

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

ENERGETICKÝ ÚSTAV

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGY INSTITUTE

VÝROBA VODÍKU Z BIOMASY II

HYDROGEN PRODUCTION FROM BIOMASS II

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. PAVEL MATĚJKA

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. LUCIE HOUDKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2011

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Energetický ústav

Akademický rok: 2010/11

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Pavel Matějka

který/která studuje v **magisterském studijním programu**

obor: **Energetické inženýrství (2301T035)**

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:

Výroba vodíku z biomasy II

v anglickém jazyce:

Hydrogen Production from Biomass II

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Diplomová práce navazuje na práci Výroba vodíku z biomasy. V této práci byly provedeny první experimenty výroby vodíku z pivovarského mláta. Na základě provedených experimentů budou pokračovat další experimenty, které by měly přinést výsledky pro energetickou bilanci procesu.

Cíle diplomové práce:

Student se podrobně seznámí s výrobou vodíku fermentačními technologiemi a prostuduje diplomovou práci, na kterou tato navazuje. Na základě toho navrhne sadu experimentů, které realizuje a vyhodnotí. Cílem práce je pak získat podklady pro energetickou bilanci procesu výroby vodíku.

Seznam odborné literatury:

Straka, F., Bioplyn, GAS, Říčany, 2003. 517 s. ISBN 80-7328-029-9.

Ožana, F., Výroba vodíku z biomasy. Diplomová práce na VUT v Brně. 2010.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Lucie Houdková, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2010/11.

V Brně, dne 11.5.2011



doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan

Anotace

Diplomová práce navazuje na práci Výroba vodíku z biomasy [1]. V této práci byly provedeny první experimenty výroby vodíku z pivovarského mláta tmavou fermentací. Na základě provedených experimentů pokračovala další další experimentální práce. Výsledky experimentů jsou vyhodnoceny a původně měly sloužit pro navazující energetickou bilanci. Protože výsledky provedených experimentů nebyly z důvodů popsaných v práci zcela uspokojivé, byly pro výpočet energetické bilance použity výsledky z [1] a dále data získaná literární rešerší. Energetická bilance byla vypočítána pro laboratorní fermentor s cílem vyhodnotit účinnost výroby energie získatelné z vodíku vyrobeného tmavou fermentací v laboratorních podmínkách. Je provedeno srovnání při výtěžnosti uvedené v [1] a získané z literární rešerše. V závěru jsou uvedena doporučení pro další výzkumné práce.

Annotatiton

This master thesis continues the master thesis Výroba vodíku z biomasy. In that work were performed first experiments of hydrogen production from beer less by dark fermentation. Further experiments will continue based on previous experiments. For the energy balance were used results from [1] and data obtained from literature searches, because the results of the experiments were not entirely satisfactory. Energy balance was calculated for a laboratory fermenter to evaluate the efficiency of energy obtainable from the hydrogen produced by fermentation in a dark laboratory conditions. It was compared the yield given in [1] and yield derived from a literature review. The conclusion presents recommendations for further research.

Klíčová slova

Vodík, fermentace, energetická bilance, mláto, biomasa

Keywords

Hydrogen, fermentation, energy balance, beer lees, biomass

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

MATĚJKA, P. Výroba vodíku z biomasy II. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 82 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Lucie Houdková, Ph.D..

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně dle rad a pokynů vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a článků uvedených na internetových stránkách.

V Brně dne 25. května 2011

.....
Bc. Pavel Matějka

Poděkování

Na úvod bych rád poděkoval své vedoucí diplomové práce slečně Ing. Lucii Houdkové, Ph.D. za její trpělivé vedení práce, množství praktických rad a cenných informací.

Obsah:

Úvod	14
1. Vodík.....	15
1.1 Vlastnosti vodíku	15
1.2 Aplikace a použití vodíku	16
1.2.1 Vodík jako reaktant.....	16
1.2.2 Vodík jako pohlcovač kyslíku	17
1.2.3 Využití fyzikálních vlastností vodíku	17
1.2.4 Vodík jako palivo.....	17
2. Výroba vodíku.....	19
2.1 Elektrolýza	19
2.1.1 Základní elektrolýza.....	19
2.1.2 Fotoelektrochemická elektrolýza	20
2.1.3 Vysokoteplotní elektrolýza	21
2.1.4 Termické štěpení vody.....	21
2.2 Ostatní technologie	22
2.2.1 Parní reforming zemního plynu	22
2.2.2 S-I cyklus	23
3. Výroba vodíku z biomasy.....	24
3.1 Termochemická produkce vodíku	24
3.1.1 Pyrolýza a parní reforming biomasy.....	25
3.1.2 Vodík z derivátů biomasy.....	26
3.1.3 Zplyňování biomasy	27
3.2 Biotechnologická výroba vodíku.....	28
3.2.1 Biofotolýza	28
3.2.2 Mikrobiální elektrochemický článek (MEC).....	29
3.2.3 Fotofermentace	30
4. Tmavá fermentace.....	31
4.1 Průběh tmavé fermentace.....	32
4.2 Faktory ovlivňující tmavou fermentaci.....	33
4.2.1 Teplota.....	33
4.2.2 pH.....	35
4.2.3 Toxické látky	35

4.2.4	Doba zdržení a rychlost dávkování.....	35
4.3	Bakterie působící v anaerobní fermentaci	36
4.4	Materiál vhodný pro vodíkovou fermentaci	36
4.5	Druhy anaerobních fermentorů	37
4.6	Kombinace tmavé fermentace a fotofermentace.....	37
5.	Praktická část.....	40
5.1	Výroba vodíku z pivovarského mláta tmavou fermentací	40
5.1.1	Použitý materiál	40
5.1.2	Použitá laboratorní zařízení	42
5.1.3	Předchozí pokusy.....	44
5.1.4	Vlastní experimentální činnost.....	44
5.2	Energetická bilance	53
5.2.1	Výpočet spotřeby energie na výrobu vodíku	53
5.2.2	Výpočet energie vyrobené ve fermentační jednotce.....	68
5.2.3	Porovnání energie vyrobené a energie spotřebované.....	69
6.	Závěr.....	73
	Seznam použitých symbolů.....	74
	Seznam použitých indexů.....	75
	Seznam obrázků a tabulek	76
	Seznam použité literatury	78

