filtrace při teplotě nižší než 500 °C, v plynu zůstane jen zanedbatelné množství alkalických solí [21, 41].

1.5.3 Sloučeniny obsahující dusík

V generovaném plynu se dusík vyskytuje ve formě N₂, ale také ve sloučeninách jako je čpavek a v menší míře ve formě kyanovodíku (HCN). Hlavní kontaminující látkou obsahující dusík v surovém plynu ze zplyňovačů na biomasu je však amoniak neboli čpavek (NH₃). Amoniak je tvořen z bílkovin a dalších látek obsahující dusík v biomase. Vysoce bohaté suroviny na bílkoviny jako jsou živočišné odpady nebo vojtěška vedou k větší produkci amoniaku. Produkce čpavku je také větší u tlakových zplyňovačů díky rovnovážným faktorům a v pyrolytických zařízeních v důsledku redukčního prostředí.

Spalování produkovaného plynu obsahující NH₃, popřípadě HCN je nežádoucí z toho důvodu, že vede k tvorbě NO_x, proto odstraňování amoniaku je vyžadováno pro zařízení v místech s přísnými předpisy o emisích NO_x. Je však důležité podotknout, že koncentrace amoniaku jsou relativně nízké u běžných surovin ve většině zplyňovačů [6].

Odstraňování výše zmíněných sloučenin z vody je značně obtížné z důvodu své vysoké rozpustnosti ve vodě. Při recirkulaci prací kapaliny do pračky se voda nasytí a není dále schopna jímat ani HCN, ani NH₃. Přítomnost NH₃ způsobuje tvorbu aminů na povrchu katalyzátorů v některých aplikacích, čímž dochází k jejich deaktivaci [28].

Sloučeniny obsahující dusík lze odstranit ze spalin použitím standardních metod pro redukcí NO_x jako jsou SCR¹⁴ nebo SNCR¹⁵. Před procesem spalování lze tyto sloučeniny odstranit použitím katalyzátoru pro rozklad NH₃. V případě nízkých teplot plynu je akceptovatelné i použití mokré vypírky [28].

1.5.4 Síra

Čerstvá biomasa obsahuje velmi malé nebo žádné množství síry. V dendromase¹⁶ je obsah síry pod hranicí 0.1 %_{hm}, biopaliva ze stébelnin obsahují maximálně 0.4 %_{hm}. Pro srovnání obsahuje černé uhlí do 0.8 %_{hm} síry a hnědé uhlí do 2 %_{hm}. Biomasa odvozená jako surovina komunálního tuhého odpadu nebo odpadní kal obsahuje síru, kterou je potřeba zachytit např. pomocí vápence. Je zajímavé, že takto odvozené suroviny obsahují malé množství vápníku, který sám o sobě napomáhá k zachytávání síry [33].

Ve spalovacích systémech se síra v palivu objevuje jako SO₂, což je relativně obtížně odstranitelné ze spalin bez přidání příslušného externího sorbentu. Při typickém způsobu zplyňování se 93 až 96 % síry vyskytuje jako H₂S (sulfan, zastarale také sirovodík), zbývající množství jako COS (karbonylsulfid) a ostatní sloučeniny na bázi síry, jako CS₂ (sulfid uhličitý) jen ve stopovém množství [5].

I přes velmi malý obsah síry je žádoucí její odstranění z plynu, neboť může způsobovat řadu provozních problémů. Společně s fluorem, chlorem a některými alkalickými solemi způsobuje korozi na ocelových konstrukčních materiálech. Může docházet také k degradaci olejů používaných pro mazání spalovacích motorů vlivem přítomnosti kyseliny sírové, chlorovodíkové a fluorovodíkové. Velké problémy způsobují sloučeniny síry u různých typů katalyzátorů, které mohou být napadeny a následně deaktivovány sírou (zejména kovové katalyzátory na bázi niklu, které slouží k odstraňování dehtů). Při využívání plynu v turbínách a palivových člancích je nutno brát zřetel právě na korozní vlastnosti síry [28].

Síru lze lehce extrahovat z H₂S absorpcí. Dále v zařízení na zplyňování jsme schopni ji extrahovat jako elementární síru, a tím vytvářet cenný vedlejší produkt pro rostliny. Technologie odstraňování síry pomocí mokré vypírky s aditivy je dobře zvládnuta, avšak velmi nákladná.

1.5.5 Dehet

Přestože je zplyňování známo již dlouhou dobu a byla vyvinuta celá řada reaktorů, tak je nutno podotknout, že žádný není schopen generovat plyn bez přítomnosti dehtů. Vznik této nežádoucí látky závisí na typu a druhu použitého paliva, na vlastnostech reaktoru – zejména na umístění pyrolýzní zóny, neboť dehet je vedlejší produkt pyrolýzních reakcí a v neposlední řadě závisí na řízení zplyňovacího procesu [33, 44].

- **Definice**

Dehet lze charakterizovat jako složitou směs látek s různou strukturou a chemickou povahou, které kondenzují na kovových površích při pokojové teplotě.

¹⁴ selektivní katalytická redukce

¹⁵ selektivní nekatalytická redukce

¹⁶ dřevní biomasa

Jedná se o viskózní kapalinu žlutohnedé až černé barvy s charakteristickým zápachem. Výhřevnost dehtu se pohybuje v rozmezí 20 až 40 MJ/kg. Dlouhou dobu zde existovala jakási názorová nejednotnost v přesné definici dehtu. Zlom přišel až po iniciativě několika pracovišť, která vytvořila tzv. „Tar protocol“, který se snaží o zavedení jednotné definice dehtu v následujícím znění: „*skupina látek s nejrůznější strukturou a chemickou povahou, definovaných jako suma organických látek s bodem varu vyšším než benzen (80.1 °C)*“. Nedílnou součástí „Tar protocol“ je však jednotná metodika odběru a analýzy dehtu, která zajistí možnost srovnání výsledků po celém světě.

- **Tvorba dehtu**

Při zahřívání biomasy dochází k rozpadu jejich molekulárních vazeb, nejmenší molekuly jsou uvolňovány ve formě těkavých plynů a větší molekuly, jako je celulóza, hemicelulóza a lignin se rozkládají na primární dehet. Tyto primární dehty jsou jakési úlomky původního materiálu a vyznačují se svojí nestabilitou. Při stejné nebo vyšší teplotě mohou reagovat na tzv. sekundární dehty. Se zvyšující se teplotou a delší dobou zdržení může docházet k transformaci sekundárních dehtů na dehty terciální. Je důležité zmínit, že s rostoucí teplotou klesá množství dehtů, avšak naproti tomu roste jeho stabilita, která znemožňuje jeho snadné odstranění z produkovaného plynu. Při pyrolýze dřeva a rašeliny v dusíkové atmosféře v teplotním rozsahu 500–800 °C bylo zjištěno, že maximální množství dehtu se uvolňuje při teplotě 500–550 °C a řádově činí 40–50 % prchavé hořlaviny. Dokonce při teplotě 800 °C byly ještě výtěžky dehtu 20 % [6, 29].

Cesta formování dehtu může být popsána následujícím schématem znázorňující jednotlivé teploty, při kterých se dané dehty vyskytují.

oxosloučeniny	→	fenolové étery	→	alkylfenoly	→	heterocyklické fenoly	→	PAH	→	vyšší PAH
400 °C		500 °C		600 °C		700 °C		800 °C		900 °C

Obr. 1.5.5: Formování dehtu [6]

- **Klasifikace dehtu**

Jak již bylo řečeno a jak ukazuje tabulka 1, dehet je směs různých uhlovodíků, z nichž benzen je nejtěžší složka typického dehtu. Může obsahovat také sloučeniny obsahující kyslík, deriváty fenolu, guajakol, veratrol, syringol¹⁷, volné mastné kyseliny a estery mastných kyselin. Výtěžek a složení dehtu závisí na reakční teplotě, typu reaktoru a výchozí surovině.

Dehet může být rozdělen do tří základních skupin: primární dehet, sekundární dehet a terciální dehet obsahující terciální alkyly a kondenzované terciální aromatické sloučeniny

Primární dehet vzniká během primární pyrolýzy. Obsahuje okysličené primární organické a kondenzovatelné molekuly. Primární produkty pocházejí přímo z celulóзовých, hemicelulóзовých a ligninových složek biomasy. Do této skupiny řadíme také cukry, alkoholy, ketony, aldehydy, fenoly, guajakoly, syringoly, furany aj.

Sekundární dehet vzniká při teplotě nad 500 °C. Primární dehet se začíná přeskupovat, vytváří více nekondenzovatelných plynů a těžších molekul, které označujeme jako sekundární dehet. Nedílnou složkou sekundárního dehtu jsou olefiny a fenoly.

¹⁷ odborná literatura uvádí, že právě syringol je zodpovědný za specifickou vůni dřevního kouře (uzené maso)

Terciární dehet – *terciární alkyly* zahrnují methylové deriváty aromatických sloučenin, jako je methylacenaftalen, methylnaftalen, toluen a inden. *Kondenzované terciární aromatické látky* tvoří polynukleární aromatický uhlovodík (PAH). Tato řada obsahuje také benzen, naftalen, acenaftalen, antracen/fenantren a pyren.

Zajímavostí je, že primární dehty zanikají předtím, než se objeví terciární produkty. Je to dáno právě zvyšující se teplotou (nad 800 °C), která ničí primární produkty dehtu, ale ne terciární.

Dále existuje klasifikace dehtu podle ECN, která rozděluje dehet dle schopnosti kondenzace a rozpustnosti ve vodě. Klasifikace je uvedena v kapitole 6.2.

Tabulka 1: Složení dehtu [5]

Typické složení dehtu	
Složka	Hmotnost (%)
Benzen	37.9
Toluen	14.3
Další jednojaderné aromatické uhlovodíky	13.9
naftalen	9.6
Další dvojjaderné aromatické uhlovodíky	7.8
Trojjaderné aromatické uhlovodíky	3.6
Čtyřjaderné aromatické uhlovodíky	0.8
Fenolické sloučenin	4.6
Heterocyklické sloučeniny	6.5
Ostatní	1.0

• Možnosti odstranění dehtu

Dehet může být odstraněn z generovaného plynu chemickými a fyzikálními metodami. Chemické metody eliminace dehtu spočívají v přeměně jeho molekul na molekuly menší. Fyzikální metody odstraňují dehet z toku dehtového odpadu. K dispozici je několik zařízení pro konverzi a odstranění dehtu, viz tabulka 2. Při udržování teploty plynu nad 300 až 350 °C nedochází ke kondenzaci dehtu.

Katalytické krakování je upřednostňováno před ostatními možnostmi čištění, neboť udržuje hodnotu spalného tepla dehtu přeměnou na jiné plyny. Pro katalytické krakování se nejčastěji používají kalcinované dolomity a niklové katalyzátory umístěné za zplyňovacím zařízením.

Použití ložních materiálů jako katalyzátorů pro snížení dehtu je velmi lákavou volbou. Mezi celou řadou materiálů, které byly zkoušeny výzkumným týmem pod vedením pana Pfeiffera, se zjistilo, že olivín je nejučinnější pro snížení dehtu v parním zplyňovači na biomasu. Další skupina pod vedením pana Rosse studovala použití aktivované hlíny, okyseleného bentonitu, surového bentonitu a hliněných cihel. Zatímco aktivovaná hlína zachytila největší množství dehtu, obyčejné hliněné cihly zachytily dvojnásobné množství dehtu, než co zachycuje písek nebo surový bentonit v parním zplyňovači na biomasu [5, 6]. Podobné testy byly provedeny i na VUT FSI v rámci dizertačních prací.

Tabulka 2: Metody odstraňování dehtu [6]

Chemické metody	Fyzikální metody
<ul style="list-style-type: none">• Katalytické krakování• Termální krakování• Plazmové reaktory (Pyroarc, Corona)• Katalytické ložní materiály	<ul style="list-style-type: none">• Cyklon• Filtry (přepážka, tkanina, keramika)• Elektrostatické odlučovače• pračky

Samotnou tvorbu a konverzi dehtu ovlivňují provozní parametry mezi které řadíme: teplotu a tlak reaktoru, zplyňovací médium, dobu setrvání při dané teplotě a v neposlední řadě je tvorba dehtu ovlivněna druhem a vlhkostí paliva.

2 BIOLOGICKY ROZLOŽITELNÉ ODPADY

Bioodpad je zkrácený název pro biologicky rozložitelné odpady, dále jen BRO. Bioodpadem, respektive BRO se dle vyhlášky 294/2005 Sb. rozumí takový odpad, který podléhá aerobnímu nebo anaerobnímu rozkladu. Bioodpady nebo také tzv. kompostovatelné odpady lze rozdělit na dvě hlavní skupiny, do nichž patří BRO a BRKO¹⁸ [27, 47]

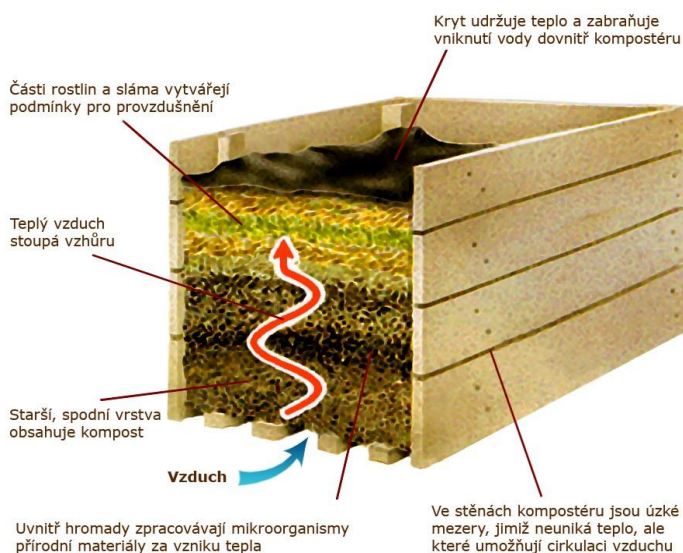
- **BRO** jsou všechny kompostovatelné odpady z prvovýroby v zemědělství, zahradnictví, myslivosti, rybářství, z výroby a zpracování potravin. Dále to jsou odpady ze zpracování dřeva a výroby desek, nábytku, celulózy, papíru a lepenky, odpady z kožedělného, kožešnického a textilního průmyslu, papírové a lepenkové dřevěné obaly, stavební a demoliční odpady a odpady z čištění odpadních vod.
- **BRKO** jsou odpady z domácností a jim podobné odpady z živností, úřadů i průmyslu. Mezi tyto odpady patří separovaný odpad z domácností a zahrad, dále odpady z veřejné zeleně, z tržišť a odpady z kuchyní a stravoven.

2.1 Zpracování bioodpadů

Bioodpad je surovina, kterou lze zpracovat a poté využít. Většina odborníků zastává, že nejlepší je bioodpad kompostovat, nebo zpracovávat v bioplynové stanici. Kompostování přináší oproti zpracování bioodpadů v bioplynové stanici jeden nezanedbatelný problém. Je totiž poměrně velkým zdrojem emisí skleníkových plynů, vznikajících při rozkladných procesech [8].

2.1.1 Kompostování

Je biologická metoda využívání bioodpadu, kterou se za přístupu vzduchu, při vhodné vlhkosti a činnosti mikroorganismů přeměňuje bioodpad na kvalitní přírodní hnojivo, tzv. kompost. Důležitým faktorem je poměr uhlíku a dusíku, který je zásadní pro průběh tohoto fermentačního procesu. Kompostovat můžeme v kompostéru, viz obr. 2.1.1, nebo na zahradě, kdy materiál navršíme na hromadu. Kompostování je jednou z cest, jak snížit celkovou produkci odpadů a snížit tak následné dopady na životní prostředí a efektivně využít bioodpad k výrobě kvalitního hnojiva [47].



Obr. 2.1.1: Průřez kompostérem [47]

¹⁸ biologicky rozložitelné komunální odpady

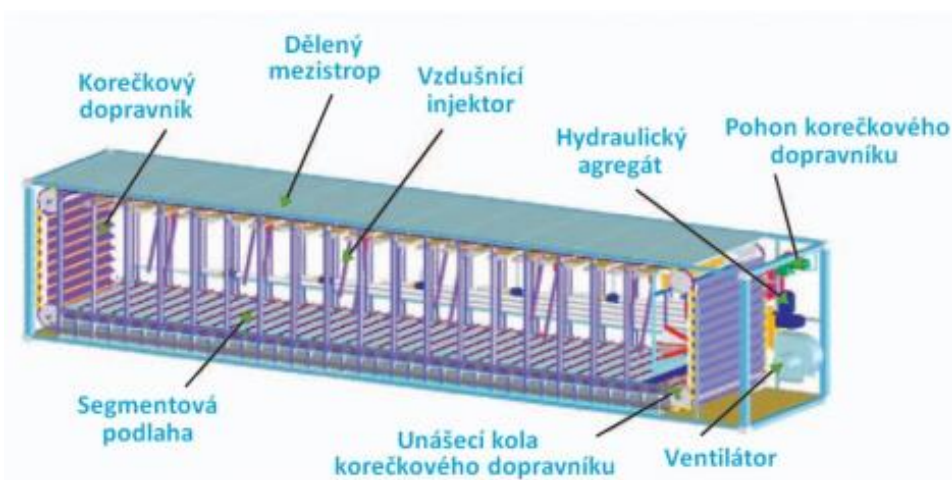
2.1.1.1 Energo kompost

V poslední době byly vedle klasických kompostářských postupů vyvinuty i technologie výroby energetických kompostů, které jsou určeny pro přímé spalování, zplyňování nebo pyrolýzu. Výroba výše uvedeného kompostu probíhá ve speciálním zařízení, které umožňuje zpracovat biomasu s nízkým obsahem sušiny (kaly) spolu s nasávkavou biomasou a vytvořený produkt dosušit bez energetického vstupu. Energetický kompost může být produkován jako sypný nebo může být lisován do pelet. Procesy řízené termofilní aerobní fermentace probíhají v aerobním fermentoru nebo ve fermentačních žlábkách, v teplotním pásmu 60–70 °C. Celková doba přeměny vstupních surovin na kompost je přibližně 96 hodin. Takto vzniklý energokompost–biopalivo dosahuje vlhkosti cca 30 % s minimální výhřevností 10 MJ/kg. Fermentor a jeho principiální schéma můžete vidět na následujících obrázcích 2.1.2 a 2.1.3 [1].

Jako příklad úspěšné aplikace bych uvedl slovenský projekt, kdy v obci Badín byla zprovozněna roku 2012 první elektrárna na výrobu elektrické energie z certifikovaného energokompostu jako biopaliva. Ročně se zde zpracuje přibližně 70 tisíc tun biologicky rozložitelných a nespotřebovaných zbytků, z kterých se následně vyprodukuje 50 tisíc tun certifikovaného energokompostu. Jedním z hlavních vstupních surovin jsou biokal, dřevní štěpka a seno. Z vyprodukovaného paliva je potom elektrárna schopná vyrobit přibližně 51 tisíc MWh elektrické energie za rok [36, 42].



Obr. 2.1.2: Aerobní fermentor EWA (Ecological Waste Apparatus) [1]



Obr. 2.1.3: Principiální schéma aerobního fermentoru [1]

2.1.2 Bioplynové stanice

Bioplynové stanice (BPS) slouží k úpravě a zpracování BRO pomocí anaerobní fermentace. Obecné rozdělení BPS je podle zpracovávaného substrátu na:

- zemědělské (statková hnojiva a zemědělská biomasa),
- čistírenské (kaly z ČOV¹⁹)
- ostatní – zpracovávající bioodpady a vedlejší živočišné produkty podle nařízení EP a Rady č. 1774/2002, případně zpracovávající biosložku mechanicky vytříděnou ze směšného komunálního odpadu.