Úvod

Myšlenka používání alternativních energií se dnes hlavně v západních zemích dostává stále více do popředí. Jednak díky stále se zvyšujícím energetickým nárokům, ale také snahou nebyť závislý na fosilních palivech jako je ropa a zemní plyn, které se povětšinou těží a dováží z nestabilního Blízkého východu a nebo z Ruska, což pro politickou stabilitu západních zemí není příliš optimální. Zdroje energie se tak v poslední době objevují jako silný mocenský nástroj. U paliv budoucnosti se ve velké míře apeluje na tzv. obnovitelnost, neboť podle některých studií je již ropa za svým vrcholem (peak oil, Hubbertův ropný zlom) [7][8] a její produkce neustále klesá, zatím co poptávka rapidně stoupá (hlavně díky rozvíjejícímu hospodářství v Číně), další obavy vzbuzuje také nízká rezervní těžební kapacita, tj. množství ropy o které mohou těžářské firmy krátkodobě zvýšit produkci v případě přebytku poptávky [8]. Tato hodnota je nejnižší za celou historii – 2 %, zatím co před pár lety se pohybovala mezi 10 % – 15 %. Dalším velkým argumentem zastánců alternativních paliv jsou neustále omílané emise, neboť při spalování fosilních paliv se do ovzduší vnášejí velké množství CO_2 , NO_x , SO_x , které mají negativní vliv na zdraví člověka a v neposlední řadě to jsou převážně skleníkové plyny. Kvůli těmto zmíněným nevýhodám se moderní laická i odborná společnost vážně zabývá hledáním nových energií, neboť, jak lze z historie lidstva zřetelně vyčíst, každá sebevětší civilizace při nedostatku zdrojů zaniká.

Paliva budoucnosti řeší všechny tyto problémy, neboť jsou obnovitelná a neprodukují emise. Dnes již samozřejmě známe několik druhů alternativních zdrojů energií jako například vodní, větrná a (v ČR nepříliš populární) sluneční energie. Avšak i v současnosti stále nejsou plnohodnotným nástupcem fosilních paliv, jednak díky jejich vysoké ceně, ale také zatím kvůli nízké účinnosti. Proto se mnoho výzkumů snaží zjistit, jak jdou tyto nevýhody odstranit.

Mezi paliva budoucnosti také bezesporu patří vodík. Na rozdíl od ropy je totiž možné jej vytěžit či vyprodukovat z vody, nebo z biomasy a oproti fosilním palivům se vyskytuje nejen na zemi, ale v celém vesmíru. Navíc při jeho spalování vzniká voda. Přesto i tento potenciálně energetický zdroj má několik nevýhod. První z nich je bezesporu to, že téměř veškerá současná produkce vodíku se získává právě z ropy, zemního plynu a uhlí. Výroba vodíku elektrolýzou vody je pak stále ekonomicky velmi náročná. Proto se tato práce zabývá možností výroby vodíku z biomasy, zejména její energetickou náročností a účinností.

1. Vodík

1.1 Vlastnosti vodíku

Vodík je nejlehčí a nejjednodušší chemický prvek. Jako čistý plyn se nejčastěji shlukuje do dvouatomových molekul H_2 [9]. Je to bezbarvý, lehký plyn bez zápachu a chuti. Vodík je v kombinaci s kyslíkem extrémně výbušný a to ve velmi velkém koncentračním rozmezí (4 až 77 % objemu vodíku ve vzduchu a to při 4 až 95 % objemu kyslíku ve vzduchu) [11]. Tato vlastnost vnikla do podvědomí společnosti s leteckou nehodou Hindenburgu v roce 1937, kdy byla konstrukce vzducholodi zaplněná tímto plynem místo dražšího a bezpečnějšího helia. Vytváří sloučeniny se všemi prvky kromě vzácných plynů a s fluorem se dokáže slučovat za pokojové teploty a za iniciace světla. Vodík na rozdíl od ostatních plynů má záporný Joule-Thomsonův koeficient, tzn. že se zahřívá při uvolnění tlaku, z toho vyplývá nebezpečí samovolného výbuchu při náhlé expanzi. Další zvláštností je jeho schopnost vytvořit zvláštní typ chemické vazby nazývaný vodíková vazba, ty vznikají tehdy, tvoří-li vazbu s prvkem o vysoké elektronegativitě, kdy vzniká vysoce polární vazba. Vodíkový můstek pak vzniká mezi vodíkem a volným elektronovým párem prvku, se kterým nevytváří klasickou (polární) vazbu. Mimořádně pevné jsou tyto vazby s kyslíkem, což vykazuje abnormální fyzikální vlastnosti vody. Jak je vidět v tab.1 významnou předností vodíku je jeho vysoká výhřevnost (nejvyšší ze všech známých paliv), z 1 kg lze vyprodukovat stejně energie jako z 2,5 kg zemního plynu, nebo 2,8 kg benzínu [10]. Porovnání dalších vlastností vodíku, benzínu a metanu je v tab. 1. Během hoření jsou výstupní složky jen vodní pára a malé procento oxidů dusíku. Jelikož je vodík nejmenším prvkem v periodické soustavě prvků, vzniká velký problém s jeho uskladněním, neboť dokáže uniknout ze sebemenší netěsnosti, ale i procházet některými kovy do atmosféry. Protože je vodík 14,3 x lehčí než vzduch, dokáže se odpoutat od zemské gravitace a uniknout do vesmíru. Zároveň má vodík nízkou hustotu a proto musí být palivová nádrž větší než nádrž na benzín (vztaženo na stejnou vyprodukovanou energii), nebo musí být natlakován na několik stovek atmosfér, aby byl skladovatelný v rozumné velikosti. To vše vyžaduje vysoké nároky na kvalitu materiálu a provedení vodíkových nádrží.

	Jednotky	Vodík	Metan	Benzín
Molekulová hmotnost	g/mol	2,02	16,04	110,00
Bod tání	°C	-259,20	- 182,5	- 40
Bod varu	°C	-252,70	- 161,6	40 - 110
Hustota	kg/m ³	0,09	0,72	720 - 780
Teplota vznícení	°C	520,00	595,00	450,00
Horní mez výhřevnosti	MJ/m ³	120,00	55,50	47,30
Dolní mez výhřevnosti	MJ/m ³	96,00	50,00	43,00
Toxicita	-	ne	ne	toxický nad 50 ppm

Tab.1: Porovnání vlastností vodíku a ostatních paliv [3]

1.2 Aplikace a použití vodíku

Vodík je znám již od roku 1766 díky Angličanovi Hanry Cavendishovi a o té doby se jeho uplatnění značně rozšířilo. V současnosti je hojně používán od chemického a hutního průmyslu, rafinace až po sklářství a elektroniku. Vodík je však nejvíce používán jako reaktant (obecně výchozí látka, která do chemické reakce vstupuje), ale také jako palivo ve vesmírných programech.[11]

Pro snazší orientaci lze použití vodíku rozdělit do těchto kategorií:

- 1) Jako reaktant v hydrogenacích – hydrogenace je chemická reakce která se většinou používá pro saturaci nebo redukci organických sloučenin. Kromě toho se používá při odstraňování sloučenin síry nebo dusíku.
- 2) Jako pohlcovač kyslíku, kvůli zamezení oxidace a koroze povrchů.
- 3) Jako chladič v elektrických generátorech.
- 4) Jako palivo.

1.2.1 Vodík jako reaktant

Mezi hlavní obory kde se vodík jako reaktant používá je chemický a ropný průmysl. Přední spotřeba vodíku spadá na výrobu amoniaku NH_3 a to téměř 60 %, poté ropný průmysl s 37 % a dále výroba metanolu 8 %. Díky různým novým ekologickým předpisům se očekává největší nárůst spotřeby vodíku v ropném průmyslu.[12]

Použití vodíku:

- Ropný průmysl
V ropném průmyslu se používá vodík ve dvou směrech. Patří mezi ně hydrokrakování a hydroprocesní technologie. Hydrokrakování je katalytické štěpení uhlovodíků, které se používá pro zpracování rafinovaných produktů ropy, kdy záměrem je rozštěpit dlouhé řetězce molekul uhlovodíků na kratší řetězce molekul olejů [16]. Tímto způsobem lze získat z parafinů a těžkých topných olejů mazací oleje. Hydroprocesní technologie se používá k hydrogenaci sloučenin síry a dusíku v ropě, a konečné jejich odstranění jako H_2S a NH_3 .
- Petrochemický průmysl
V tomto odvětví se vodík používá hlavně pro výrobu metanolu. Jedno z novějších myšlenek použití vodíku je i jeho uplatnění při recyklaci plastů, kdy tavené plasty jsou hydrogenovány kvůli štěpení na lehčí molekuly, které mohou být opět použity k výrobě dalších polymerů. Vzhledem ke zvyšujícím se požadavkům společnosti na ochranu životního prostředí se tato technologie stává čím dál víc zajímavější.
- Výroba hnojiv
Amoniak (nebo lidově čpavek) je páteří výroby chemických hnojiv, v roce 2006 byla odhadem vyčíslená průmyslová výroba této láky na 146,5 mil. tun [15]. V průmyslu se vyrábí pomocí technologie Haber-Boschov, kdy vzniká katalytickým slučováním dusíku a vodíku za vysokého tlaku (20 až 100 MPa) a vysoké teploty (nad 500 °C).
- Výroba tuků a olejů
Vodík se velmi často používá při výrobě tuků a olejů pro snížení stupně nenasycenosti.

1.2.2 Vodík jako pohlcovač kyslíku

U toho druhu aplikace se vodík nejvíce využívá při tepelném zpracování kovů, kde se vyskytuje jako součást ochranných atmosfér. Reaguje s O_2 a vytváří H_2O čímž udržuje redukční prostředí a omezuje tím potencionální oxidaci. Při výrobě uhlíkových ocelí je obsah vodíku v dusíku přibližně od 3% do 30% a nerezové oceli vyžadují nejméně 40% až 100%. Značný obsah vodíku je vyžadován z důvodu sklonu slitinových prvků (především chromu) k oxidaci.[12]

Průmyslové obory, kde je vodík zastoupen v ochranných atmosférách [11]:

- Metalurgický průmysl
- Výroba barevných kovů
- Pájení
- Spékání
- Sklářský průmysl
- Elektronický průmysl

1.2.3 Využití fyzikálních vlastností vodíku

Viskozita vodíku je velmi nízká a proto se používá pro snížení tření v rotorech vysoce výkonných elektrických generátorů. To následně sníží produkci třecího tepla a tím i nároky na chlazení. V souvislosti s jeho nízkou hustotou byl používán ve vzducholodích, ale po havárii Hindenburgu se dnes používá jen v meteorologických balónech. V metalurgii se naopak využívá jeho dobré tepelné vodivosti na konci tepelného zpracovávání pro urychlení ochlazování vsázky v peci.

1.2.4 Vodík jako palivo

Vodík jako palivo dnes používá převážně v leteckém a vesmírném průmyslu. V kombinaci s kyslíkem se používá v raketových motorech už od druhé světové války, kdy tento typ pohonu Wehrmacht používal pro svoje rakety V-1 a V-2. Zjistilo se že kapalná směs H_2 a O_2 uvolňuje nejvíce energie na jednotku hmotnosti paliva, nicméně náklady na zkapalňování a schopnost ho udržet v kapalném stavu zvyšují cenu tohoto typu pohonu.

V automobilovém průmyslu se vodík jako palivo zatím neprosadil z důvodu jeho dnešní vysoké ceny a problémy se skladováním. V současnosti je vyráběn s značnou energetickou náročností. Také současná účinnost vodíku pro výrobu elektrické energie v automobilech s porovnáním s dopravními prostředky využívající pro spalování fosilní paliva je nepříznivá – u fosilních paliv je účinnost 25%, zatím co při započtení všech aspektů (výroba, přeměna na elektrickou energii) je účinnost vodíku jen 16%.