Anaerobní digesce neboli metanová fermentace nebo metanizace je řízený proces rozkladu organických látek bez přístupu vzduchu. Koncovými produkty jsou bioplyn²⁰ a nerozložený zbytek tzv. digestát. Anaerobní rozklad organických látek můžeme rozdělit do čtyř hlavních fází. V první fázi – hydrolýze – dochází k rozkladu cukrů, tuků a bílkovin na nízkomolekulární vodorozpustné látky pomocí hydrolytických enzymů produkovaných fermentačními bakteriemi. Ve druhé fázi nazývané acidogeneze se vytváří zejména organické kyseliny, případně alkoholy. Ve třetí etapě tzv. acetogenezi probíhá oxidace organických kyselin a alkoholů na vodík, oxid uhličitý a kyselinu octovou. V poslední a zároveň nejdůležitější fázi metanogenezi dochází k rozkladu kyseliny octové na metan a oxid uhličitý a hydrotrofní metanogenní bakterie produkují metan z vodíku a oxidu uhličitého [7].

2.1.3 Karbonizace – biochar

Dalším perspektivním zpracováním bioodpadů je karbonizace za účelem vzniku tzv. biouhlu (z angl. biochar). Biochar je zuhelněná biomasa, která vzniká termickou přeměnou (pyrolýzou). V podstatě jde o obdobu dřevního uhlí, ale vyrobeného ze zbytkové a odpadní biomasy. Základní složkou biocharu je chemicky stabilní uhlík, který nepodléhá dalšímu rozkladu ani oxidaci. Ukládáním biocharu do půdy se zásadně zlepšuje její kvalita a mimo jiné uhlík obsažený v biocharu váže živiny a důležité látky (N, P, K aj.), které se z půdy nevyplavují. Další nesmírnou výhodou je jeho retenční schopnost, což znamená že zadržuje v půdě i vodu. Laboratorně i prakticky bylo ověřeno, že zvyšuje růst plodin se sníženou potřebou vody. Má pozitivní vliv i z globálního hlediska, neboť odebírá CO₂ z ovzduší. Bylo dokázáno, že uložením jedné tuny biocharu do půdy se odebere přibližně 3.5 tuny CO₂ z atmosféry. Jak již bylo řečeno, biochar je velmi podobný dřevnímu uhlí, avšak s tím rozdílem, že není určen ke spalování, ale měl by končit v zemědělské půdě [8, 9, 11, 30].

2.2 Digestát

• Definice a využití

Je fermentovaný zbytek z provozu bioplynové stanice. Je ho možné rozdělit na tuhou složku – separát a na tekutý fugát. Digestáty z BPS zpracovávající odpady v případě, že vyhovují limitům obsahu cizorodých látek, zejména těžkých kovů, mohou být použity jako organické hnojivo na zemědělské půdě na základě předpisů legislativy hnojiv nebo mohou být dále použity jako rekultivační digestát na nezemědělské půdě podle vyhlášky č. 341/2008 Sb., o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady. Tuhé digestáty mohou být též

¹⁹ čistírna odpadních vod

²⁰ Bioplynem se rozumí směs plynů obsahující 55-75 %_{obj} metanu a 23-43 %_{obj} oxidu uhličitého a cca 2 % vodíku. Ve stopových koncentracích se můžou objevovat i siričné a dusíkaté sloučeniny, které jsou příčinou možného zápachu bioplynu. Výhřevnost bioplynu o obsahu 60 % metanu je přibližně 25MJ/m³ [7].

následně kompostovány nebo upravovány na pěstební substráty. Fugát po odvodnění digestátu může být částečně recyklován v provozu BPS nebo vypouštěn na ČOV [7].

Běžná bioplynová stanice s výkonem 500 kW produkuje více než 10 000 tun digestátu za rok. Takto velké objemy produkovaného digestátu nemohou být použity lokálně jen jako hnojivo, neboť existuje mnoho omezení a nařízení týkajících se právě používání digestátu jako hnojiva. Jedno z omezení je např. množství, které může být použito na 1 m². Dalším problémem je skladování digestátu, neboť vyžaduje velké prostory a skladování takového materiálu uvolňuje nepříjemné pachy. Použití digestátu jako hnojiva, v jiném místě než lokálním, je svázáno s ekonomickou bilancí. Při vzdálenosti větší než 5–10 km jsou náklady na dopravu větší než samotná hodnota hnojiva, a proto se hledají jiné způsoby využití digestátu. Jedna ze slibných alternativ je používat produkt jako tuhé palivo, protože mohou být z digestátu vyráběny pelety na tuhá paliva. V takové formě mohou být už přepravovány a skladovány za nízkou cenu [2].

- **Prvková analýza v porovnání s dřevními peletami**

Krátké srovnání digestátu a dřevních pelet bylo provedeno společností M. Kratzeisen v roce 2010 za účelem definování výhod a nevýhod pelet vyrobených z digestátu. Za prvé, digestátové palivové pelety jsou bohaté na prvky, které jsou spojeny se vznikem škodlivých emisí. Obsah dusíku, síry a chlóru digestátových pelet překročil dovolenou hodnotu několikrát. Obsah zinku je o něco vyšší než dovolená hodnota, zatímco obsah arsenu, kadmia a rtuti je blízko k dovolené hodnotě. Vysoký obsah některých těchto prvků (především síry a dusíku) způsobuje problémy při spalování. Plynné emise jsou vyšší než emise při spalování dřevních pelet a množství parametrů přesahuje dovolené hodnoty (prach, CO a NO_x). Níže uvedená tabulka uvádí analýzu digestátových palivových pelet v porovnání s peletami z borovicového dřeva [2, 32].

Tabulka 3: Analýza digestátových pelet v porovnání s borovicovými peletami [32]

Prvek	Digestátové pelety	Borovicové pelety	Dovolená hodnota
% sušiny			
C	45.3	49.7	-
N	2.9	0.13	0.3
O	28.4	43.3	-
H	5.2	6.3	-
P	1.3	0.03	-
S	0.9	0.02	0.08
K	1.4	0.1	-
Cl	0.84	0.01	0.03
[mg/kg] sušiny			
As	0.93	0.48	0.8
Cd	0.29	0.23	0.5
Cr	13.2	6.8	8
Zn	30	35	100
Pb	4.4	2.17	10
Hg	0.07	0.04	0.05

- **Složení popele**

Obsah popele v digestátových peletách je mnohem větší než ve dřevních. Koncentrace těžkých kovů v popelu je poměrně nízká. Pouze koncentrace Ni a Cr je vyšší než dovolená hodnota. Analýza koncentrace některých prvků (vysoká koncentrace N a P) a těžkých kovů v popelu ukazují, že pelety mohou být použity jako hnojivo na zemědělské půdě, pokud se obsahy Ni a Cr sníží před použitím v zemědělství. Zde existuje několik metod pro snížení množství Ni a Cr v popelu. Nejpoužívanější metody jsou vyluhování nebo tepelné zpracování. Složení popele nám ukazuje Tabulka 4 [22].

Tabulka 4: Složení popele digestátových a borovicových pelet [32]

Prvek v [%]	Popel z digestátových pelet	Popel ze dřevních pelet	Dovolená hodnota
P	26.7	2.6	-
K	15.5	6.4	-
Mg	8.4	6	-
Na	0.8	0.7	-
Ca	13.6	41.7	-
Si	30.4	25	-
S	0.9	1.9	-
Fe	1.8	2.3	-
Al	1.2	4.6	-
[mg/kg]			
As	1.1	4.1	40
Pb	2.3	13.6	150
Cd	< 0.5	1.2	1.5
Cr	184	325.5	2
Ni	285	66	80
Hg	< 0.1	0.01	1

Pozn.: Hodnoty uvedené v tab. 3 a 4 jsou pouze ilustrativní, složení digestátových pelet a následně složení popele já závislé na typu vsázky a použitém procesu.

- **Výhřevnost**

Pelety získané z digestátu mají vysokou hodnotu výhřevnosti cca 15 MJ/kg, zatímco obsah vlhkosti je 9.9 %. Ve srovnání s hodnotou výhřevnosti dřevních pelet, které mají 16.3 MJ/kg s obsahem vlhkosti 12 %. Hodnota výhřevnosti paliva z obou materiálů má podobnou velikost, ale výroba pelet z digestátu je spojena s mnoha problémy, jako je odvodnění a následné sušení. Po procesu odvodnění (pro spalování by měl být obsah vody snížen pod 20 %) a sušení lze digestát použít jako topné pelety.

2.3 Čistírenský kal

- **Definice a využití**

Čistírenský kal je odpadním produktem z ČOV. Jedná se o suspenzi pevných a koloidních částic, organických a anorganických látek obsažených ve vodě. Je to nevyhnutelný odpad vznikající jako vedlejší produkt procesu čištění odpadních vod. V průběhu tohoto procesu čištění jsou odstraňovány nežádoucí složky, které jsou poté koncentrovány do kalu. V něm je obsaženo cca 50 až 80 % původního znečištění odpadní vody [16, 17].

Dle zákona o odpadech č.185/2001 Sb. se čistírenským kalem rozumí [50]:

1. kal z čistíren odpadních vod zpracovávajících městské odpadní vody nebo odpadní vody z domácností a z jiných čistíren odpadních vod, které zpracovávají odpadní vody stejného složení jako městské odpadní vody a odpadní vody z domácností, a to i v případě, že čistírny odpadních vod zpracovávají také biologicky rozložitelné odpady na základě rozhodnutí krajského úřadu, kterým je udělen souhlas k provozování zařízení pro nakládání s odpady a s jeho provozním řádem, nebo biologicky rozložitelné odpady spadající do působnosti nařízení o vedlejších produktech živočišného původu,
2. kal ze septiků sloužících k čištění odpadních vod z domácností před jejich vypouštěním do vod povrchových nebo podzemních,
3. kal z čistíren odpadních vod zpracovávajících odpadní vody a materiály, které svými vlastnostmi odpovídají odpadním vodám a materiálům podle bodu 1, zejména odpadní vody a materiály, které mají původ v potravinářském průmyslu a zemědělství,

V České republice se většina kalů využívá ke kompostování a k aplikacím na zemědělskou půdu. Aplikace na zemědělskou půdu se řídí Vyhláškou ministerstva životního prostředí č. 341/2008 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě. Stabilizovaný čistírenský kal je díky vysokému obsahu organických látek, živin a biologicky aktivních látek významný zdroj pro zemědělskou půdu. Hnojivý účinek spočívá v dostatku organické hmoty, příznivých prvků pro půdu jako je dusík, fosfor, draslík, vápník a hořčík, což jsou nezbytné prvky pro růst a vývin rostlin. Je nutno podotknout, že kaly na druhou stranu představují značné hygienické a ekologické riziko kvůli obsahu škodlivých látek. Hrozí zde riziko znečištění spodních a povrchových vod, kontaminace půdy, vegetace a potravního řetězce, a proto je nutné se řídit dle vyhlášky zmíněné výše.

Zpřísnující se politika a nařízení EU ohledně nakládání s čistírenskými kaly bude prosazovat spíše destruktivní metody likvidace kalů. Jen pouhé 2 % vyprodukovaných čistírenských kalů se spálí v ČR, avšak se předpokládá, že v následujících letech se toto číslo bude významně zvyšovat. Hlavními legislativními důvody pro termické zpracování kalů je nesplnění podmínek pro ukládání na zemědělskou půdu, zpřísnění legislativy či zvyšování nákladů za ukládání na skládky [34, 43].

- **Složení kalu**

Kaly z městských ČOV obsahují kolem 0.5 až 7 % sušiny, která se skládá z 60 až 70 % organických látek a 30 až 40 % anorganických látek. Hlavní složkou organických látek jsou bílkoviny, cukry, tuky a oleje. Přítomny mohou být i toxické látky (PCB²¹, PAU²², PCDD/F²³, pesticidy aj.), zbytky léků, přirozené a umělé hormony. Mezi anorganické látky obsažené v kalu patří sloučeniny železa, hliníku, křemíku, vápníku, hořčíku aj., těžké kovy (rtuť, kadmium, olovo) a patogenní mikroorganismy. Do skupiny patogenních mikroorganismů patří salmonela, zárodky virových onemocnění, fekální streptokoci, prvoci a vajíčka parazitických červů [16, 17].

- **Výhřevnost**

Výhřevnost čistírenského kalu se odvíjí od obsahu sušiny a hořlavých látek. Kal odvodněný na odstředivkách, popřípadě na pásových lisech dosahuje hodnoty sušiny cca 25 až 30 %. Při tomto obsahu sušiny hoří jen velmi špatně, a proto bývá spalován s uhlím nebo komunálním odpadem, předsušen nebo spalován s podpurným palivem (zemním plynem, bioplynem). Výhřevnost suchého, anaerobně stabilizovaného kalu činí 14 až 20 MJ/kg, vyhnílý kal obsahuje nižší podíl organické hmoty a jeho výhřevnost činí 8 až 13 MJ/kg a odpovídá tak výhřevnosti méně kvalitního energetického uhlí. Pro čistírenský kal jako palivo je charakteristické, že obsahuje vysoký podíl vody, prchavé hořlaviny a popela a dále značné množství reaktivního, organicky vázaného dusíku (2–5 hm. % v sušině). V popelu z kalu jsou nejvíce zastoupeny křemík, hliník, železo, vápník, hořčík, fosfor a draslík. Popel z čistírenského kalu nevykazuje žádné známky měknutí a lepivosti při teplotě do 950 °C [13, 48, 49,].

²¹ polychlorované bifenyly jsou skupinou perzistentních látek vznikajících chlorací bifenylů

²² polycyklické aromatické uhlovodíky

²³ polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany – karcinogenní a mutagenní látky

3 ZPLYŇOVACÍ GENERÁTOR BIOFLUID 100

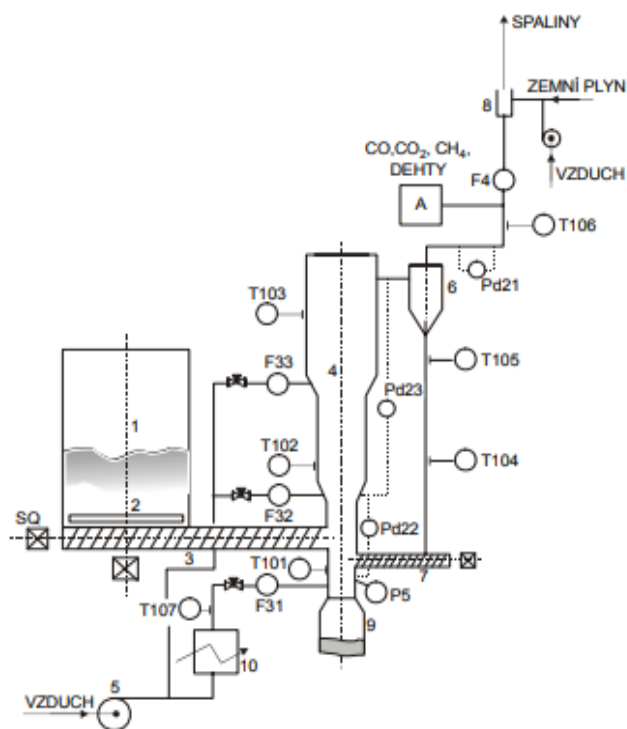
Experimentální část této diplomové práce byla realizována na atmosferickém zplyňovacím generátoru Biofluid 100, který byl vyroben firmou ATEKO Hradec Králové a do provozu byl uveden roku 2000. Řídicí a měřicí systém byl nainstalován firmou Energovýzkum Brno.

3.1 Popis zplyňovacího reaktoru

Zařízení Biofluid 100 byl původně koncipován jako atmosferický zplyňovací generátor s bublinkovým fluidním ložem z důvodu minimalizace ztrát nedopalem, který může být provozován ve spalovacím i zplyňovacím režimu. U fluidních generátorů činí ztráta nedopalem a podíl nespáleného paliva nezanedbatelnou roli, na rozdíl od sesuvných reaktorů, kde jsou tyto problémy mnohem menší. U velkých reaktorů je tento problém řešen pomocí tzv. fluidních uzávěrů, což je podmíněno dmýcháním plynu do svodové trubky. U této koncepce však není možné dmýchat vzduch do horkého polokoksu, neboť by došlo k jeho zahoření. Z tohoto důvodu byl pro návrat polokoksu do reaktoru použit šnekový dopravník. V roce 2004 byl však tento dopravník odstraněn a polokoks již není do generátoru vracen, a to z důvodu několika poruch. Nově je zde instalován mezizásobník paliva, který umožňuje dávkovat palivo za provozu. Celkový pohled na zařízení je zobrazen na obr. 3.1 [31].



Obr. 3.1: Zařízení Biofluid 100 [31]



Obr. 3.2: Schéma zařízení Biofluid 100

Zjednodušené schéma experimentálního zařízení je zobrazeno na obr. 3.2. Palivo je odebíráno ze zásobníku (1) opatřeného hrablem (2) pro rozduřování klenby paliva a je dopravováno šnekem (3), který je poháněn motorem s frekvenčním měničem do reaktoru (4). Dmyhadlo (5) zajišťuje přívod spalovacího vzduchu, který je rozdělen na vzduch primární (F31), který je vháněn do reaktoru pod rošt. Dále je spalovací vzduch rozdělen na vzduch sekundární (F32) a vzduch terciární (F33). Vyrobený plyn je poté zbaven úletu v cyklonu (6) a je spalován na hořáku (8), který je vybaven dodatkovým stabilizačním hořákem na zemní plyn s vlastním

přívodem vzduchu. Vzniklý popel z reaktoru se vypouští do záchytné výsypky (9). Ke zkoumání vlivu předehřevu vzduchu, je za dmychadlem umístěn elektroohřívač vzduchu (10). Při běžném provozu je na tomto zařízení generován plyn o výhřevnosti 3-7 MJ·m⁻³_n, obsah tuhých částic bývá naměřen v intervalu 1500–10000 mg·m⁻³_n a obsah dehtů se pohybuje přibližně od 1 do 10 g·m⁻³_n v závislosti na použitém palivu a provozních podmínkách reaktoru. Při nevhodně nastavených podmínkách zplyňování se mohou tyto hodnoty lišit. Parametry reaktoru jsou znázorněny v tab. 5.

Tabulka 5: Parametry reaktoru projektované na 100% výkon

Výkon (v produkovaném plynu)	100 kW _t
Příkon (v palivu)	150 kW _t
Spotřeba dřeva	30 kg·h ⁻¹
Průtok vzduchu	40 m ³ _n ·h ⁻¹

Charakteristika provozu fluidního generátoru

Fluidní reaktor je po zapálení provozován ve spalovacím režimu z důvodu rychlejšího vyhřátí na požadovanou teplotu. Po dosažení požadované teploty je do reaktoru přiváděn sekundární a terciární vzduch, díky čemuž dochází k okamžitému spalování generovaného plynu a dalšímu vyhřívání reaktoru. Po odpojení těchto vzduchů přechází reaktor do ustáleného stavu při určité, předem stanovené, zplyňovací teplotě. Ustáleného stavu je dosaženo tehdy, kdy se nemění množství přiváděného paliva ve větším rozsahu, množství zplyňovacího vzduchu je konstantní a výkyv teplot ve středu reaktoru je v úzkém pásmu při dané zplyňovací teplotě stabilní.

Záznam dat během zplyňování

Řídicí počítač při každém měření kontinuálně zaznamenává data v časovém intervalu 15 s. Mezi zaznamenávané veličiny patří frekvence podavacího šneku pro stanovení hmotnostního toku paliva, teploty v různých místech zařízení, viz obr. 3.2, tlaková diference mezi horní a dolní sekcí fluidního reaktoru, tlaková diference na clonce a přetlak plynu na výstupu z reaktoru a v zásobníku paliva.

3.2 Složení generovaného plynu

Na zplyňovacím generátoru Biofluid 100 je při běžném provozu generováno 33–35 m³_n·hod⁻¹ surového plynu. Mezi hlavní plynné složky plynu patří oxid uhelnatý, oxid uhličitý, vodík, metan, dusík, argon, kyslík, další uhlovodíky a stopové množství příměsí. Kromě plynných složek je v plynu zastoupen i tuhý nedopal (cca 0.1–10 g·m⁻³_n) a dehet (do 10 g·m⁻³_n). Obvyklé složení plynu je zobrazeno v tab. 6.

Tabulka 6: Obvyklé složení plynu generované na zařízení Biofluid 100

	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	CH ₄	Ar	O ₂	C ₂ H ₄	C _x H _y
% obj	9-14	12-17	15-20	48-60	3-5	0.65	0.1-0.3	0.5-0.7	0.1-0.2

4 METODIKA MĚŘENÍ

Experimentální část diplomové práce se zaměřuje na zplyňování BRO (digestát, kal) na zplyňovacím generátoru s fluidním ložem s cílem najít optimální podmínky zplyňovacího procesu a vliv různých zplyňovacích médií. Pro vyhodnocení a porovnání měření bylo nutné zaznamenávat následující parametry:

- vlastnosti přiváděného vzduchu – teplota, tlak, průtok
- vlastnosti vstupního paliva – výhřevnost, vlhkost, prvkové složení
- vlastnosti plynu – teplota, tlak, průtok, složení
- provozní podmínky zplyňování – tlaková diference, teplota, hmotnostní tok paliva

Hlavní měřenou veličinou je výhřevnost generovaného plynu a s tím související koncentrace základních složek plynu – CO, CO₂, H₂, N₂, CH₄ a dalších uhlovodíků. Další sledovanou veličinou je množství dehtu v generovaném plynu. Pro stanovení složení produkovaného plynu se využilo jak on-line analyzátorů, tak off-line metod, které spočívají v jednorázovém odběru do vzorkovnic s následnou analýzou pomocí plynové chromatografie. Pro určení obsahu dehtu byl stanoven jednotný postup popsán v tzv. Tar protocolu, avšak zde byla použita jistá modifikace odběrové trati, viz další kapitoly.

Pro stanovení množství přiváděného paliva bylo nutné pro každé palivo udělat tzv. podávací zkoušky, které experimentálně určily množství paliva dodávaného do zplyňovacího generátoru v závislosti na frekvenci podávacího šneku. Tato problematika je probrána v kapitole 4.3.1. Všechny měřené veličiny jsou zaznamenávány po celou dobu měření řídicím počítačem v časovém intervalu 15 s.

4.1 Odběr dehtu

Jak již bylo řečeno výše, Tar protocol nejen, že definuje dehet, ale stanovuje jednotná pravidla pro odběr a analýzu dehtu tak, aby se daly výsledky porovnat po celém světě.

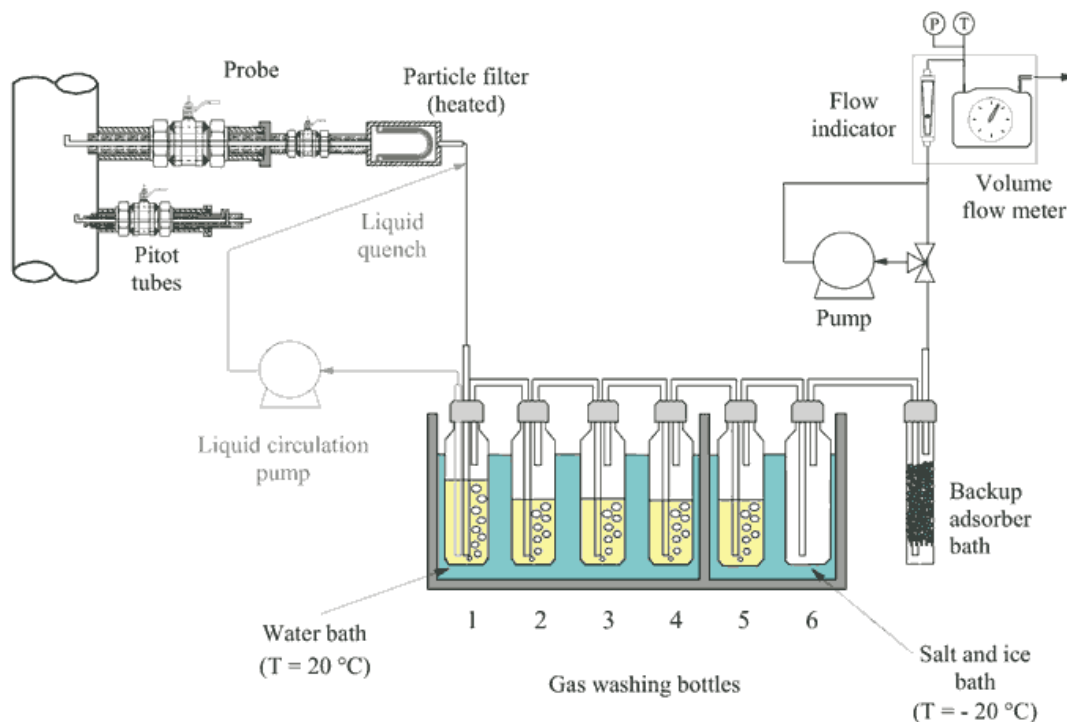
- Tar protocol

Stanovuje pravidla pro odběr a analýzu dehtu. Odběrová trať je univerzální a slouží jak pro stanovení obsahu dehtu v generovaném plynu, tak i pro simultánní odběry dehtu a prachu. Trať je složena z několika základních částí:

- odběrové sondy a prachového filtru
- z šesti promývaček s absorbérem
- záložního sběrače zbytkového dehtu
- zařízení na podporu průtoku a měření množství protečeného plynu

Tar protocol stanovuje měření organických kontaminantů a částic v koncentračním rozmezí od 1 mg·m⁻³_n do 300 g·m⁻³_n ve všech relevantních podmínkách (0–900 °C a 0.6–60 bar). Systém odběru dehtu a částic se skládá z ohřívací sondy, vyhřívacího filtru částic, kondenzátoru a série promývaček obsahující isopropanol²⁴, sloužící k rozpouštění dehtů. Promývačky obsahující rozpouštědlo se umístí do teplé lázně (promývačky 1–4) a studené lázně (promývačky 5 a 6). Vzorkovaný plyn se ochladí tedy ve dvou krocích, nejprve na 20 °C a poté na -20 °C. Schéma odběru vzorků je schematicky znázorněno na obrázku 4.1 [35].

²⁴ Isopropanol je organická sloučenina se sumárním vzorcem C₃H₈O. Jedná se o bezbarvou, hořlavou, silně páchnoucí kapalinu rozpouštějící širokou škálu nepolárních sloučenin (podobně jako aceton)

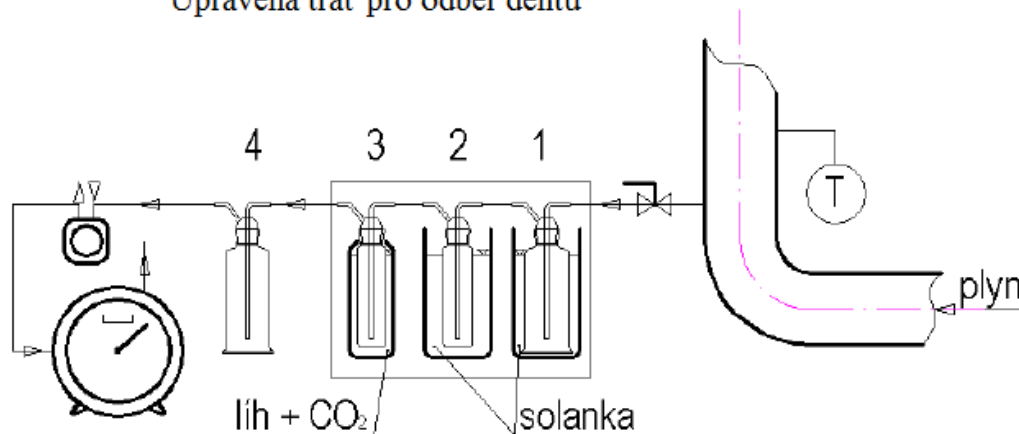


Obr. 4.1: Odběrová trať dle Tar protokolu [35]

4.1.1 Upravená odběrová trať

Z důvodu úspornosti, rychlosti měření a náročnosti byla odběrová trať nepatrně upravena. Tato modifikace je již po řadu let používána pracovníky VŠCHT Praha a na základě jejich měření jsou výsledky této modifikované trati srovnatelné s výsledky dle Tar protokolu. Schéma takto upravené trati je na obr. 4.1.1.

Upravená trať pro odběr dehtu



Obr. 4.1.1: Upravená odběrová trať dehtu [31]

Vzorkovaný plyn je veden odběrovou trubicí přes kulový ventil a teflonovou spojovací trubicí do série promývaček naplněné acetonem, promývačky 1, 2, 3. Promývačky obsahují skleněné kuličky o průměru 4 až 5 mm, které zajišťují při průchodu plynu větší kontakt mezi kapalinou a plynem. Promývačky byly naplněny cca 100 ml acetonu, který byl stupňovitě rozdělen v poměru 70–20–10, z toho důvodu, že docházelo k částečnému odpařování acetonu z prvních dvou promývaček, který kondenzoval ve třetí.

Promývačky č. 1 a 2 byly ponořeny do koncentrovaného zmraženého roztoku solanky o teplotě přibližně $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Třetí a čtvrtá promývačka byla ponořena do lihové náplně, která byla podchlazena pomocí suchého ledu přibližně na teplotu $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, čímž bylo zajištěno celkové vychlazení plynu, vysrážení a zachycení všech dehtovitých látek. Po průchodu promývačkami 1 až 4 vstupuje plyn do filtrační promývačky, ve které je buničitá vata pro dokonalejší zachycení nečistot. Poté je plyn pomocí čerpadla dopravován do bubnového průtokoměru, odkud vystupuje volně do atmosféry. Promývačky byly spojeny teflonovou hadicí, viz obr. 4.1.2, zatímco zbytek aparatury byl spojen hadicí z PVC.

Dle takto upravené tratě bylo odebráno celkem 8 vzorků dehtu. Dehty D1 až D4 se týkaly digestátu, zatímco dehty D5 až D8 čistírenského kalu. Během odběru vzorku nebylo zasahováno do provozu zařízení ani nijak manipulováno. Odebíralo se od 100 do 110 l plynu a doba trvání odběru se pohybovala v intervalu 20 až 30 minut. Takto odebraný vzorek plynu se zachyceným dehtem byl slit do vzorkovnice, která byla opatřena štítkem s datem, časem odběru, množstvím protečeného plynu a poté byl vzorek poslán k analýze. Zachycený dehet ve vzorkovnicích můžeme vidět na obr. 4.1.3. Vzorky byly analyzovány na VŠCHT v Praze.



Obr. 4.1.2: Vzorek dehtu po vyjmutí z chladicí lázně Obr. 4.1.3: Zachycený dehet ve vzorkovnicích



Obr. 4.1.4: Odběrová trať pro zachycování dehtů [3]

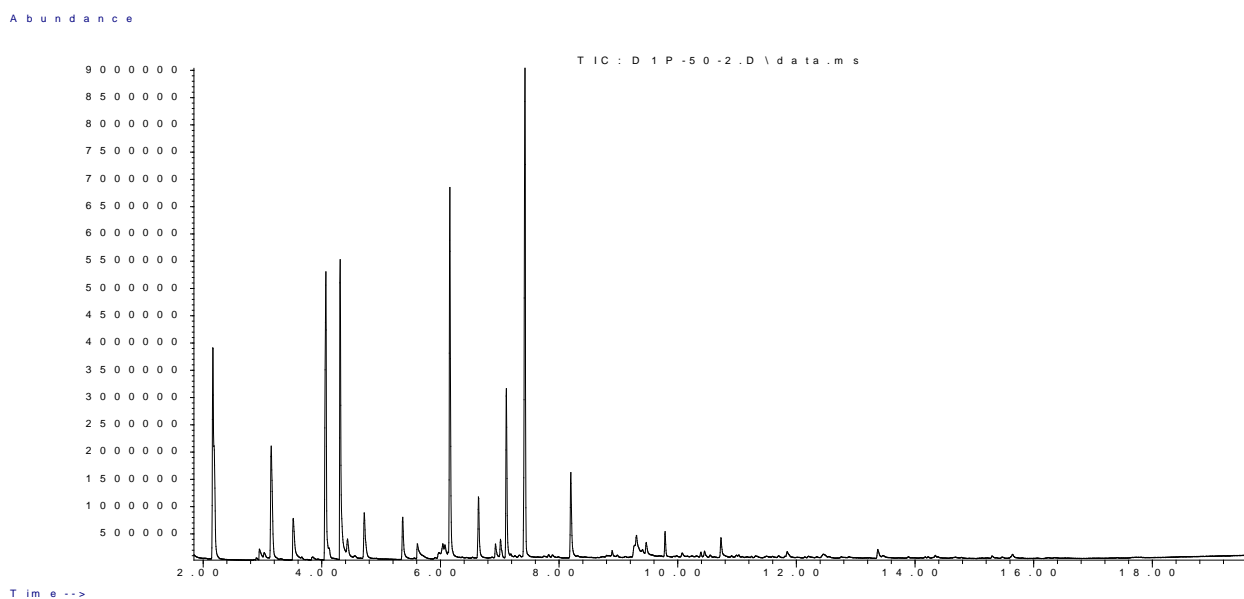
4.1.2 Analýza dehtu

Pro stanovení kvalitativního a kvantitativního složení dehtu se používá plynový chromatograf HP6890 s hmotnostním detektorem MSD 5973 umístěný na Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší. Plynový chromatograf je vybaven kapilární kolonou, přímo spojenou s hmotnostním detektorem (MS). Použitá metoda umožňuje stanovení jak aromatických uhlovodíků (BTEX), tak i výševroucích složek dehtu (max. koronen). Celkové množství dehtu se vypočítá ze sumy jednotlivých složek. Celkový obsah dehtu v plynu se může pohybovat v řádu jednotek mg až do desítek gramů na m³ plynu.

Před samotným stanovením složení a obsahu dehtu je vzorek upraven následujícím způsobem:

- filtrace vzorku na jemném papírovém filtru
- proplach přepravní baňky 20–25 ml čistého rozpouštědla
- proplach papírového filtru s prachem stejnou kapalinou
- změření celkového objemu získaného roztoku
- homogenizace roztoku
- odběr 1 ml kapaliny pro analýzu

Data z plynového chromatografu s MS jsou zaznamenávána v režimu celkového iontového chromatogramu v intervalu 10–400 absolutních atomových jednotek. Záznam z plynového chromatografu a MS při zplyňování digestátu (vzorek dehtu D1) je uveden na obrázku 4.1.2.1.



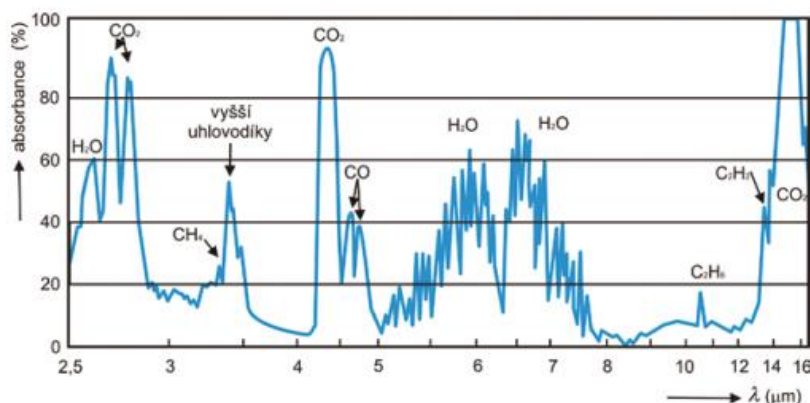
Obr. 4.1.2.1: Záznam signálu z plynového chromatografu s MS při zplyňování digestátu

4.2 Odběr plynu

Při stanovování složení generovaného plynu se používalo jak on-line metod, tak především jednorázových odběrů do plynotěsných vzorkovnic s následnou analýzou v laboratoři pomocí plynové chromatografie.

4.2.1 On-line metoda odběru

Pro online měření složení plynu byl použit přístroj na principu absorpce²⁵ infračerveného záření (IZ). Infračervená spektroskopie je analytická technika určená pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení IZ o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. IZ je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0.78–1000 μm . Principem metody je změna energetického (rotačního nebo vibračního) stavu molekul. Z tohoto důvodu při normální teplotě absorbují v této oblasti pouze plyny, které mají složitější nebo nesymetrickou molekulu. Podstatnou skutečností je, že v infračervené oblasti neabsorbují žádné záření plyny s jednoatomovou molekulou, viz obr. 4.2.1 [38, 39].



Obr. 4.2.1: Absorpční spektra různých plynů v blízkosti infračervené oblasti [38]

Měřený vzorek plynu byl odebírán na výstupu plynu za reaktorem. Na výstupu z trubky byly nainstalovány probublávačky naplněné vodou a toluenem, ve kterých došlo k částečnému vyprání dehtu a prachu z plynu, viz obrázek 4.2.2. Zbýlý dehet byl odloučen pomocí buničité vaty a filtračních papírů na další části čisticí trati. Díky samonasávací schopnosti analyzátoru nebylo třeba výrazného přetlaku plynu. Měřicí přístroj Infraclyt 5000 je zobrazen na obr. 4.2.3.



Obr. 4.2.2: Filtrace plynu před analyzátozem



Obr. 4.2.3: Online analyzátor plynu Infraclyt 5000

²⁵ absorpce-pohlcování plynů v kapalině

4.2.2 Off-line metoda odběru

Pro podrobnější analýzu generovaného plynu se odebíraly vzorky do skleněných vzorkovnic tzv. myší. Odběrová místa byla totožná s místy pro analýzu obsahu dehtu v plynu. Ukázka skleněných vzorkovnic je zobrazena na obr. 4.2.2.1.

Z důvodu zamezení kontaminace plynu vzduchem musí být vzorkovnice před samotným odběrem plynu naplněny vodou. Při odběru se vzorkovnice umístí do svislé polohy a k hornímu ventilu se připojí teflonová hadice, skrze kterou již musí proudit plyn. Díky tomu si hadička nepřisaje vzduch a vzorkovaný plyn tak není ovlivněn přisátým vzduchem. Po připojení teflonové hadice je otevřen nejdříve horní ventil a pak ventil dolní, v důsledku čehož se začne z dolního ventilu vypouštět voda. Ve vzorkovnici se vytváří tedy podtlak a přes horní ventil je nasáván plyn. Sací účinek je dán také tím, že plyn v potrubí má mírný přetlak, a tedy plyn o tlaku vyšším proudí do prostředí o tlaku nižším. Po odtečení veškeré vody se nejdříve zavře dolní ventil, čímž se ve vzorkovnici vytvoří mírný přetlak, který zabraňuje kontaminaci vzorku okolním vzduchem a potom je uzavřen také horní ventil. Ukázka odběru je znázorněna na obrázku 4.2.2.2.