K získání energie uložené ve vodíku existují dva přístupy. Prvním je spalování vodíku namísto fosilních paliv v konvenčních spalovacích motorech, v angličtině označováno jako *hydrogen internal combustion engine* (HICE) a dalším je získání energie z vodíku v podobě elektrické energie, což se odehrává v palivových článcích.[13] V odborných kruzích dnes spíše dominuje názor, že v budoucnosti se více prosadí palivové články. Jejich hlavní výhody jsou vysoká účinnost a nulové emise při provozu automobilu. Palivový článek je znám již od roku 1838, kdy jej vynalezl švýcarský vědec Christianem Friedrich Schönbeinem. Bohužel po

vynálezu dynama upadly částečně v zapomnění, jejich renesance ale začala se startem vesmírného programu a dnes je jim v věnována velká pozornost, hlavně jako náhrada za fosilní paliva. Na začátku druhého tisíciletí se zároveň dostaly do kurzu takzvané hybridy (kombinace klasických spalovacích motorů a motorů s palivy budoucnosti) a automobilky se dodnes předhánějí s uváděním novějších a technologicky vyspělejších prototypů, čímž se staly hlavním hnacím motorem výzkumu. Nedostatek vodíkových čerpacích stanic, vyšší hmotnost a vysoká cena však brání širšímu rozšíření těchto vozidel.[14]

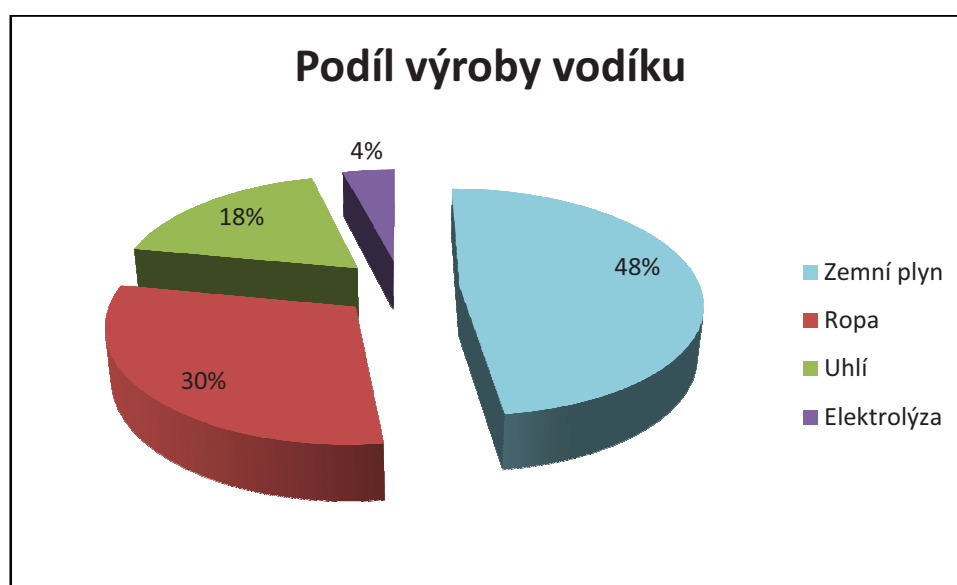
U spalování vodíku přímo ve spalovacích motorech nastává problém předčasného vznícení směsi paliva např. horkých míst jako je zapalovací svíčka nebo výfukový ventil. Je to dáno tím, že vodík má nízkou iniciační energii a širokým rozsahem hořlavosti.[13]



Obr. 1.: Automobil s palivovými články u čerpací stanice na vodík.[54]

2. Výroba vodíku

Odborná veřejnost se o možnosti výroby vodíku zajímá již velmi dlouhou dobu a z toho důvodu dnes existuje mnoho technologií, jak vodík získat. Jak je vidět na obr. 2, je dnes bohužel vodík vyráběn hlavně z fosilních paliv, což působí nepříznivě na životní prostředí. Celosvětově se tak vodík získává z 48% ze zemního plynu, 30% z ropy a 18% z uhlí, zbylé 4% připadá na elektrolýzu. Lokálně by využívání takto vyrobeného vodíku určitě omezilo produkci některých zdraví škodlivých látek (jelikož by výroba vodíku a s tím spojené vytváření různých plynů byla uložena mimo hustě obydlená území a v nich by se spaloval pouze vodík), ale zároveň by to vedlo k méně hospodárnému využívání primární energie a vytváření skleníkového plynu CO_2 . [2] Proto se dnes mnoho výzkumů zajímá hlavně o tvorbu vodíku z obnovitelných zdrojů, jako je elektrolýza, vysokoteplotní rozklad vody, zplyňováním a fermentací biomasy.



Obr. 2.: Graf znázorňující poměr výroby vodíku v současnosti.

Cílem této práce je v první řadě zhodnotit výrobu vodíku z biomasy, a proto se následná kapitola bude dělit na:

- 1) Elektrolýza
- 2) Ostatní technologie
- 3) Technologie výroby vodíku z biomasy

2.1 Elektrolýza

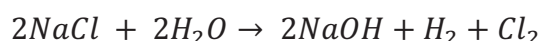
2.1.1 Základní elektrolýza

Nejjednodušší technologií je elektrolýza. Je to proces při kterém se vodík vyrábí z vody za působení stejnosměrného elektrického proudu. V principu se dvě molekuly vody redukují na katodě na dvě molekuly vodíku a molekulu kyslíku, vodík je pak jímán jako plyn a následně skladován.

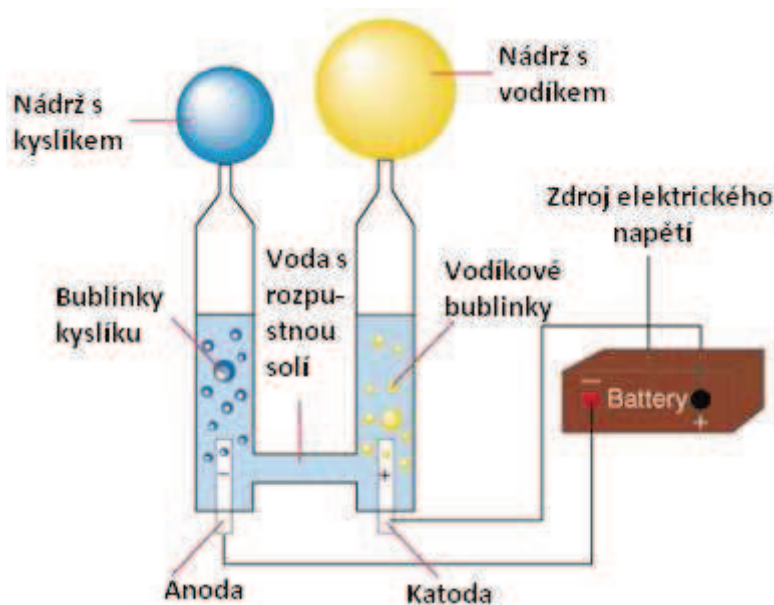
Proces dokáže fungovat za pokojové teploty, jen s přívodem elektrické energie. Účinnost je poměrně vysoká, pohybuje se kolem 85 % a jde případně ještě zvýšit přidáním elektrolytu, např. soli, což zvýší vodivost vody.[19] Mezi elektrolyty patří zejména 25 % roztok KOH, z důvodu snadnější kontroly koroze a nižší ceny. Na celkové účinnosti elektrolytické výroby se však především podílí účinnost výroby elektrické energie, která je u konvekčních zdrojů kolem 30 % až 40 %.[18] Takže celková účinnost elektrolyzy je přibližně 30 %.

Oproti ostatním metodám je elektrolyza nákladnějším zdrojem vodíku, protože je závislá na dostupnosti levného zdroje elektrické energie. Na produkce jednoho metru krychlového vodíku je potřeba 5 kWh elektřiny a z toho vyplývá, že je tato metoda má velmi velkou energetickou spotřebu. Výhodou naproti tomu je produkce velmi čistého vodíku, který již není dále třeba dočišťovat, současně se dále vyrábí čistý kyslík.

Aplikace chloralkanů (směsi uhlovodíku obsahujících atomy chloru.) se používá převážně ve velkém měřítku, jen když je hlavní výrobní produkt chlor a vodík je většinou spotřebováván jako zdroj energie přímo v továrně, kde byl vyroben, vodík je také velmi znečištěn, proto se přímo na jeho výrobě tato metoda nepoužívá.[18] Proces je popsán následující rovnicí.



Další variantou elektrolyzy je výroba vodíku při vysokém tlaku. Při této vysokotlaké elektrolyze dosahují tlaky od 0,6 MPa až po 20 MPa, nevýhodou je složitost projektování takového zařízení, na druhou stranu se sníží spotřeba elektrické energie a v případě skladování vodíku s přetlakem (což je většina nádrží) není potřeba další komprese.[18]



Obr 3.: Náčrt principu elektrolyzy [55]

2.1.2 Fotoelektrochemická elektrolyza

Tento proces (občas nazývaný jako PEC) je kombinací elektrolyzy a tvorby elektrické energie na fotovoltaičském článku. V podstatě se stejnosměrný proud vyprodukovaný na

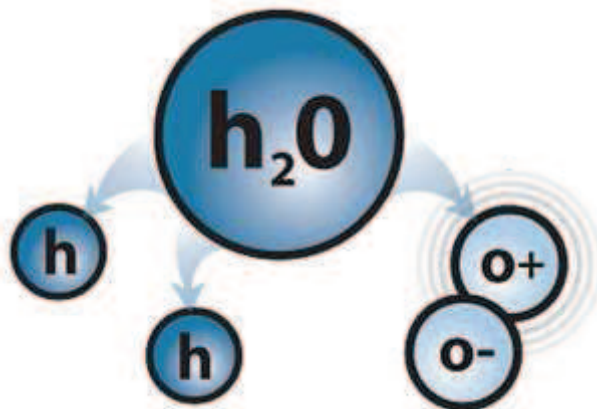
fotovoltaice přímo využívá na elektrolytický rozklad vody na vodík a kyslík. Účinnost v takovémto systému jde prakticky hlavně ovlivňovat druhem materiálu fotovoltaického článku, nepoužívanější jsou křemík, arsenid galia a sulfid kadmátý.[18] Pro hladký chod tohoto systému je zapotřebí dostatek elektrické energie z fotovoltaického článku ke štěpení elektrolytu a redukovat energii při přepětí.[1]

2.1.3 Vysokoteplotní elektrolyza

Vysokoteplotní elektrolyza, označovaná také jako parní elektrolyza, je velmi perspektivní technologie výroby vodíku. Základní elektrolyza má velmi vysokou základní účinnost přibližně 85 %, ovšem po odečtení nákladů na výrobu elektrické energie je celková účinnost kolem 30 %, u vysokoteplotní elektrolyzy se však část energie přivádí ve formě tepla čím se může zvýšit celková účinnost až na 45 %. Na rozdíl od základní elektrolyzy se nepoužívá voda, ale do elektrolyzátoru přichází pára a vodík, vystupuje z něho obohacená směs obsahující 75 % vodíku a 25 % páry, dále je pak z této páry na anodě oddělen iont kyslíku, který prostupuje skrze membránu. Vodík je pak z páry oddělen v kondenzační jednotce. Tento proces však vyžaduje provozní teploty páry kolem 600 – 1000 °C, pro se očekává masovější používání paroplynové elektrolyzy při nástupu reaktorů IV. generace, ty se však pravděpodobně dostaví ke komerčnímu užití až za 20 – 30 let.[2]