Obr. 4.2.2.1: Vzorkovnice plynu [31]



Obr. 4.2.2.2: Odběr plynu

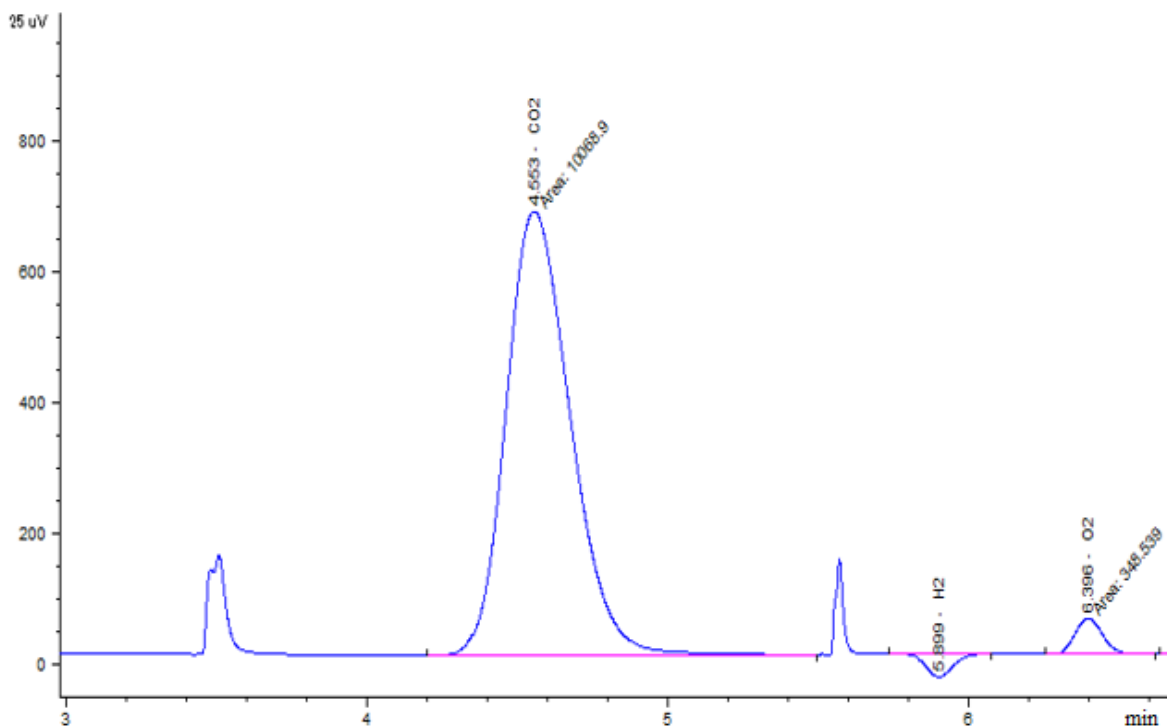
4.2.3 Analýza plynu

Odebrané plyny uskladněné ve vzorkovnicích byly odeslány na analýzu do Prahy na VŠCHT, kde byl pomocí chromatografu HP6890 (osazený TCD²⁶ a FID²⁷) proveden jejich rozbor.

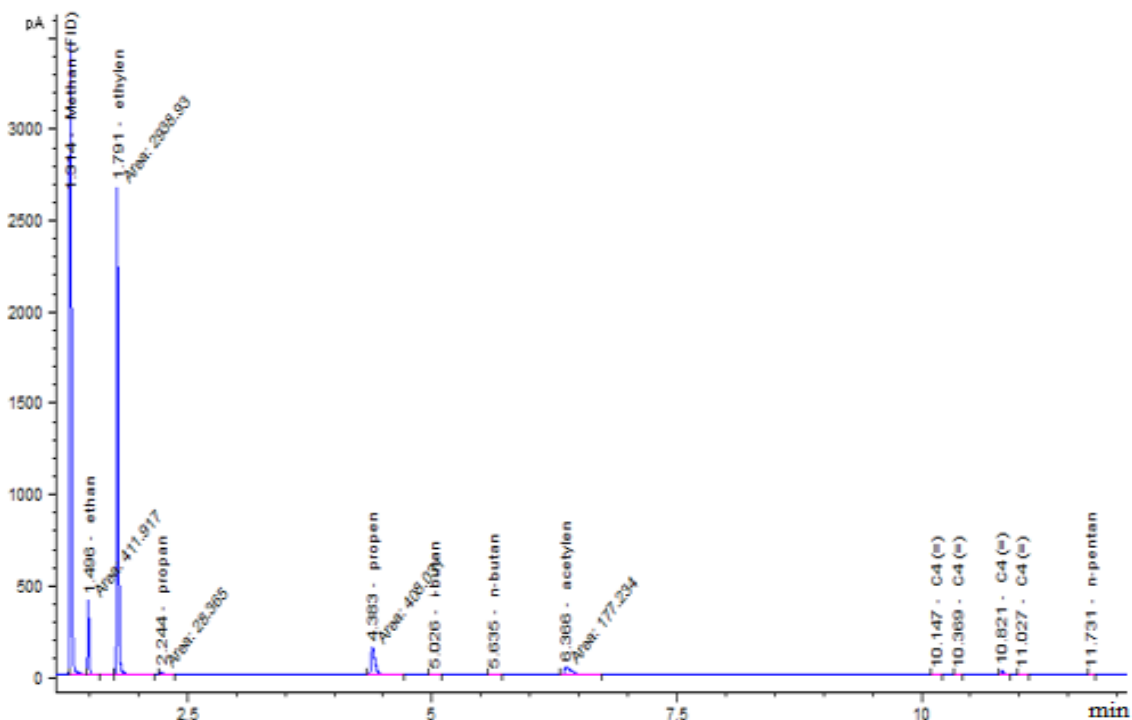
²⁶ TCD-tepelně vodivostní detektor je tvořený tenkou kovovou spirálou, žhavenou přechodem elektrického proudu, umístěnou v termostatovaném bloku. Hlavní předností je široký rozsah a univerzálnost. Nosný plyn proudí přes vlákno žhavené konstantním elektrickým proudem a ochlazuje jej na určitou teplotu. Přítomnost složky změní tepelnou vodivost kolem vlákna a tím dojde ke změně teploty, která má za následek změnu elektrického odporu vlákna. Obvykle se pracuje se dvěma vlákny, přičemž přes jedno proudí čistý nosný plyn a přes druhé plyn z kolony. Velmi důležitá je volba nosného plynu. Jeho tepelná vodivost se má co nejvíce odlišovat od tepelné vodivosti analyzovaných složek. Z toho důvodu se používá nejčastěji hélium [46].

²⁷ FID-plamenoionizační detektor je založen na principu spalování org. látek ve vodíkovém plamenu, přičemž dochází k ionizaci. Molekuly org. látek jsou tedy štěpeny na fragmenty iontového nebo radikálového typu. Tyto ionty nebo radikály se na první elektrodě nabíjí na určitý potenciál a jsou přitahovány elektrodou druhou, na které svůj náboj odevzdají. Vzniklý ionizační proud, který mezi elektrodami protéká, je přímo úměrný počtu iontů a měří se, viz obr. 4.2.3.2. Mez detekce FID se pohybuje řádově 10–12 g·s⁻¹ [46].

Na detektoru TCD se prováděla analýza permanentních plynů jako jsou CO_2 , H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 a CO . Stanovení uhlovodíků, propanu, butanu, benzenu, toluenu a mnoha dalších se provádělo na kapilární koloně s detekcí na FID. Více o jednotlivých detektorech je uvedeno v poznámce. Níže uvedené obr. 4.2.3.1 a 4.2.3.2 znázorňují část chromatogramu, což je záznam z chromatografu ukazující jednotlivé analyty ve formě tzv. chromatografických zón (peaků) oddělených navzájem základní linií. Tento chromatogram z TCD a FID patří vzorku č. 1, tedy digestátu zplyňovaného vzduchem. Více o jednotlivých vzorcích je uvedeno v kapitole 6.



Obr. 4.2.3.1: Část chromatogramu z TCD s permanentními plyny



Obr. 4.2.3.2: Část chromatogramu z FID s uhlovodíky

4.3 Vstupní palivo

Jako palivo do zplyňovacího generátoru s fluidním ložem byla zvolena alternativní biomasová paliva, a to digestát a čistírenský kal. Čistírenský kal pochází z Brna – Modřice a digestát poskytly Dolní Němčice. Jejich všeobecná charakteristika je uvedena v kapitole 2.2 a kapitole 2.3, avšak při experimentu byl použit digestát a kal s následujícími parametry.

– Digestát

Hrubý rozbor digestátu (v surovém, bezvodém stavu a v hořlavině) společně se spalným teplem a výhřevností je dán následující tabulkou 7. Prvkový rozbor paliva je znázorněn v tabulce 8.

Tabulka 7: Hrubý rozbor digestátu

Hrubý rozbor paliva v % _{hm}			
	r	d	daf
vlhkost	13.2	-	-
popelovina	11.7	13.5	-
hořlavina	75.1	86.5	100
– prchavá složka	59.0	68.0	78.6
– neprchavá složka	16.1	18.5	21.4
Energetické vlastnosti [MJ·kg ⁻¹]			
Spalné teplo	14.8	17.0	19.7
Výhřevnost	11.8	16.2	18.4

Tabulka 8: Prvkový rozbor digestátu v %_{hm}

		r	d	daf
Uhlík	C	37.6	43.3	50.1
Vodík	H	3.63	4.18	4.8
Dusík	N	1.60	1.84	2.1
Síra	S	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Kyslík	O	32.3	37.2	43.0
Fluor	F	ND	ND	ND
Brom	Br	ND	ND	ND

Pozn.: zkratka *r* označuje původní vzorek (surový), *d*–bezvodý stav, *daf*–hořlavinu, *ND*–nebyl detekován

Hrubý rozbor paliva byl stanoven termogravimetrickou analýzou, která využívá kontrolovaného zahřívání/chlazení (neizotermně nebo izotermně) za současného vážení a průběh hmotnosti se zaznamenává v závislosti na teplotě a čase. Spalné teplo bylo změřeno v kalorimetru a z něj dle normy ČSN ISO 1928 (441352) byla vypočtena hodnota výhřevnosti.

– Čistírenský kal

Hrubý rozbor kalu a jeho prvkový rozbor jsou dány následujícími tabulkami.

Tabulka 9: Hrubý rozbor kalu

Hrubý rozbor paliva v %_{hm}			
	r	d	daf
vlhkost	5.7	-	-
popelovina	44.5	47.1	-
hořlavina	49.9	52.9	100
– prchavá složka	43.5	46.1	87.2
– neprchavá složka	6.4	6.8	12.8
Energetické vlastnosti [MJ·kg⁻¹]			
Spalné teplo	12.3	13.0	24.7
Výhřevnost	10.7	12.3	18.1

Tabulka 10: Prvkový rozbor kalu v %_{hm}

		r	d	daf
Uhlík	C	25.9	27.5	34.5
Vodík	H	3.51	3.72	4.7
Dusík	N	3.36	3.56	4.5
Síra	S	1.18	1.25	1.6
Kyslík	O	15.9	16.9	21.2
Fluor	F	ND	ND	ND
Brom	Br	ND	ND	ND

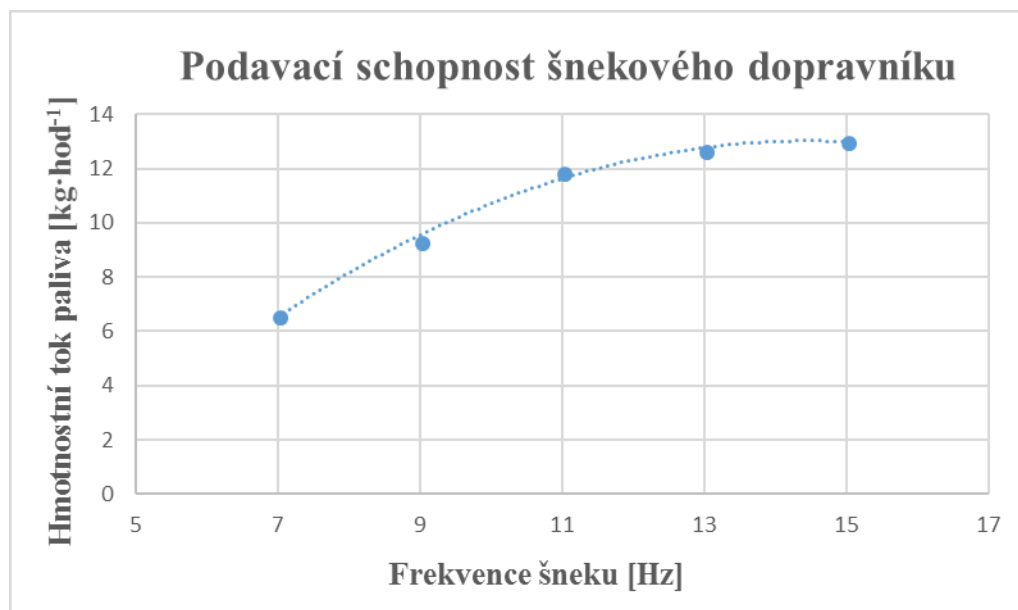
Tabulka 11 ukazuje spalné teplo a popelovinu čistírenského kalu, přesněji popele, co po spalování kalu zůstal v popelníku. Jedná se o průměrnou hodnotu z několika měření. Prvkové rozboru popele nebyly stanoveny. Tyto testy se dělaly z důvodu zapěchování roštu. Při zplyňování čistírenského kalu se muselo hodně roštovat (odvádět popel do popelníku) a z tohoto důvodu bylo rozhodnuto, že budou stanoveny rozboru popele, zdali se jedná o popelovinu, tedy nespalitelnou část paliva, nebo o neshořelý zbytek hořlavých tuhých látek (popel). Z rozboru lze konstatovat, že téměř 92 % tvoří popelovina, tedy nespalitelná část paliva.

Tabulka 11: Rozbor popele čistírenského kalu

spalné teplo [MJ·kg ⁻¹]	Popelovina [%]
2.91	91.79

4.3.1 Dávkování paliva

Pro správné dávkování paliva bylo nezbytné provést tzv. podávací zkoušky, z důvodu ověření dávkování paliva šnekovým podavačem. U podávací zkoušky se měří závislost množství paliva dodaného do reaktoru na frekvenci otáček šnekového podavače. Dále se kontroluje sklon paliva k zaklenbování v zásobníku a zapěchování ve šnekovém dopravníku. Hmotnost paliva dodávaného šnekovým podavačem se několikrát zaznamenává při dané frekvenci šneku. Skutečná hodnota hmotnostního toku paliva při dané frekvenci je pak aritmetickým průměrem naměřených hodnot. Na obr. 4.3.1 je znázorněna podávací schopnost šnekového dopravníku pro digestát.



Obr. 4.3.1: Závislost hmotnostního toku paliva na frekvenci šnekového podavače pro digestát

5 PRŮBĚH MĚŘENÍ

5.1 Cíle měření

Účelem a cílem měření bylo otestovat možnost zplyňování alternativních biomasových paliv – digestátu a čistírenského kalu. Stanovit optimální podmínky zplyňování, zejména zplyňovací teplotu a stanovit vliv různých zplyňovacích medií na kvalitu produkovaného plynu. Dalším cílem bylo provést odběry vzorků plynu a dehtu a stanovit jejich složení. Hlavními sledovanými veličinami u odebraných vzorků plynu bylo nejen prvkové složení, ale zejména výhřevnost a spalné teplo. U odebraných vzorků dehtu se sledovalo jejich celkové složení, množství prachu a dále jednotlivé zastoupení dehtových sloučenin dle klasifikace ECN. Rozbory vzorků plynu a dehtu byly provedeny na VŠCHT v Praze.

5.2 Průběh experimentů

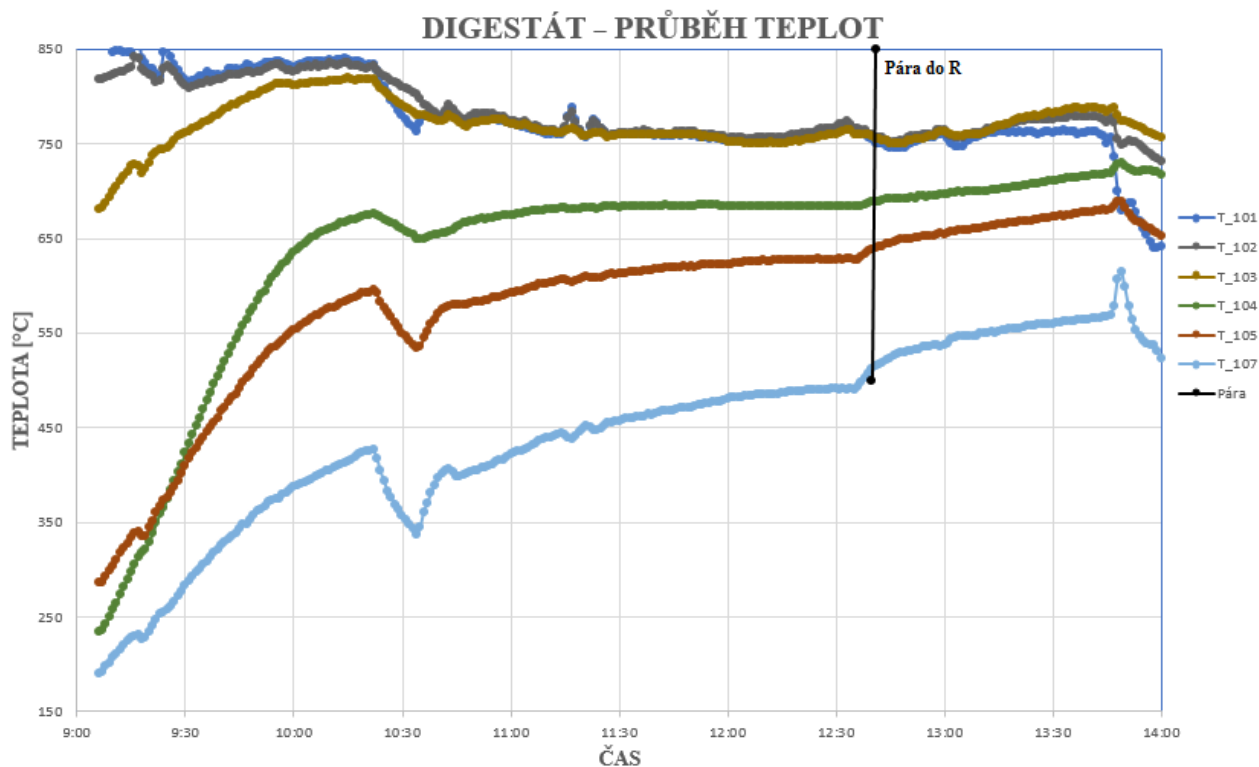
5.2.1 Zplyňování digestátu

Před vlastním zplyňováním bylo potřeba vyčistit generátor a rošt z důvodu napečených zbytků fluidní vrstvy z předešlých měření, ze svodové trubky odstranit polokoks a výstupní potrubí vyčistit od prachu. Dále následovalo vyčištění a montáž popelníku společně s naplněním zásobníku paliva.

Zplyňovací generátor musel být zapálen v ranních hodinách z důvodu dlouhého najíždění na zplyňovací teploty. Jako palivo zde byla použita dřevní štěpka. Jak již bylo řečeno výše, generátor dokáže operovat ve dvou režimech – spalovacím a zplyňovacím. Nejprve byl generátor provozován ve spalovacím režimu, ve kterém byl vyhříván na danou teplotu. Po dosažení teploty v primární zóně cca 770 °C, byl zvýšen tok paliva do generátoru, což zajistilo následný přechod do zplyňovacího režimu. Z důvodu urychlení prohřátí generátoru a potrubní trasy, bylo do generátoru přiváděno asi 3 m_n³·hod⁻¹ terciálního vzduchu. Prohřívání generátoru trvalo přibližně dvě a půl hodiny. Poté bylo nasypáno biomasové palivo – digestát a byl nastaven následující zplyňovací režim. Tok paliva byl cca 10 až 12 kg·hod⁻¹, množství primárního vzduchu bylo nastavováno kolem 11 m_n³·hod⁻¹, sekundární a terciální vzduch byl vypnut, tok paliva a zplyňovací vzduch jsou zobrazeny na obr. 5.2.3. Po ustálení, které trvalo přibližně půl hodiny, nastala stabilizace teplot v generátoru a zplyňovací proces probíhal ustáleně, viz obr. 5.2.1. Po ustálení teplot proběhl první odběr plynu a dehtu. Odběry pokračovaly dle obr. 5.2.2, celkem proběhlo 6 odběrů plynu a 4 odběry dehtu. Nejprve se zplyňovalo vzduchem a poté byla přiváděna do reaktoru pára. Po dokončení všech odběrů plynu a dehtu se ukončilo zplyňování digestátu a postupně se přešlo na zplyňování čistírenského kalu.