2.1.4 Termické štěpení vody

Allotermického štěpení vody je poměrně nová a neprozkoumaná technologie výroby vodíku, která si pohrává s myšlenkou produkce vodíku chemickou reakcí, kde za vysoké teploty zaniká silná vodíková vazba a voda se štěpí na kyslík a vodík. Pro uskutečnění tohoto procesu je nutné použít vysokopotencionálního tepla (jako například odpadního tepla u reaktorů IV. generace). Jak již bylo řečeno, voda má vysoce pevnou vodíkovou vazbu, pro eliminaci této vazby jsou nezbytné teploty přes 2000 °C, například při teplotě 2200 °C se rozštěpí pouze 3 % vodních molekul. Cena energie z takto vyprodukovaného vodíku by nejspíše byla nižší, než je cena elektrické energie vyráběné v jaderných elektrárnách. Avšak takto vysoké teploty by většina dnešních konstrukčních materiálů nesnesla, proto je velmi důležitý další vývoj odolných a zároveň finančně dostupných materiálů. Pro snadné pochopení této technologie, je vhodné přirovnání k nedávné havárii Fukušimské jaderné elektrárny, kdy největší problémy vznikaly štěpením vody na kyslík a vodík na přehřátých reaktorech a následné výbuchy nahromaděného vodíku.[2]

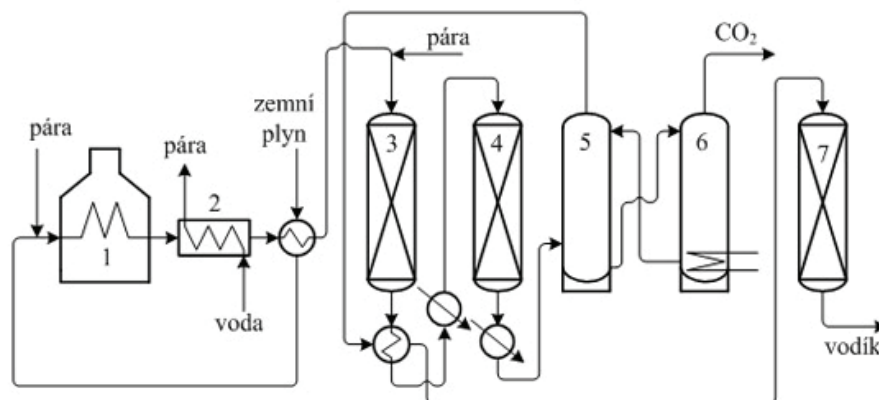


Obr 4.: Dělení vody na vodík a kyslík [56]

2.2 Ostatní technologie

2.2.1 Parní reforming zemního plynu

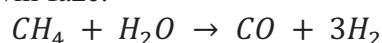
Tato moderní a aktuálně nejvíce rozšířená metoda výroby vodíku je v této chvíli nejlevnější technikou získávání vodíku. Vodík je vyráběn takzvanou „reformní reakcí“ kdy pro tento proces je poskytována energie z přímého spalování zemního plynu.



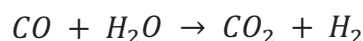
Obr.: 5. Princip parního reformingu (1 - pec, 2 - kotel na výrobu páry, 3 - vysokoteplotní konvertor CO, 4 - nízokoteplotní konvertor CO, 5 - absorbér CO₂, 6 - desorbér CO₂, 7 - metanizér)[53]

Proces je rozdělen do dvou částí, v první je metan (který je samozřejmě hlavní složkou zemního plynu) přiváděn za přítomnosti katalyzátoru (na bázi oxidu nikelnatého) do vodní páry o teplotě mezi 500 až 1000 °C a tlaku 0,3 do 2,5 MPa.[2] Směs metanu a páry reaguje za vzniku vodíku, oxidu uhelnatého a stopového množství oxidu uhličitého. Jak je známo oxid uhelnatý je velmi nebezpečný jedovatý plyn a proto nastupuje druhá fáze, v té se eliminuje za teplot 1000 – 1200 °C tento nebezpečný plyn za současného vzniku dalšího vodíku.

První fáze:



Druhá fáze:



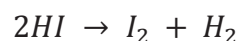
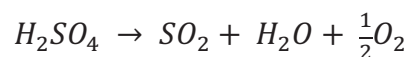
Analogicky lze vodík produkovat i z etanu či propanu, které se v rafinérii získávají jako vedlejší produkty, nebo z lehkého benzínu. Efektivnost výroby vodíku závisí hlavně na poměru páry a uhlovodíků, to bývá zejména kolem 3:1.[53] Jasnou nevýhodou je využívání neobnovitelného paliva – zemního plynu a také značná produkce CO₂, které lze však dále po intenzivním čištění dále zkapalňovat a občas převádět do tuhého stavu a používat jako suchý led v potravinářském průmyslu. Další nevýhodou je vysoká nečistota výstupní vodíkové směsi, obsahuje totiž vodní páru, složky z okolního vzduchu a také zbytky metanu.[20]



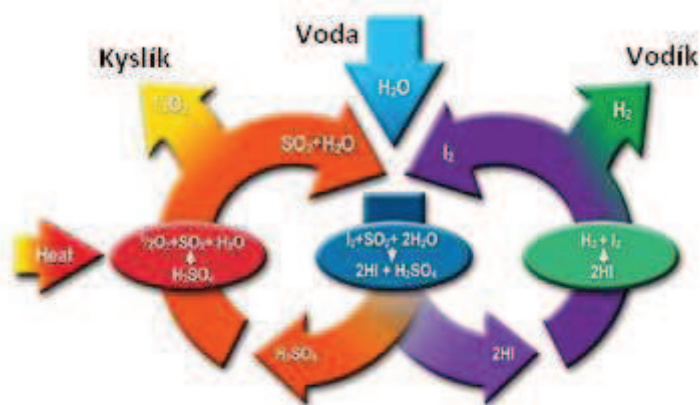
Obr. 6. Parní reformingová továrna v Kazincbarcika v Maďarsku

2.2.2 S-I cyklus

S-I (síra – jód) tříkrokový cyklus je termochemický uzavřený cyklus, který byl vyvinut v General Atomics (San Diego, USA) v 70 letech 20. století.[1] Vstupní veličinou je pouze voda a vysokopotencionální teplo (např. z reaktoru IV. generace) a výstupní substancí je pouze vodík, kyslík a nízkopotencionální teplo. Ostatní subjekty pracující v reakci jsou recyklovány a přetrvávají v cyklu. Voda je rozdělena na vodík a kyslík podle těchto tří chemických rovnic.:



V prvním stádiu, které se nazývá Bunsenova reakce, vstupuje voda, jód a oxid siřičitý a vznikají sloučeniny kyselina jodovodíková a sírová. Většinu tepla (800-1000 °C) vyžaduje endotermický rozklad kyseliny sírové ve druhém kroku, zatímco kyselina jodovodíková vyžaduje nižší teploty (450 °C). S vyššími teplotami roste efektivnost procesu, účinnost proto bývá kolem 40-50 %.[2]



Obr. 7. Princip S-I cyklu

Jak je vidět, v procesu se objevují agresivní kyseliny sírová a jodovodíková, které zároveň s velmi vysokými vstupními teplotami značně zvyšují nároky na chemickou a teplotní odolnost použitých materiálů v konstrukci.[21] S 50 % účinností a skutečností, že S-I proces neprodukuje žádné skleníkové plyny, se jeví tato výroba vodíku jako velmi perspektivní, avšak jako u předchozích tří technologií se pravděpodobně objeví až s příchodem jaderných reaktorů IV. generace.