Zplyňovací teploty v loži (T101, T102, T103) se pohybovaly v intervalu 750–770 °C. Výstupní teplota generovaného plynu (T107) byla v intervalu 370–550 °C. Jednotlivé teploty jsou zobrazeny na obr. 5.2.1. Na tomto obrázku jsou zobrazeny i teploty v horní části generátoru (T104) a teploty před cyklonem (T105). Tyto podmínky jsou rozhodující pro množství a složení dehtu v produkovaném plynu. Tlaková ztráta fluidní vrstvy činila 0.1 až 0.9 kPa, viz obr. 5.2.2. Teplota zplyňovacího vzduchu zobrazená na obr. 5.2.3 se pohybovala od 150 °C do 200 °C. Jedná se o teplotu měřenou přibližně 30 cm pod roštem.

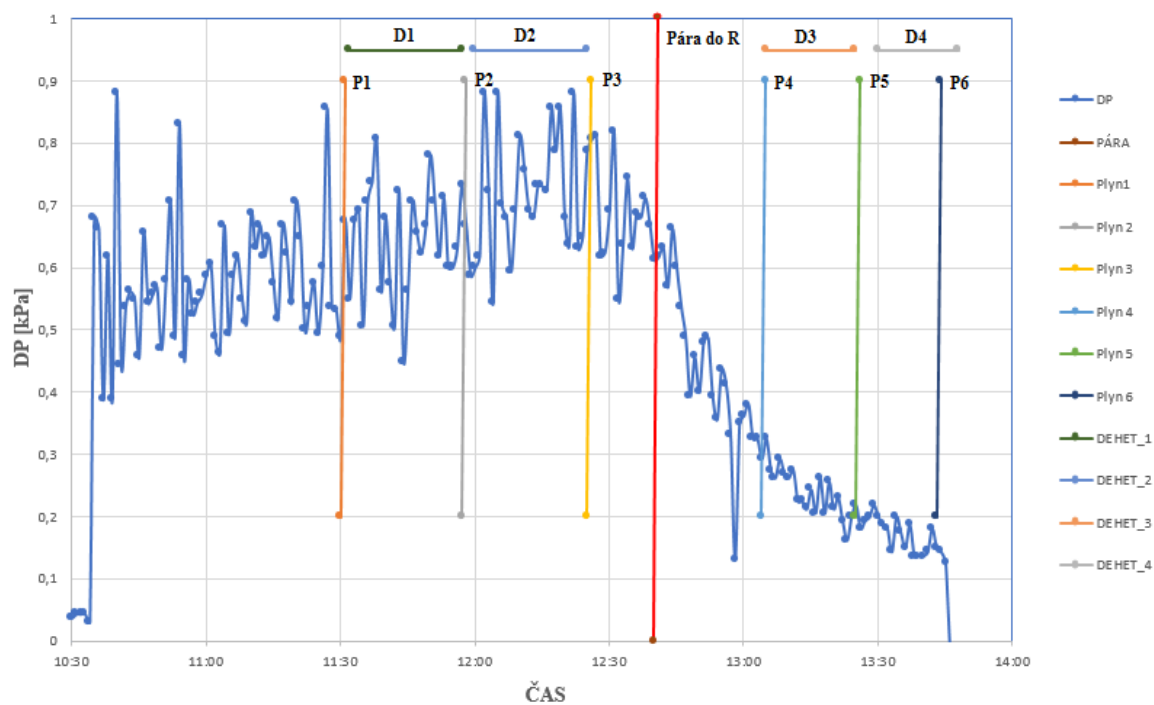
Veškeré hodnoty byly kontinuálně po 15 sekundách zaznamenávány v programu XMEAS. Jednalo se o teploty v generátoru (T101, T102, T103 a T104), teplota před cyklonem (T105), výstupní teplota plynu (T107), dále tlaková ztráta fluidní vrstvy a teplota zplyňovacího vzduchu. Průběh jednotlivých teplot, tlakové ztráty a hmotnostního toku paliva je zobrazen na následujících třech grafech.



Obr. 5.2.1: Průběh teplot při zplyňování digestátu

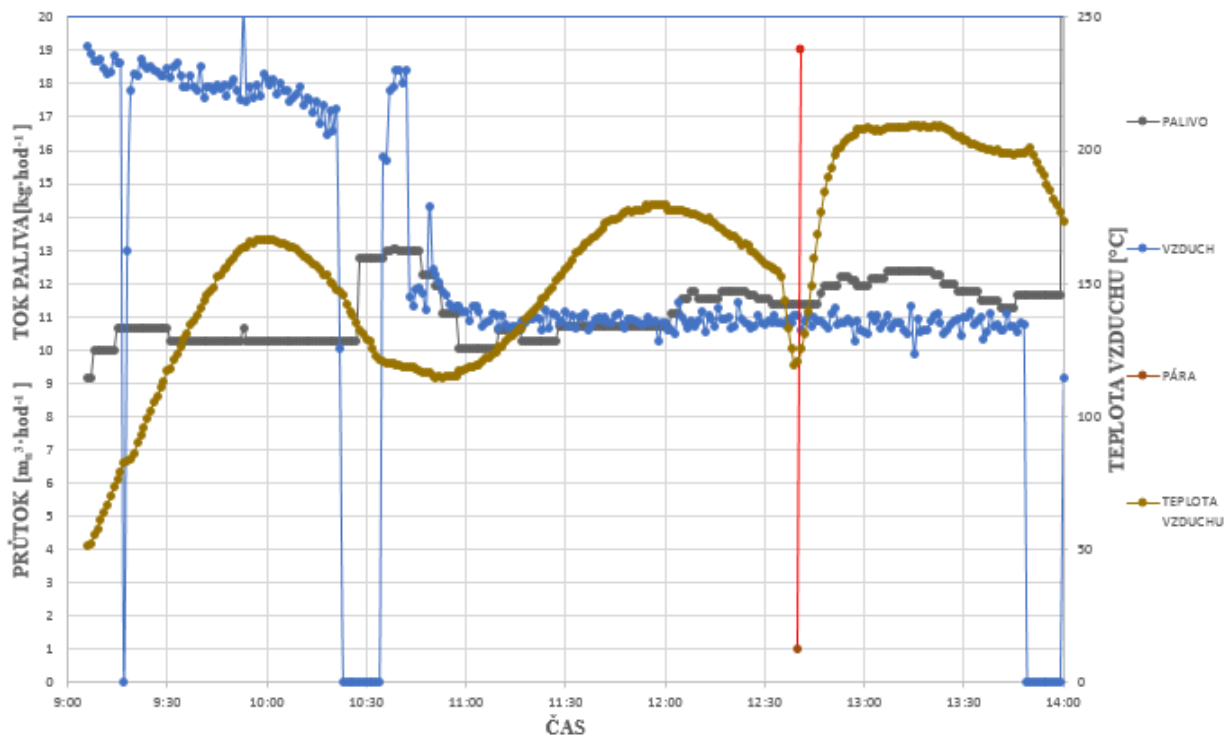
Nejdříve byl dělán tzv. test teplot. Bylo rozhodnuto, že optimální teplota se bude pohybovat okolo 750 °C. Je to hlavně z toho důvodu, aby nedocházelo k tavení popelovin a nalepování na rošt a stěny reaktoru.

DIGESTÁT – TLAKOVÁ ZTRÁTA



Obr. 5.2.2: Tlaková ztráta fluidního lože společně s jednotlivými odběry dehtu a plynu při zplyňování digestátu

DIGESTÁT – ZPLYŇOVACÍ VZDUCH A PALIVO



Obr. 5.2.3: Hmotnostní tok digestátu a zplyňovací vzduch

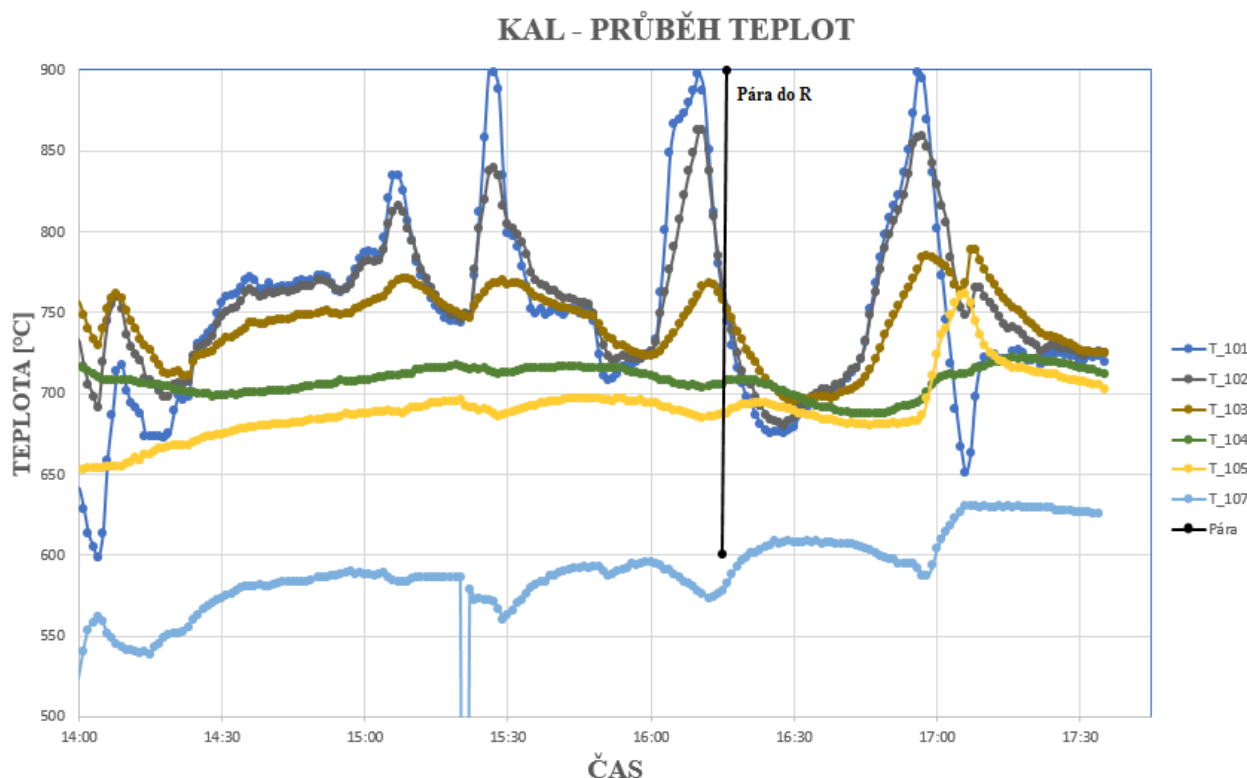
5.2.2 Zplyňování kalu

Ihned po dokončení zplyňování digestátu, po skončení jeho odběrů plynu a dehtu se přisypalo do zásobníku další alternativní biomasové palivo – kal. Přibližně po půl hodině došlo k ustálení hodnot a mohly začít první odběry. Celkem i zde bylo provedeno 6 odběrů plynu a 4 odběry dehtu, stejně jako tomu bylo u digestátu. Nejprve se zplyňovalo vzduchem, poté byla přivedena do reaktoru pára.

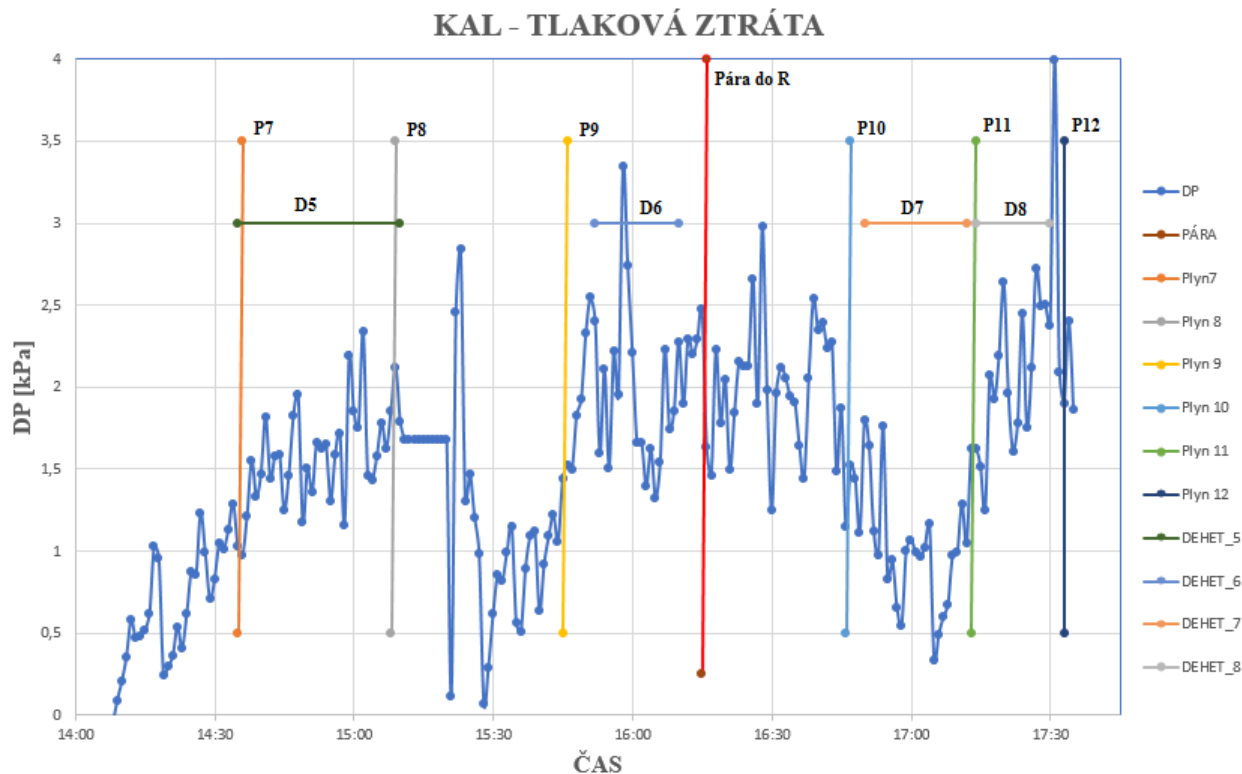
Průběh teplot nebyl tak konstantní jako u digestátu, avšak snahou bylo udržet zplyňovací teploty kolem 750 °C. Tyto výkyvy jsou způsobeny změnami frekvence otáček šneka a tím spojeným zvýšením či snížením hmotnostním tokem paliva. Na rozdíl od digestátu, jehož hrubý rozbor je uveden v kapitole 4.3, je kal velmi různorodé palivo s téměř 50 % obsahem popeloviny a menším obsahem hořlaviny, což se mohlo také promítnout do těchto výkyvů. Průběh teploty snímané v horní části generátoru a teploty před cyklonem je však téměř konstantní. Teplota v horní části generátoru (T104) se pohybovala v intervalu 680 až 720 °C a teplota před cyklonem (T105) okolo hodnoty 690 °C. Výstupní teplota generovaného plynu byla v mezích teplot 550 až 620 °C. Průběh jednotlivých teplot v závislosti na čase je zobrazen na obr. 5.2.4.

Tlaková ztráta fluidního lože nabývala hodnot od cca 0.5 do 3 kPa. Na obr. 5.2.5 jsou zobrazeny jednotlivé odběry dehtu a plynu společně s tlakovou ztrátou.

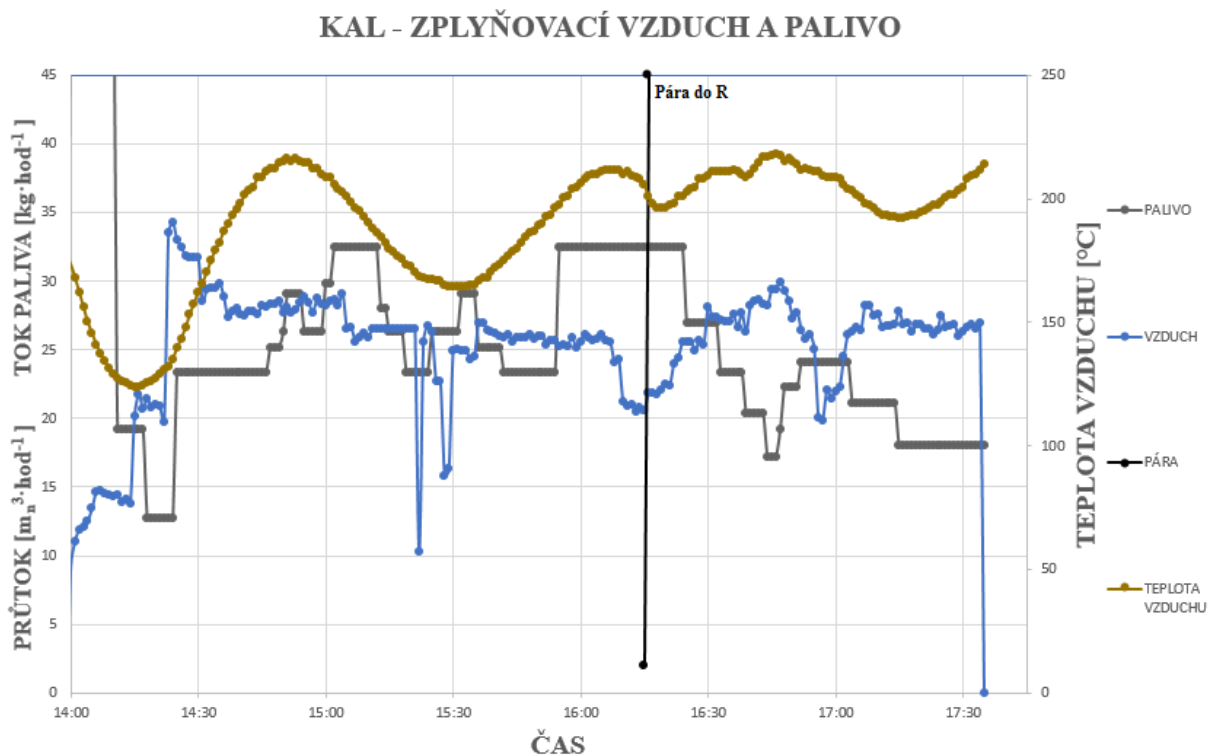
Průtok primárního vzduchu byl nastavován na hodnotu cca 26 až 28 m³·hod⁻¹ a jeho teplota se pohybovala kolem 200 °C. Frekvence šnekového dopravníku se měnila v intervalu 5 až 7 Hz, což představuje přibližně 25 až 30 kg·hod⁻¹ paliva. Tyto veličiny jsou zobrazeny na obr. 5.2.6.



Obr. 5.2.4: Průběh teplot při zplyňování kalu



Obr. 5.2.5: Tlaková ztráta fluidního lože společně s jednotlivými odběry dehtu a plynu při zplyňování kalu



Obr. 5.2.6: Hmotnostní tok kalu a zplyňovací vzduch

6 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Jak již bylo řečeno v předchozích kapitolách, odebrané vzorky dehtu a plynu byly poslány na analýzu pomocí plynového chromatografu v Praze na VŠCHT. V následující kapitole jsou uvedeny výsledky analýzy jednotlivých odběrů, porovnání vlivu zplyňovacího média na výhřevnost generovaného plynu, popřípadě rozdělení dehtu dle ECN²⁸.

6.1 Výsledky a zhodnocení generovaného plynu

Z důvodu přehlednosti budou výsledky rozděleny dle zplyňovaného paliva do následujících tabulek.

- **Digestát**

Tabulka 12: Složení plynů při zplyňování digestátu v %_{obj}

označení vzorků	P1	P2	P3	P4	P5	P6
čas odběru	11:30	11:57	12:25	13:04	13:27	13:43
O ₂ ve vzorku	0.13	2.83	0.14	1.98	0.42	2.63
CO ₂	18.01	16.17	18.34	18.04	19.07	17.17
H ₂	12.45	9.18	10.31	7.84	7.38	6.66
CO	10.42	8.46	9.29	5.94	6.27	5.76
CH ₄	2.43	2.19	2.24	1.92	1.77	1.64
C ₂ H ₆	0.14	0.13	0.13	0.11	0.07	0.07
N ₂	54.48	58.84	57.70	62.31	63.33	64.38
Ar	0.64	0.69	0.68	0.73	0.74	0.76
Výhřevnost [MJ·kg ⁻¹]	4.37	3.97	3.85	3.05	2.83	2.64
Spalné teplo [MJ·kg ⁻¹]	4.76	4.31	4.18	3.32	3.08	2.87

Pozn.: označení plynů P1 až P6 odpovídá označení na obrázku 5.2.2. Vzorky P1 až P3 byly zplyňovány vzduchem, u vzorků P4 až P6 byla do reaktoru přidána pára

Z výše uvedených výsledků vyplývá, že množství CO₂ detekovaného ve všech odběrech je téměř konstantní. Odborná literatura uvádí, že při zplyňování vzduchem by podíl výhřevných složek měl být nižší než při zplyňování parou. S tím souvisí i energetické vlastnosti, jako je výhřevnost a spalné teplo, které by měly být také nižší. Toto tvrzení je zřejmé, neboť vzduch je naředěn velkým množstvím dusíku, který nepodporuje hoření a do teplot 2500 °C je téměř inertní, proto by při zplyňování parou měl být podíl výhřevných složek, zejména vodíku, vyšší. Z hodnot v tabulce 12 lze konstatovat, že v tomto případě je tomu přesně naopak. Podíl výhřevných složek H₂, CO, CH₄ a C₂H₆ je vyšší u vzorků P1 až P3, tedy vzorků, které byly zplyňovány vzduchem. Hodnoty výhřevnosti u vzorků zplyňovaných parou jsou tedy nižší, i když by tomu tak být nemělo. Jednou z příčin může být větší množství páry vhněné do reaktoru, které mělo za následek zhoršení zplyňovacího procesu (ochladilo zplyňovací zónu). Další možností je nízká teplota zplyňování, a proto nedošlo k úplnému rozkladu vodní páry na plynný vodík. Snahou u zplyňování digestátu bylo udržet teploty ve fluidním loži kolem hodnot 750 °C. Při vyšších teplotách totiž může docházet ke spékání popela na stěnách generátoru, v hořácích a na roštu. Vznik nápeků představuje velké provozní komplikace a z těchto důvodů byla volena nižší zplyňovací teplota.

²⁸ ECN–Energy research Centre of the Netherlands, který dělí dehtové složky do 5 tříd dle rozpustnosti ve vodě a schopnosti kondenzace [45]

Z grafů uvedených v kapitole 5.2.1 lze vyvodit, že po přidání páry do reaktoru, byl zvýšen hmotnostní tok paliva o více než $1 \text{ kg} \cdot \text{hod}^{-1}$ a teplota primárního vzduchu byla zvýšena přibližně o $50 \text{ }^\circ\text{C}$ oproti zplyňování vzduchem, kde činila 150 až $170 \text{ }^\circ\text{C}$. Tyto skutečnosti potvrzují, že bylo s největší pravděpodobností vhnáno větší množství páry do reaktoru, došlo k ochlazení zplyňovacího procesu, a proto musel být zvýšen přehřev primárního vzduchu a zvýšen tok paliva. Také došlo ke snížení tlakové ztráty fluidního lože téměř čtyřnásobně.

Tabulka 12 zobrazuje pouze majoritní podíly složek v generovaných plynech. Ostatní složky, převážně vyšší uhlovodíky, obsažené ve vzorcích jsou uvedeny v tabulce 13.

Tabulka 13: Ostatní složky obsažené v odebraných vzorcích v %_{obj}

označení vzorků	P1	P2	P3	P4	P5	P6
ethylen	0.904	0.831	0.817	0.754	0.677	0.653
acetylen	0.053	0.054	0.059	0.054	0.060	0.057
propan	0.006	0.006	0.006	0.005	0.002	0.002
propen	0.081	0.087	0.082	0.089	0.039	0.039
buthany	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1,3-butadien	0.038	0.040	0.039	0.046	0.023	0.022
propin	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1-buten-3-in	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003
cyklopentadien	0.000	0.017	0.016	0.014	0.007	0.007
benzen	0.122	0.116	0.101	0.103	0.107	0.103
toluen	0.037	0.038	0.031	0.033	0.025	0.026
ostatní	0.066	0.303	0.030	0.024	0.021	0.026

I zde můžeme pozorovat snížený obsah hořlavých složek u vzorků zplyňovaných vodní parou, a to u ethylenu, propanu, propenu, benzenu či toluenu. Kromě důvodů uvedených výše, zde může hrát velkou roli to, že se jedná o extrémně hořlavé látky s teplotou vznícení okolo $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Například ethylen má teplotu vznícení $490 \text{ }^\circ\text{C}$ a výstupní teplota plynů u vzorku P4 až P6 byla okolo $550 \text{ }^\circ\text{C}$, kdežto u vzorků zplyňovaných vzduchem, tedy vzorky P1 až P3, byla výstupní teplota plynu o $80 \text{ }^\circ\text{C}$ nižší. Mohlo dojít tedy ke vznícení a snížení těchto hořlavých složek.

- **Kal**

Tabulka 14: Složení plynů při zplyňování kalu v %_{obj}

označení vzorků	P7	P8	P9	P10	P11	P12
čas odběru	14:35	15:00	15:45	16:40	17:13	17:32
O ₂ ve vzorku	0.13	0.13	0.12	0.15	0.14	1.17
CO₂	16.94	15.60	16.63	18.35	17.55	17.04
H₂	10.04	9.84	11.27	8.56	11.01	11.72
CO	6.51	7.42	7.06	5.04	5.62	5.36
CH₄	2.03	1.73	2.40	1.02	2.17	1.95
C₂H₆	0.15	0.12	0.19	0.06	0.16	0.17
N ₂	61.45	62.86	59.37	65.16	60.44	59.88
Ar	0.72	0.74	0.70	0.76	0.71	0.70
Výhřevnost [MJ·kg⁻¹]	4.04	3.70	4.58	2.51	4.27	4.15
Spalné teplo [MJ·kg⁻¹]	4.40	4.02	5.00	2.76	4.66	4.55

Pozn. Označení plynů je totožné s označením plynů na obr. 31. Vzorky P7 až P9 byly zplyňovány vzduchem, u vzorků P10 až P12 byla do reaktoru přidána pára

Tab. 15: Ostatní složky obsažené v odebraných vzorcích v %_{obj}

označení vzorků	P7	P8	P9	P10	P11	P12
ethylen	1.335	1.040	1.470	0.570	1.366	1.112
acetylen	0.065	0.049	0.069	0.034	0.068	0.053
propan	0.011	0.006	0.013	0.004	0.014	0.020
propen	0.248	0.150	0.285	0.087	0.311	0.340
buthany	0.001	0.000	0.001	0.000	0.002	0.003
1,3-butadien	0.094	0.059	0.100	0.037	0.114	0.118
propin	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
1-buten-3-in	0.004	0.003	0.004	0.002	0.004	0.004
cyklopentadien	0.000	0.011	0.023	0.004	0.023	0.028
benzen	0.151	0.143	0.180	0.079	0.169	0.156
toluen	0.051	0.049	0.071	0.023	0.075	0.081
ostatní	0.064	0.051	0.053	0.042	0.055	0.080

Z uvedených tabulek 14 a 15 vyplývá, že zde při zplyňování parou bylo sice dosaženo vyššího podílu výhřevných složek vodíku, methanu či ethylenu, avšak na úkor snížení oxidu uhelnatého. To platí pouze pro vzorky P11 a P12. Jak lze vidět z obrázku 5.2.4 při zplyňování kalu byl průběh teplot v reaktoru velmi nestálý, což zapříčinilo výkyvy v odebraných vzorcích, viz vzorek P10. Tento vzorek byl odebrán v momentu, kdy teploty v reaktoru vystoupaly ze 720 °C na více než 850 °C. Tlaková ztráta fluidního lože sice poklesla, ale to může být zapříčiněno zvýšeným průtokem zplyňovacího vzduchu na 30 m³·hod⁻¹ a sníženým množstvím paliva. S největší pravděpodobností došlo k přísátí vzduchu.

Po ustálení podmínek, byly odebrány vzorky P11 a P12, při kterých se teplota v reaktoru pohybovala v intervalu 720 až 740 °C. Průtok primárního vzduchu byl 26 až 27 m³·hod⁻¹ a tok paliva 18 kg·hod⁻¹. Při těchto podmínkách bylo dosaženo nejlepších výsledků výhřevnosti při zplyňování parou.

Vzorky zplyňované vzduchem vykazují téměř shodné výsledky. Nejlépe dopadl vzorek P9, jehož spalné teplo činilo 5 MJ·kg⁻¹. Tohoto výsledku bylo dosaženo při následujících podmínkách zplyňování. Teploty ve fluidním loži byly ustáleny na cca 760 °C, průtok primárního vzduchu 26 m³·hod⁻¹ a jeho teplota 175 °C. Hm. tok paliva byl 23 kg·hod⁻¹. Tlaková ztráta fluidního lože při těchto podmínkách činila 1.5 kPa.

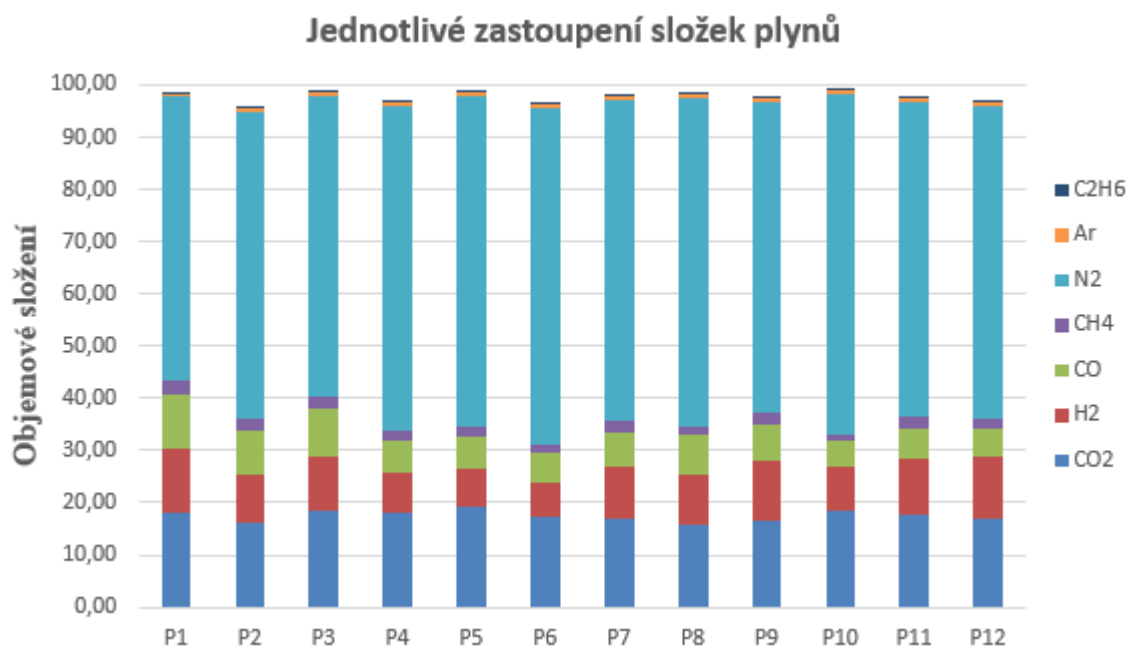
6.1.1 Srovnání jednotlivých vzorků plynu

Pro přehlednost je zde graficky zobrazena výhřevnost jednotlivých plynů společně s jejich objemovým složením. Z následujících grafů je patrné, že zplyňování parou nezaručuje vždy plyn s vyšší výhřevností. Výhřevnost, ale také složení generovaného plynu je dáno nejen druhem zplyňovacího média, ale také podmínkami zplyňování. Zejména se jedná o zplyňovací teploty, průtok a teplotu zplyňovacího média, druh paliva společně s jeho vlhkostí a hmotnostním průtokem.



Obr. 6.1.1: Srovnání výhřevnosti jednotlivých vzorků

Pozn. Modrou barvou jsou znázorněny vzorky zplyňované vzduchem, červeně jsou vzorky zplyňované parou.



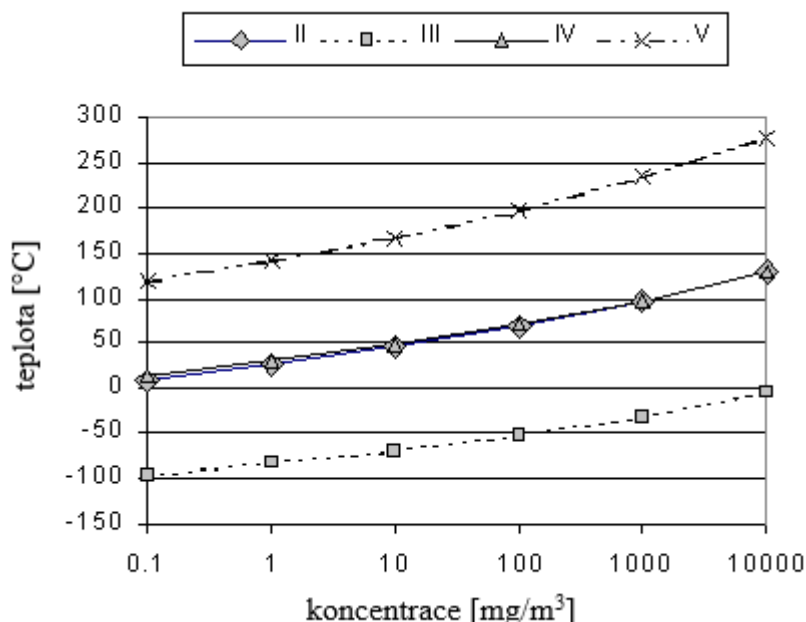
Obr. 6.1.2: Objemové složení jednotlivých plynů

6.2 Výsledky a zhodnocení dehtu

Odběr a následná analýza dehtu je popsána v kapitole 4.1. V této kapitole jsou uvedeny výsledky odebraných dehtů a pro přehlednost jsou rozděleny dle ECN a BTEX. Klasifikační systém dle ECN je následující [45].

- Třída 1 – dehty nedetekovatelné pomocí GC. Tato třída zahrnuje nejtěžší dehty, které kondenzují při vysoké teplotě i při velmi nízkých koncentracích.
- Třída 2 – heterocyklické aromáty (fenol, pyridin, krezol a chinolin). Jedná se o složky, které mají vzhledem ke své polaritě obecně vysokou rozpustnost ve vodě.
- Třída 3 – aromatické sloučeniny s jedním benzenovým jádrem. Lehké uhlovodíky, které nejsou důležité při kondenzaci a rozpustnosti ve vodě jako je xylen, styren a toluen.
- Třída 4 – Lehké polyaromatické uhlovodíky se 2 až 3 benzenovými jádry (PAH). Tyto složky kondenzují při poměrně vysokých koncentracích a středních teplotách. Jedná se o naftalen, methyl-naftalen, bifenyl, ethenyl-naftalen, acenaftalen, acenaften, fluoren, fenantren a antracen
- Třída 5 – Těžké polyaromatické uhlovodíky se 4 až 5 benzenovými jádry (PAH). Tyto složky kondenzují při relativně vysoké teplotě v nízkých koncentracích. Patří sem fluoranthen, pyren, benzo-antracen, chrysen, benzo-fluoranthen, benzo-pyren, perylen, indeno-pyren, dibenzoanthracen a benzo-perylen

Na obr. 6.2 je uvedena závislost rosného bodu tříd dehtu (2-5) v několika koncentracích. Jak již bylo zmíněno výše, dehty třídy 5 kondenzují při velmi nízkých koncentracích. Z následujícího obrázku lze vidět, že dehty třídy 5 při koncentraci $0.1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ kondenzují při teplotě $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Pokud bychom vzali dehty třídy 2 a 4 při stejné teplotě, tak by kondenzovaly až při koncentracích vyšších než $1000 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.



Obr. 6.2: Vztah mezi rosným bodem dehtu a koncentrací různých tříd [45]

V následující tabulce jsou uvedeny výsledky jednotlivých dehtů společně s jejich klasifikací dle ECN.

Tabulka 16: Výsledky dehtů dle klasifikace ECN v mg/m³

označení	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D8
2 <i>třída</i> fenol	172.1	234.6	3.6	4.4	16.9	72.3	3.9
methylfenoly	20.7	40.2	16.3	2.3	3.1	140.5	3.2
dibenzofurany ¹	319.1	324.1	191.5	154.5	125.3	217.8	192.6
chinolin	58.7	83.2	21.7	22.7	48.1	53.9	27.9
3 <i>třída</i> benzen	2295.4	2409.4	1863.2	2785.9	2591.2	2781.5	1379.9
toluen	937.2	1989.2	1091.3	1786.1	1543.8	1948.6	1011.8
m+p+o-xylen+ethylbenzen	123.3	138.0	76.5	81.7	144.3	215.4	111.2
styren	340.9	368.6	219.5	280.8	465.1	694.2	362.5
C3-benzen summa	147.6	366.3	100.7	69.2	234.2	1833.4	184.0
ostatní ²	145.8	253.4	136.4	177.9	643.9	879.1	230.8
4 <i>třída</i> inden+indan	259.6	294.4	126.6	158.5	135.2	186.5	85.2
naftalen	363.1	433.1	272.1	423.8	319.8	512.4	228.9
methylnaftaleny	119.5	192.2	82.8	94.2	130.1	255.2	125.4
alkylnaftaleny	65.6	83.4	30.6	21.0	40.6	95.6	115.6
bifenyl	31.3	33.6	19.6	36.5	27.5	58.8	30.9
acenaftylen	112.9	162.1	99.4	135.7	52.0	114.6	61.6
acenaften	13.4	18.9	6.8	13.7	3.6	12.2	5.4
fluoren	60.2	72.9	33.9	39.4	27.7	61.7	31.7
PAH o M/Z=165,166	56.5	67.9	50.4	42.3	33.6	83.3	41.4
fenantren+fenantrylen	59.2	96.5	77.6	129.2	65.5	135.4	68.6
antracen	44.6	53.5	37.7	65.0	26.9	55.0	23.0
methylfenatreny	41.6	70.5	31.9	44.3	60.1	325.4	46.2
fenylnaftaleny	7.6	11.7	6.7	3.5	2.9	6.1	4.5
fluoranthen+fenantrylen	32.0	49.6	33.1	58.0	22.4	47.5	26.9
5 <i>třída</i> pyren+aceantrylen	42.8	50.9	29.3	45.2	18.9	36.3	16.6
benzfluoreny	13.3	26.9	10.0	17.0	10.6	16.6	6.5
methylfluoranten+methylpyren	24.4	30.2	14.4	19.2	13.1	40.9	11.3
PAH o 4 kruzích ³	30.2	53.4	39.5	38.1	21.4	90.7	32.2
PAH o 5 kruzích ⁴	5.7	23.4	24.1	0.0	3.3	22.3	0.0

¹ benzofuran, dibenzofuran, methylbenzofurany, naftobenzofuran

² do této kategorie jsou zahrnuty ostatní látky ze skupiny BTEX a alkylbenzenu

³ benz[c]fenantren, benzo[ghi]fluoranten, acepyren, benz[a]antracen, chrysen, naftacen

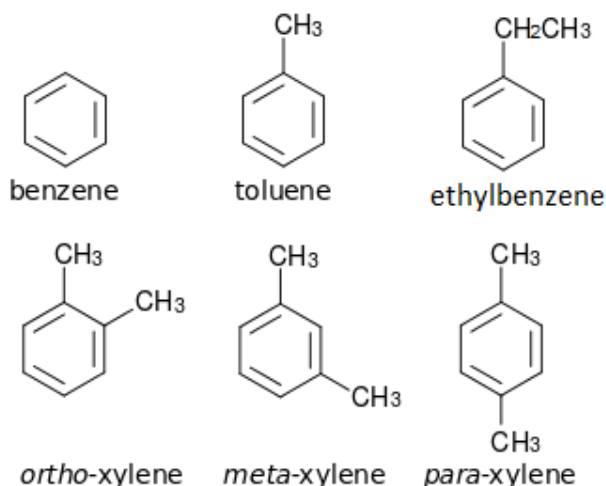
⁴ benzo[j]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen, benzo[e]pyren, benzo[a]pyren, perylen

Suma všech dehtů včetně obsahu prachu v mg·m⁻³ u jednotlivých vzorků je uvedena v následující tabulce 17.

Tabulka 17: Suma dehtů společně s obsahem prachu v mg/m³

vzorek	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D8
suma dehtů (kromě BTEX)	2361.0	2903.4	1446.2	1666.3	1506.8	4786.6	1490.1
dehet dle Tar protokolu	4055.8	6018.8	3070.6	4062.0	4538.2	10357.2	3390.3
obsah prachu	8236.9	11393.0	7021.0	5766.3	7141.8	6993.6	15754.5

BTEX je zkratka zastupující 6 konkrétních sloučenin. Jedná se o benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny (ortho-, meta- a para-izomery). Jsou to aromatické těkavé sloučeniny nacházející se v ropných produktech. Běžně se používají při chemické analýze vody a vzduchu ke stanovení jejich kvality a čistoty. Jedná se o bezbarvé kapaliny nemísitelné s vodou, ale mísitelné s organickými rozpouštědly. Jsou charakteristické svým silným zápachem a vysokou hořlavostí. Jejich strukturní vzorec je uveden na obr. 6.3 [12, 19].



Obr. 6.3: Strukturní vzorec uhlovodíků BTEX [19]

Tabulka 18: Hmotnostní koncentrace BTEX v odebraných vzorcích dehtu v mg/m^3

Začátek odběru	11:30	12:00	13:05	13:30	14:35	15:52	17:13
označení	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D8
benzen	2295.4	2409.4	1863.2	2785.9	2591.2	2781.5	1379.9
toluen	937.2	1989.2	1091.3	1786.1	1543.8	1948.6	1011.8
m+p+o - xylen	433.0	476.4	272.0	332.2	562.5	858.9	458.8
suma BTEX	3665.7	4875.0	3226.6	4904.2	4697.5	5589.0	2850.4

Pozn. Označení vzorků je totožné s označením vzorků v kapitole 5.2. Vzorek č. 7 se nepodařilo poslat na rozbor z důvodu rozbití vzorkovnice. Červeně jsou zvýrazněny dehty, jež byly odebrány při zplyňování parou.

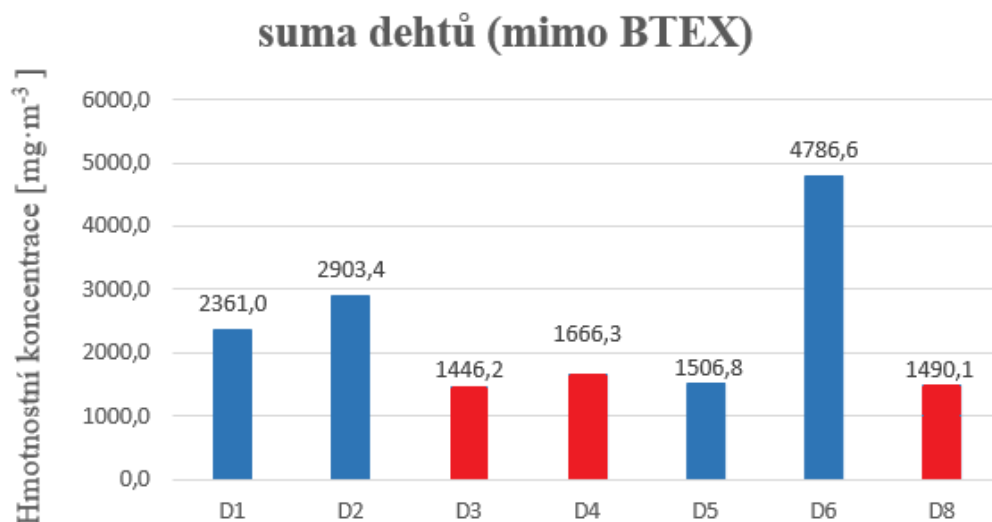
Co se týče výsledků BTEX uvedených v tabulce 18, tak nejlépe dopadl vzorek D8, který byl odebrán při teplotách v reaktoru 720 °C až 740 °C. V tomto pásmu byly odebrány také vzorky plynu P11 a P12, u kterých bylo dosaženo nejvyšší výhřevnosti při zplyňování parou. Na druhou stranu nejhorších výsledků BTEX dosáhl vzorek D6, které činily 5589 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$. To je s největší pravděpodobností zapříčiněno tím, že při tomto odběru byly velké výkyvy teplot v reaktoru. Nejdříve se pohybovaly okolo 720 °C a poté vystoupaly teploty v reaktoru na 850 °C. Také hmotnostní tok byl z původních 24 $\text{kg} \cdot \text{hod}^{-1}$ navýšen na 32 $\text{kg} \cdot \text{hod}^{-1}$. Vzorky odebrané při zplyňování parou vykazují menší hodnoty obsahu BTEX než vzorky zplyňované vzduchem s výjimkou vzorku D4. Obecně by mělo platit, že s rostoucí teplotou se množství dehtů, tedy i BTEX, snižuje, avšak roste jejich stabilita a hůře se z plynu odstraňují.

Z tabulky 17 vyplývá, že množství dehtů (mimo BTEX) se pohybovalo v rozmezí 1490 až 4787 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Nejnižších hodnot dehtů bylo dosaženo u vzorků zplyňovaných parou (vzorky D3, D4 a D8). Nejvyššího obsahu dehtu dosáhl vzorek D6, který, jak již bylo řečeno výše, dosáhl také největšího množství BTEX. Z grafů uvedených v kapitole 5.2 lze vypočítat náhlé zvýšení teploty o cca 100 °C a snížení průtoku primárního vzduchu. Tyto faktory poukazují k tomu, že mohlo dojít k zapěchování roštu.

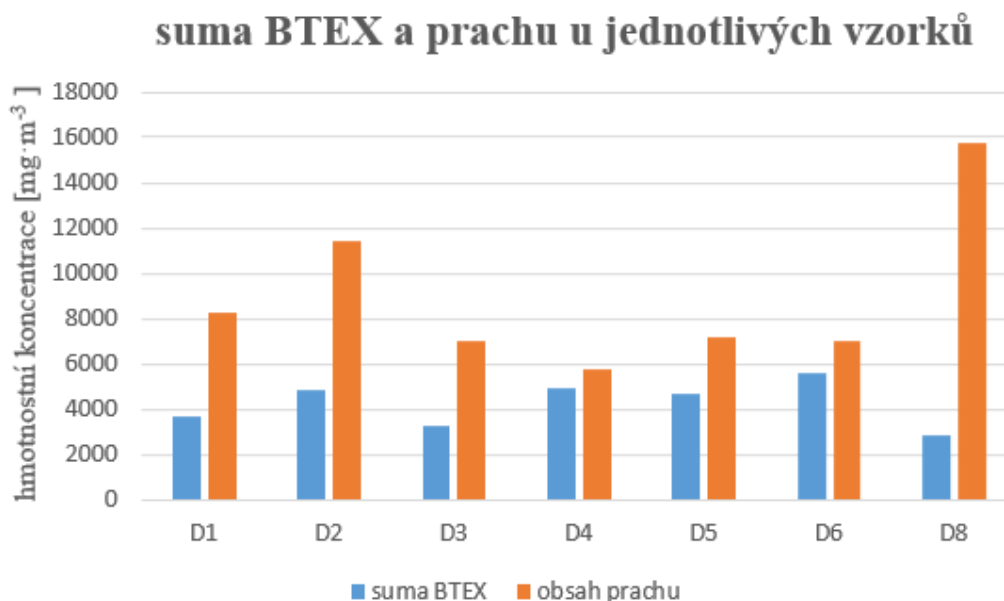
V této tabulce je také uvedena hodnota obsahu prachu. S výjimkou vzorků D2 a zejména D8, který dosáhl téměř dvojnásobné hodnoty oproti ostatním, je obsah prachu u všech vzorků téměř stejný. Paradoxem je, že vzorek D8 dosáhl nejmenších hodnot jak dehtů, tak i BTEX, avšak obsah prachu je u něj nejvyšší, a to $15754.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Při odběru tohoto dehtu bylo také docíleno odběrů plynů P11 a P12, které vykazovaly téměř nejvyšší hodnoty výhřevnosti.

6.2.1 Srovnání jednotlivých vzorků dehtu

V této podkapitole je uvedeno pro názornost grafické srovnání výsledků jednotlivých dehtů. Z následujícího obrázku 6.2.1 je patrné, že při zplyňování parou vzniká menší množství dehtů než při zplyňování vzduchem, avšak je nutno si uvědomit, že množství dehtů závisí nejen na druhu zplyňovacího média, ale především na podmínkách samotného zplyňování. Na obrázku 6.2.2 je graficky znázorněn obsah BTEX a prachu pro jednotlivé vzorky.



Obr. 6.2.1: Suma dehtů u jednotlivých vzorků



Obr. 6.2.2: Suma BTEX a prachu

6.3 Optimalizace podmínek zplyňování

Nastavení ideálních parametrů zplyňování tak, aby zplyňovací proces probíhal bez sebemenších komplikací a generovaný plyn dosahoval co nejmenšího množství nežádoucích látek a vysoké výhřevnosti, je velmi složité.

Mezi jeden z nejdůležitějších parametrů patří volba zplyňovací teploty. Nízká teplota zplyňování má za následek větší množství dehtů a nižší konverzi uhlíku. S rostoucí teplotou zplyňování se snižuje koncentrace dehtů obsažených v generovaném plynu, avšak narůstá možné riziko spékání popele. Volba zplyňovací teploty závisí zejména na druhu použitého paliva. Při zplyňování biomasy se teploty pohybují v intervalu 700 až 850 °C, při zplyňování uhlí jsou tyto teploty vyšší až 1100 °C [4].

Dalším důležitým parametrem je druh a množství zplyňovacího média. Nejpoužívanějším médiem v praxi je vzduch. Je to z toho důvodu, že je velmi dobře dostupný a nejsou s ním žádné provozní problémy. Velká nevýhoda při zplyňování vzduchem je nízká výhřevnost generovaného plynu, která se pohybuje od 2.5 do 7 MJ·kg⁻¹. To je zapříčiněno vysokým podílem dusíku obsaženým v plynu (50–60 %). Další možnou variantou je zplyňování pomocí vodní páry. Jedná se o vysoce endotermický proces, což znamená, že je potřeba velké množství energie pro termální rozklad paliva. Energie je buď dodávána z externího zdroje, nebo částečnou oxidací paliva. V praxi se nejčastěji využívá směsi vzduchu s vodní parou, kde výhřevnost plynu dosahuje okolo 8 MJ·kg⁻¹ [4]. Existují i další zplyňovací média jako je kyslík nebo oxid uhličitý, avšak ty nebyly použity při tomto měření.

Vlastnosti paliva jsou dalším faktorem, jenž se podílí na kvalitě výstupního plynu. Především se jedná o množství prchavé hořlaviny, prvkové složení a vlhkost použitého paliva. Palivo s vyšším obsahem prchavé hořlaviny (např. biomasa s cca 75 %), daleko lépe konverguje na plyn než palivo s nízkým podílem prchavé hořlaviny (např. uhlí s 10 %). Biomasa také produkuje mnohem menší množství popele. Nevýhodou paliv s vysokým podílem prchavé hořlaviny je, že se sice snadněji zplyňují, ale produkují plyn s vyšším množstvím dehtů, který je navíc hůře odstranitelný [4].

Jak již bylo zmíněno v předešlých kapitolách, použitá teplota při tomto zplyňování vychází z tzv. testů teplot, kdy bylo testováno, že digestát ani kal nevykazují v okolí teploty 750 °C žádné známky spékání a následné tvorby nápeků. Snahou bylo tedy udržet zplyňovací teploty právě v okolí této teploty.

U zplyňování digestátu vzduchem se jeví jako optimální teplota 750 °C až 770 °C. V tomto intervalu bylo dosaženo u vzorku plynu P1 výhřevnosti téměř 4.4 MJ·kg⁻¹ a množství dehtů u vzorku D1 bylo cca 4 g·m⁻³. Při zplyňování parou bylo dosaženo nižší výhřevnosti (pod 3 MJ·kg⁻¹). To může být způsobeno nižší teplotou zplyňování a nedokonalým rozkladem vodní páry na plynný vodík, ale také větším množstvím páry vháněné do reaktoru. Je možné, že při vyšší teplotě zplyňování např. 850 °C by výhřevnost generovaného plynu byla vyšší, avšak zde hrozí překročení charakteristických teplot popele a následná tvorba nápeků.

Při zplyňování kalu bylo dosaženo nejvyšší výhřevnosti u vzorků plynu P9, P11 a P12. Tyto vzorky byly odebrány při teplotě cca 730 °C. Při vyšší teplotě dosahovaly odebrané vzorky nižší výhřevnosti, a proto se teplota 730 °C jeví jako optimální. Jak lze vidět z kapitoly 5.2, průběh zplyňovacích teplot u čistírenského kalu nebyl tak konstantní jako u zplyňování digestátu. Tyto výkyvy jsou s největší pravděpodobností zapříčiněny nehomogenitou čistírenského kalu jako paliva (velmi jemné částice vs. velké shluky) a vysokým podílem popeloviny (téměř 50 %).

S nehomogenitou materiálu souvisí i vyšší tlaková ztráta fluidního lože než u digestátu. Průběh tlakové ztráty fluidního lože u obou paliv je zobrazen na obrázcích 5.2.2 a 5.2.5.

Nejmenší částice jsou unášeny ihned z fluidní vrstvy, kdežto velké částice propadnou a neúčastní se tak procesu fluidizace. S tím je spojená vhodná rychlost fluidizačního média a samotná rychlost fluidizace, která závisí na homogenitě paliva (zejména velikosti částic). S propadem dále souvisí častější roštování (odvod popele do výsypky) a tedy větší množství popele.

Z hlediska optimalizace fluidizace z důvodu většího množství popele a velkého úletu v cyklonu by bylo vhodné provést následující opatření:

- častější odvádění popele nebo upravení systému odpopelnění (nově nadimenzovat)
- z důvodu velkého úletu v cyklonu zajistit návrat zachycených částic zpět do reaktoru (u zplyňování kalu) a zajistit tak lepší využití paliva a zvýšit účinnost celého procesu

Dalším parametrem ovlivňující vlastnosti generovaného plynu je samotné konstrukční řešení reaktoru a provozní tlak.

7 ZÁVĚR

Cílem práce byla rešerše alternativních biomasových paliv – digestátu a čistírenského kalu s následným provedením zplyňovacích zkoušek zmíněných paliv na generátoru s fluidním ložem. Účelem bylo otestovat možnost zplyňování těchto paliv, stanovit jejich specifikace a vliv různého zplyňovacího média. V rámci zplyňovacích zkoušek byly provedeny odběry generovaného plynu a dehtu a stanovena jejich analýza.

První polovina práce je věnována rešeršní studii dané problematiky. První kapitola se zabývá zplyňováním. Stručně je zde zmíněna historie a teorie zplyňování. Následuje charakteristika zplyňovacího procesu, jenž se skládá ze čtyř fází: fáze sušení a spalování, fáze pyrolýzy, fáze oxidace a fáze redukce. Dále jsou zde uvedeny základní druhy zplyňovacích reaktorů následované kapitolou o polutantech obsažených v generovaném plynu. Kromě nečistot jako jsou prach, alkalické sloučeniny a sloučeniny dusíku a síry, je velká pozornost věnována nejvýznamnější znečišťující látce obsažené v plynu, kterou je dehet. Je zde popsána jeho tvorba, klasifikace a možnosti jeho odstranění.

Další kapitola se zabývá problematikou biologicky rozložitelných odpadů – bioodpadů. Jsou zde popsány metody zpracovávající bioodpady jako je tradiční kompostování nebo zpracování v bioplynových stanicích. Dalším perspektivním zpracováním bioodpadů je karbonizace za účelem vzniku tzv. biocharu. Jedná se o zuhelněnou biomasu, která není určena ke spalování, ale měla by končit v zemědělské půdě. Pozitivní dopady ohledně biocharu jsou uvedeny v kapitole 2.1.3. Na tyto kapitoly navazuje rozbor digestátu a čistírenského kalu. Je zde popsáno legislativní hledisko s jejich nakládáním společně s prvkovou analýzou a výhřevností obou bioodpadů.

Druhá polovina práce se již zaměřuje na okruhy týkající se samotného zplyňování výše uvedených alternativních paliv. Je zde uveden popis zplyňovacího reaktoru Biofluid 100, metodika odběrů plynu a dehtu společně s jejich analýzou. Dále jsou zde uvedeny hrubé a prvkové rozborů čistírenského kalu a digestátu. Následuje popis průběhu zplyňování obou paliv společně s grafickým znázorněním průběhu teplot, tlakové ztráty fluidního lože, zplyňovacího vzduchu a hmotnostního toku paliva.

Závěrečnou část práce tvoří vyhodnocení výsledků odebraných plynů a dehtů. Celkem bylo odebráno 12 vzorků plynu a 8 vzorků dehtu. Jako zplyňovací médium byl použit vzduch a směs vzduchu a vodní páry. Rozhodujícím kritériem u odebraných vzorků plynu bylo jeho složení (zejména podíl výhřevných složek) a celková výhřevnost plynu. U odebraných dehtů se zkoumalo složení dle klasifikace ECN a podíl BTEX sloučenin.

Paradoxně při zplyňování vzduchem bylo dosaženo lepších výsledků výhřevnosti než při zplyňování parou, i když by tomu tak být nemělo. Při zplyňování vzduchem je generovaný plyn naředěn velkým množstvím dusíku, který nepodporuje hoření a je do teplot 2500 °C téměř inertní. Na druhou stranu při zplyňování parou by výsledný plyn měl mít vyšší zastoupení vodíku, jenž je obsažen právě ve vodní páře. Důvodů, proč těchto předpokladů nebylo dosaženo, může být několik. Jedním z nich může být větší množství páry vháněné do reaktoru, které ochladilo zplyňovací proces a s tím související nízká teplota zplyňování, která zapříčinila to, že nedošlo k úplnému rozkladu vodní páry na plynný vodík. V obou případech zplyňování byla volena zplyňovací teplota okolo 750 °C.

Vyšší teplota nebyla volena z důvodu možného spékání popela na stěnách reaktoru, v hořácích a na roštu. Vznik těchto nápeků představuje velké provozní komplikace.

V kapitole 3.2 je uvedeno, že při běžném provozu na zplyňovacím generátoru Biofluid 100 je množství dehtů do $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. U všech odebraných vzorků dehtu tato hranice nebyla překročena s výjimkou vzorku č. D6. Ten byl však odebrán v intervalu, kdy docházelo k velkým výkyvům teplot uvnitř reaktoru. Množství prachu s výjimkou vzorků D2 a D8 bylo u všech téměř konstantní a pohybovalo se okolo $7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. Zajímavé je, že vzorek D8 dosáhl nejmenších hodnot jak dehtů, tak i BTEX, avšak obsah prachu byl u něj nejvyšší a to téměř $16 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Závěrem lze říci:

- Zplyňování digestátu a čistírenského kalu s cílem snížení bioodpadů je možné
- Výhřevnost generovaného plynu se pohybuje od 2.5 do $4.5 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Zplyňování parou není nutné
- Obsah dehtů v generovaném plynu do $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$

Je důležité si uvědomit, že výhřevnost generovaného plynu, ale také množství dehtů závisí na podmínkách zplyňovacího procesu. Především se jedná o zplyňovací teplotu, průtok a teplotu zplyňovacího média a v neposlední řadě závisí na druhu a vlhkosti paliva.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] AGRO-EKO spol. s.r.o., AGRO-EKO spol. s.r.o. [online]. [cit. 2018-03-12] Dostupné z: <https://www.agro-eko.cz/>.
- [2] Al Seadi, C. Lukehurst, Quality management of digestate from biogas plants used as fertilizer, IEA Bioenergy. Dostupné také z www.iea-biogas.net.
- [3] BALÁŠ M., Čištění energoplynu kovovými katalyzátory, Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2010, 157 stran. Vedoucí disertační práce doc. Ing. Zdeněk Skála, Csc.
- [4] BALÁŠ, Marek. Fluidní zplyňování biomasy = Fluid biomass gasification: zkrácená verze habilitační práce v oboru konstrukční a procesní inženýrství. Brno: VUTIUM, 2017, 38 stran: ilustrace. ISBN 978-80-214-5479-8.
- [5] BASU, Prabir. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. Amsterdam: Elsevier, c2010. ISBN 978-0-12-374988-8.
- [6] BASU, Prabir. *Combustion and gasification in fluidized beds*. CRC press, 2006.
- [7] Boodpad, bioplyn, energie: [tématická informační publikace]. Praha: České ekologické manažerské centrum, 2009. 18 s. ISBN 978-80-85990-14-0. Dostupné také z: <https://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/boodpad-bioplyn-energie.pdf>.
- [8] BIOUHEL.CZ | BIOUHEL.CZ | [online]. Copyright © BIOUHEL.CZ [cit. 2018-02-23]. Dostupné z: <http://biouhel.cz/>.
- [9] Bio Uhlí - Biouhel - Výhody biouhlu. Bio Uhlí - Ceei - Energie z biomasy - Biomasa - Biouhlí [online]. Copyright © 2013 NIREX a.s., Hviezdoslavovo námestie 25, 811 02 Bratislava, Slovakia [cit. 2018-04-18]. Dostupné z: <http://www.biouhli.com/produkty/biouhel/>.
- [10] BLACK, John W.; GRAVEL, Guy; HOAREAU, Raynald. *Fluidized bed gasifier*. U. S. Patent No 4,968,325, 1990.
- [11] Budeme třídít bioodpad! Jsme na to připraveni? | BIOUHEL.CZ. BIOUHEL.CZ | [online]. Copyright © BIOUHEL.CZ [cit. 2018-02-10]. Dostupné z: <http://biouhel.cz/?p=374>
- [12] BTX (chemistry) - Wikipedia. [online]. [cit. 2018-05-01]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/BTX_\(chemistry\)](https://en.wikipedia.org/wiki/BTX_(chemistry)).
- [13] ČSN P CEN/TS 13714. Charakterizace kalů - Nakládání s kaly ve vztahu k jejich využití nebo odstraňování. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014.
- [14] Devi L, Ptasinski K, Frans J: A Review of the Primary Measures for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes, *Biomass and Bioenergy* 24, 125-140 (2003).

- [15] Devolatilization definition and meaning | Collins English Dictionary. Collins Dictionary | Definition, Thesaurus and Translations [online]. Copyright © Collins 2018 [cit. 2018-04-29]. Dostupné z: <https://www.collinsdictionary.com/dictionary/english/devolatilization>.
- [16] Dohányos M., Strategie nakládání s čistírenskými kaly, Odpadové fórum, 2004, roč. 5, č. 5, s. 8 – 11.
- [17] Dohányos M., Zábranská J., Strategie nakládání s čistírenskými kaly v EU a u nás, Konference kaly a odpady 2004, Ústav vedecko-technických informací pro pôdohospodárstvo Nitra, 2004.
- [18] Entrainedflow | netl.doe.gov. National Energy Technology Laboratory [online]. 2018 [cit. 2018-02-16]. Dostupné z: <https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/entrainedflow>.
- [19] European Environment Agency [online]. [cit. 2018-04-12]. Dostupné z: <https://www.eea.europa.eu/help/glossary/eper-chemicals-glossary/benzene-toluene-ethylbenzene-xylenes-as-btex>.
- [20] Gasification - FLEDGED. FLEDGED H2020 project - DME production from biomass [online]. Copyright © [cit. 2018-03-22]. Dostupné z: <http://www.fledged.eu/biomass-to-dme-process/gasification-2/>.
- [21] HIGMAN, CH., v.d. BURGT, M.: Gasification. Gulf Professional Publishing, Elsevier Science, Burlington, (2003), ISBN 0-7506-7707-4.
- [22] J.A. Alburquerque, C. de la Fuente at all, Agricultural use of digestate for horticultural crop production and improvement of soil properties, European Journal of Agronomy, 43, 119–128, 2012
- [23] KLASS, D.L.: Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, San Diego, USA, 1998.
- [24] Kleinhappl, M. Gas Cleaning in Biomass Gasification Plants. Austria: CPL press, 2003. ISBN 1-872691-77-3.
- [25] KNOEF H. A. M.: Handbook biomass gasification second edition. BTG biomass technology group BV, Netherlands, 2012.
- [26] KNOEF, H.A.M.: Overview of Small Scale Biomass Gasification, BTG –Netherlands. Proceedings of Expert Meeting „Pyrolysis and Gasification and Waste“ edited by A.V. Bridgwater, chapter 35. CPL Press, (2003), ISBN 1-872691-77-3.
- [27] KOMPOSTUJ.CZ: Co je bioodpad. KOMPOSTUJ.CZ: Bioodpad a kompostování [online]. Copyright © [cit. 2018-02-15]. Dostupné z: <http://www.kompostuj.cz/vime-jak/jak-tridit-kuchynske-zbytky/co-je-bioodpad/>.
- [28] KUBIČEK, Jiří. Úprava energoplynu pro jeho využití ve spalovacích motorech [online]. 2003 [cit. 2018-03-08]. Dostupné z: http://www.eu.fme.vutbr.cz/file/271_1_1/.

- [29] Kurkela, E. Formation and removal of biomass –derived contaminants in fluidized-bed gasification processes. Espoo 1996, Technical research centre of Finland, VTT publications 287.
- [30] Lehmann J., Czimeczik C., Laird D., and Sohi S. 2009. Stability of biochar in soil. In: Lehmann J., Stephen J. (eds.) Biochar for Environmental Management: Science and Technology. Earthscan Publ., London, pp. 183-205.
- [31] LISY M., Čištění energoplynu z biomasy v katalytickém vysokoteplotním filtru, Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2009, 148 stran. Vedoucí disertační práce doc. Ing. Zdeněk Skála, Csc.
- [32] M. Kratzeisen, N. Starcevic, M. Martinov, J. Muller, Applicability of biogas diges-tate as solid fuel, Fuel, 89, 2544–2548, 2010.
- [33] Nežádoucí látky vznikající při zplyňování. *TZBinfo* [online]. 2018 [cit. 2018-03-25]. Dostupné z: <https://energetika.tzb-info.cz/14932-nezadouci-latky-vznikajici-pri-zplynovani>.
- [34] Plán odpadového hospodářství České republiky pro období 2015 – 2024. In: Praha, Ministerstvo životního prostředí, 2014.
- [35] Project information. Welcome on our Tar measurement protocol site. [online]. [cit. 2018-05-08]. Dostupné z: <http://www.eeci.net/project-info/tar-measurement-method.html>.
- [36] Prvý slovenský projekt na výrobu elektriny z energokompostu je v Badíne | AMI Communications Public Relations. Úvod | AMI Communications Public Relations [online]. 2012 [cit. 2018-03-21] Dostupné z: <http://www.amic.sk/tlacove-stredisko/kompala/tiskove-zpravy/prvy-slovensky-projekt-na-vyrobu-elektriny-z-energokompostu-je-v-badine/>.
- [37] REZAIYAN, J., CHEREMISINOFF, N.P.: Gasification Technologies, CRC Press, Boca Raton, USA, (2005).
- [38] SAITO, Y. – NAKAMURA, S.: Evolution of Field Digital and Sensing Technologies in Field Instruments and Process Analyzers. Yokogawa Technical Report, English Edition. 2010, Vol. 53, No. 2.
- [39] SILVER, J. A. – CHEN, S. J.: Carbon Monoxide Sensor for Combustion Feedback Control. In: 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, January 2006, Reno, Nevada.
- [40] Skoblja S: Úprava složení plynu ze zplyňování biomasy. Doktorská disertační práce. VŠCHT, 2004.
- [41] Stevens, D. J. Hot Gas Conditioning: Recent Progress Wiht Larger-Scale Biomass Gasification Systems, Update and Summary of Recent Progress. National Renewable Energy Laboratory, Golden, USA, 2001 NREL/SR 510-29952.

- [42] Strojárstvo / Strojírnenství - Strojárstvo / Strojírnenství. Prvý strojársky server - Strojárstvo / Strojírnenství [online]. Copyright © 2018 Strojárstvo [cit. 2018-01-05]. Dostupné z: <http://www.engineering.sk/component/content/article?id=789:v-prevadzke-je-prva-elektre-v-sr-na-vyrobu-energie-z-energokompostu>.
- [43] Štasta, Pavel. VYUŽITÍ ČISTÍRENSKÝCH KALŮ JAKO ALTERNATIVNÍHO PALIVA. Brno, 2009. Dizertační práce. Vysoké Učení technické v Brně.
- [44] Šulc J., Štojdl J., Richter M., Popelka J., Svoboda K., Smetana J., Vacek J., Skoblja S., Buryan P.: Biomass waste gasification – Can be the two stage proces suitable for tar reduction and power generation?, Waste Management, September 2011.
- [45] Thersites: Classification system. Thersites [online]. Copyright © ECN [cit. 2018-01-10]. Dostupné z: <http://www.thersites.nl/classification.aspx>.
- [46] *University information system MENDELU* [online]. [cit. 2018-04-15]. Dostupné z: https://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/zobraz_cast.pl?cast=52965.
- [47] Vítejte na Zemi. Biologicky rozložitelný odpad [online]. 2013 [cit. 2018-04-18]. Dostupné z: http://www.vitejenazemi.cz/cenia/index.php?p=biologicky_rozlozitelny_odpad&site=odpady.
- [48] Walter R. Niessen, Combustion and Incineration Processes, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [49] Wherter J., Ogada T., Sewage Sludge Combustion, Progress in Energy and Combustion Science, 1999, vol. 25, pp. 55 – 116.
- [50] Zákon č. 185/2001 Sb. ze dne 15. května 2001, o odpadech a o změně některých dalších zákonů. In: Sbírka zákonů. Dostupné z <http://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-185>.
- [51] Zplyňování biomasy: VŠB-TUO, Výzkumné energetické centrum, Ostrava, 2014, ISBN 978-80-248-3302-6.
- [52] Zplyňování - principy a reaktory. *TZBinfo* [online]. 2018 [cit. 2018-03-18]. Dostupné z: <http://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/13729-zplynovani-principy-a-reaktory>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratka	Popis	Jednotka
BPS	Bioplynová stanice	[-]
BRKO	Biologicky rozložitelné komunální odpady	[-]
BRO	Biologicky rozložitelné odpady	[-]
BTEX	Benzen, toluen, ethylbenzen a xylen	[-]
ČOV	Čistírna odpadních vod	[-]
ECN	Energy research Centre of the Netherlands	[-]
EP	Evropský parlament	[-]
EU	Evropská unie	[-]
FID	Plamenoionizační detektor	[-]
IZ	Infračervené záření	[-]
PAH	Polycyklické aromatické uhlovodíky	[-]
PCB	Polychlorované bifenyly	[-]
PCDD/F	Polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany	[-]
pH	Vodíkový exponent	[-]
PVC	Polyvinylchlorid	[-]
SCR	Selektivní katalytická redukce	[-]
SNCR	Selektivní nekatalytická redukce	[-]
TCD	Tepelně vodivostní detektor	[-]
TZL	Tuhé znečišťující látky	[-]
VŠCHT	Vysoká škola chemicko-technologická	[-]

Symbol	Popis	Jednotka
A	Popelovina	[kg·kg ⁻¹]
Al	Hliník	[-]
Ar	Argon	[-]
As	Arsen	[-]
Br	Brom	[-]
C	Uhlík	[-]
C ₂ H ₆	Ethan	[-]
C ₃ H ₈ O	Izopropanol	[-]
Ca	Vápník	[-]
Cd	Kadmium	[-]
Cl	Chlor	[-]
CO	Oxid uhelnatý	[-]

CO ₂	Oxid uhličitý	[-]
Cr	Chrom	[-]
CS ₂	Sulfid uhličitý	[-]
Cu	Měď	[-]
F	Fluor	[-]
Fe	Železo	[-]
daf	Hořlavina	[kg·kg ⁻¹]
H ₂	Vodík	[-]
H ₂ O	Voda	[-]
H ₂ S	Sulfan	[-]
HCl	Chlorovodík	[-]
HCN	Kyanovodík	[-]
Hg	Rtuť	[-]
CH ₄	Metan	[-]
K	Draslík	[-]
Mg	Hořčík	[-]
N ₂	Dusík	[-]
Na	Sodík	[-]
NaCl	Chlorid sodný	[-]
NH ₃	Amoniak	[-]
Ni	Nikl	[-]
O ₂	Kyslík	[-]
P	Fosfor	[-]
Pb	Olovo	[-]
Q _i	Výhřevnost	[MJ·kg ⁻¹]
Q _s	Spalné teplo	[MJ·kg ⁻¹]
S	Síra	[-]
Si	Křemík	[-]
SO ₂	Oxid siřičitý	[-]
w ^r	Relativní vlhkost	[%]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.2: Schéma zplyňování	14
Obr. 1.3.4: Graf závislosti výsledných reakcí na teplotě	16
Obr. 1.4: Orientační výkon různých zplyňovacích generátorů	17
Obr. 1.4.1: Typy zplyňovacích reaktorů s pevným ložem	18
Obr. 1.4.2: Reaktor se stacionární fluidní vrstvou	19
Obr. 1.4.3: Reaktor s cirkulující fluidní vrstvou	20
Obr. 1.4.4: Reaktor s unášivým proudem.....	20
Obr. 1.5.5: Formování dehtu	24
Obr. 2.1.1: Průřez kompostérem	27
Obr. 2.1.2: Aerobní fermentor EWA (Ecological Waste Apparatus)	28
Obr. 2.1.3: Principiální schéma aerobního fermentoru	28
Obr. 3.1: Zařízení Biofluid 100.....	34
Obr. 3.2: Schéma zařízení Biofluid 100.....	34
Obr. 4.1: Odběrová trať dle Tar protokolu.....	37
Obr. 4.1.1: Upravená odběrová trať dehtu	37
Obr. 4.1.2: Vzorek dehtu po vyjmutí z chladicí lázně.....	38
Obr. 4.1.3: Zachycený dehet ve vzorkovnicích.....	38
Obr. 4.1.4: Odběrová trať pro zachycování dehtů.....	38
Obr. 4.1.2.1: Záznam signálu z plynového chromatografu s MS při zplyňování digestátu.....	39
Obr. 4.2.1: Absorpční spektra různých plynů v blízkosti infračervené oblasti.....	40
Obr. 4.2.2: Filtrace plynu před analyzátozem.....	40
Obr. 4.2.3: Online analyzátor plynu Infracal 5000.....	40
Obr. 4.2.2.1: Vzorkovnice plynu.....	41
Obr. 4.2.2.2: Odběr plynu	41
Obr. 4.2.3.1: Část chromatogramu z TCD s permanentními plyny	42
Obr. 4.2.3.2: Část chromatogramu z FID s uhlovodíky	42
Obr. 4.3.1: Závislost hmot. toku paliva na frekvenci šnekového podavače pro digestát.....	45
Obr. 5.2.1: Průběh teplot při zplyňování digestátu	47
Obr. 5.2.2: Tlaková ztráta fluidního lože společně s jednotlivými odběry dehtu a plynu při zplyňování digestátu.....	48
Obr. 5.2.3: Hmotnostní tok digestátu a zplyňovací vzduch	48
Obr. 5.2.4: Průběh teplot při zplyňování kalu	49
Obr. 5.2.5: Tlaková ztráta fluidního lože společně s jednotlivými odběry dehtu a plynu při zplyňování kalu	50
Obr. 5.2.6: Hmotnostní tok kalu a zplyňovací vzduch.....	50
Obr. 6.1.1: Srovnání výhřevnosti jednotlivých vzorků	54
Obr. 6.1.2: Objemové složení jednotlivých plynů	54
Obr. 6.2: Vztah mezi rosným bodem dehtu a koncentrací různých tříd.....	55
Obr. 6.3: Strukturální vzorec uhlovodíků BTEX.....	57
Obr. 6.2.1: Suma dehtů u jednotlivých vzorků	58
Obr. 6.2.2: Suma BTEX a prachu	58

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Složení dehtu.....	25
Tabulka 2: Metody odstraňování dehtu.....	26
Tabulka 3: Analýza digestátových pelet v porovnání s borovicovými peletami	30
Tabulka 4: Složení popele digestátových a borovicových pelet	31
Tabulka 5: Parametry reaktoru projektované na 100% výkon	35
Tabulka 6: Obvyklé složení plynu generované na zařízení Biofluid 100	35
Tabulka 7: Hrubý rozbor digestátu.....	43
Tabulka 8: Prvkový rozbor digestátu	43
Tabulka 9: Hrubý rozbor kalu	44
Tabulka 10: Prvkový rozbor kalu.....	44
Tabulka 11: Rozbor popele čistírenského kalu	44
Tabulka 12: Složení plynů při zplyňování digestátu v % _{obj}	51
Tabulka 13: Ostatní složky obsažené v odebraných vzorcích v % _{obj}	52
Tabulka 14: Složení plynů při zplyňování kalu v % _{obj}	52
Tabulka 15: Ostatní složky obsažené v odebraných vzorcích v % _{obj}	53
Tabulka 16: Výsledky dehtů dle klasifikace ECN v mg/m ³	56
Tabulka 17: Suma dehtů společně s obsahem prachu v mg/m ³	56
Tabulka 18: Hmotnostní koncentrace BTEX v odebraných vzorcích dehtu v mg/m ³	57