3. Výroba vodíku z biomasy

Biomasa je definovaná jako organická hmota z rostlin, která byla vytvořena pomocí fotosyntézy. Výroba vodíku z biomasy je velmi zajímavá myšlenka, neboť jinak dále nezpracovatelné rostlinné odpady se mohou dále účinně a levně energeticky využít. V porovnání s fosilními palivy však stále biomasa není přímý konkurent, neboť například při srovnání s zemním plynem obsahuje jen 5-6 % vodíku, oproti 25 %, ale oproti nim má z pohledu emisí výhodu minimálního podílu síry a ve vztahu k CO_2 je neutrální, neboť prakticky stejné množství oxidu uhličitého uvolněného při spalování se spotřebuje z atmosféry při tvorbě rostlinné biomasy. Dále je to zdroj energie přístupný v každé zemi, z čehož vyplývá energetická nezávislost jakéhokoli státu.



Obr. 8. Biomasa

Dnes se biomasa masivně uplatňuje při výrobě elektřiny, kde se energie v ní uložená uvolňuje pomocí klasického hoření. V české kotlině má z obnovitelných zdrojů největší potenciál, což je dáno polohou země, vysokým množstvím nevyžitých organických odpadů a rozlehlých zemědělských ploch. V roce 2007 se z biomasy vytvořilo 968 GWh elektrické energie, což odpovídá přibližně 28,37% z celkové výroby obnovitelnými zdroji.[23] Avšak obnovitelné zdroje se na produkci elektřiny ve stejném roce podílely zhruba kolem 4,7%.

Jako každá alternativa má i biomasa své nevýhody, mezi nejvýznamnější patří horší manipulace (v porovnání s fosilními palivy), nižší účinnost a nutnost předúpravy paliva.[22] Biomasa také po delší době a za pokojových teplot začíná trpět plísněmi, naopak vysušený materiál trpí prašností. Další problémy se v některých podnicích objevily s nižší teplotou vzplanutí, která může občas být kolem 160 °C, naopak při vyšším obsahu vody v biomase jsou občas některé systémy znečišťovány a zalepovány.

Výroba vodíku z biomasy je možno rozdělit na:

- 1) Termochemická produkce vodíku (suché procesy, termické procesy)
- 2) Biotechnologická produkce vodíku

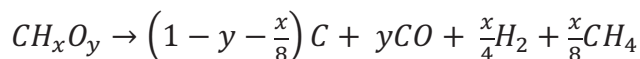
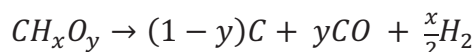
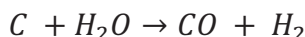
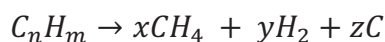
3.1 Termochemická produkce vodíku

Suché procesy jsou soubor technologií výroby vodíku, při kterých teplota překračuje mez stability určité látky (od 200 do 3000 °C). Mohou být jimi zpracovány např.: odpady dřevařského průmyslu (hoblina, piliny), odpady lesního hospodářství (kůra, probírkové dřevo) a také zemědělské odpady (sláma a odpadní zrno).[2]

3.1.1 Pyrolýza a parní reforming biomasy

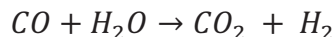
Jak je z názvu patrné, skládá se tato technologie výroby vodíku ze dvou fází. První je známá jako pyrolýza, což je fyzikálně – chemický děj, při kterém dochází k rozkladu organických materiálů za současného zabránění přístupu kyslíku. Rozklad je zapříčiněn vysokými teplotami přesahující mez stability látek v reakci. Proces je silně endotermní, což je opak hoření. Podmínkou, aby reakce proběhla úspěšně, nebo se dokonce spustila, je dostatečný přísun tepla. Pyrolýza probíhá ve velkém teplotním rozmezí (200 až 1200 °C), do 200 °C se biomasa převážně suší a vytváří se vodní pára.[26] U teplot v rozmezí 200-500 °C dochází ke karbonizaci, kde se ve značné míře začnou dělit boční řetězce vysokomolekulárních organických látek a přeměňují se makromolekulární struktury na plynné a kapalné organické látky.[18] O teplotách od 500 do 1200 °C se mluví jako o fázi tvorby plynu a dalšího karbonického štěpení. Z těchto reakcí vycházejí jako výsledné produkty hlavně H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O a H_2S . Vodík tedy není jediná výsledná látka, tudíž dalším krokem je odfiltrování nepotřebných plynů a nebo použití druhé fáze a tou je parní reforming biomasy.[25]

Ukázka některých chemických rovnic, které při pyrolýze probíhají:



Parní reforming biomasy v druhé fázi je podobný, jako parní reforming zemního plynu probíraný v kapitole 3.2.1. Zbytky organických sloučenin, metan, oxid uhelnatý a uhličitý jsou pomocí páry (o teplotách od 600 do 1000 °C) dále chemicky převedeny na vodík, čímž se dosáhne větší vodíkový výtěžek.[2]

Zde je uvedeno pár chemických reakcí probíhajících ve druhé fázi:



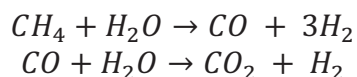
U moderních průmyslových podniků na výrobu vodíku se začíná poslední dobou stále více objevovat technologie založená na rychlé pyrolýze, ta je založená na extrémně rychlém přísunu tepla k biomase a po určité době naopak značně rychlým ochlazením. Primárním výsledným produktem je kapalina, tzv. bio-olej, který lze poté použít k parnímu reformingu. Tento koncept má několik výhod oproti klasické pyrolýze. Zaprvé bio-olej je možno mnohem lépe transportovat než klasickou biomasu, a tím pádem průmyslovou výrobu vodíku lze přesunout do vzdálenějších míst a tím podpořit růst tamní regionální ekonomiky. Bio-olej je zároveň vhodný jako složka pro výrobu dalších chemických produktů. V neposlední řadě lze z bio-oleje separovat lignin a dále ho aplikovat jako náhražku fenolu v formaldehyd lepidlech, zároveň se zachovávají sacharidové složky, důležité pro parní reforming a výrobu vodíku.[18]

3.1.2 Vodík z derivátů biomasy

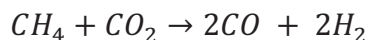
Vznikla myšlenka, využívat k přímé výrobě vodíku oproti biomase její deriváty, jenž mohou být např. bioethanol a bioplyn, získávány nejčastěji biotechnologickými procesy. Tato metoda je zajímavá zejména z důvodu obtížné skladovatelnosti a distribuce vodíku v mobilních aplikacích. Dnešní největší problém s vodíkem nastává zejména v otázkách skladování a transportu, tato technologie je tedy zajímavá zejména v kombinaci s tzv. on-board reformingu, kde je vodík ze zásobního derivátu biomasy produkován až přímo ve vozidle. Načež v případě bioethanolu takovýto systém slučuje přednosti kapalného paliva (lze tankovat u standardních čerpacích stanic, jednodušší skladování) s vyšší účinností technologií vodíkových palivových článků.[2]

Některé druhy výroby vodíku z derivátů biomasy:

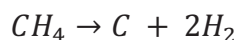
- Katalytické parní reformování bioplynu
Podobné jako parní reforming zemního plynu z kapitoly 3.2.1., až na to že zde se reformuje bioplyn s vodní parou za teplot 500-950°C za současné přítomnosti niklu jako katalyzátoru.



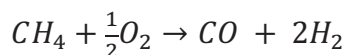
- Reforming oxidem uhličitým
Prakticky stejné jako katalytické parní reformování, ale část vodní páry je zastoupena oxidem uhličitým, čím vzniká výhoda redukování tohoto skleníkového plynu v atmosféře. Na druhé straně však vyprodukovaná plynná směs není vhodná pro použití v palivových článcích, ale spíše se využívá na další zpracování, např. pro výrobu kyslíkatých organických sloučenin.



- Termické krakování
Vodík lze také vyrábět katalyticky jednokrokově. Při vyšších teplotách (700-980°C) a při nepřítomnosti oxidačního činidla se metan a další uhlovodíky začínají štěpit na vodík a uhlík.



- Parciální oxidace
Tento proces dokáže při vyšších teplotách těžit vodík i z těžkého topného oleje, nebo uhlí.



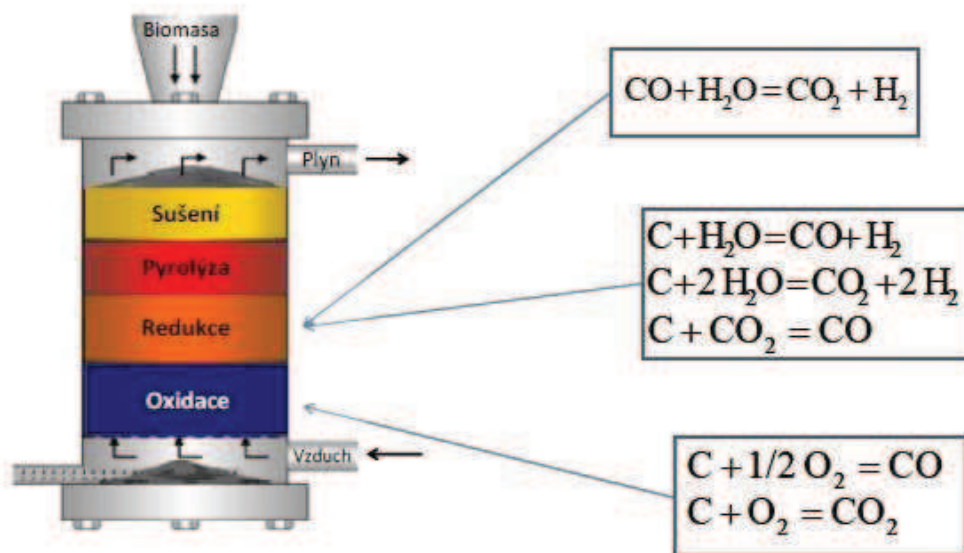
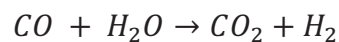
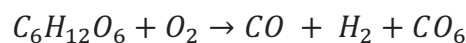
3.1.3 Zplyňování biomasy

Posledním termochemickým procesem je zplyňování biomasy. Jde o fyzikálně-chemický děj, kdy se organické látky rozkládají za vyšších teplot a za přístupu kyslíku. V dnešní době se především používají dvě technologie:

- Výroba vodíku v generátorech s pevným nožem
- Výroba vodíku ve fluidních generátorech

V prvním případě je proces omezen nízkými tepelnými výkony, avšak je méně investičně náročný. Vodík se vyrábí při atmosférických tlacích za teplot kolem 500°C, vzduch jako okysličovadlo buď proudí v souproudu (stejný směr jako pohyb biomasy – dolů), nebo v protiproudu. Popelové zbytky jsou vyvedeny v dolní části reaktoru. Nevýhodou této technologie je intenzivní tvorba dehtových materiálů, fenolů apod., jejichž likvidace tvoří největší problém.

Zplyňování biomasy ve fluidních generátorech může také probíhat za atmosférického tlaku a nebo při vyšších tlacích od 1,5 až do 2,5 MPa a to za teplot 850 – 950 °C.[18] Oba systémy mají praktický svoje výhody a nevýhody. Na počátcích vývoje technologie zplyňování se vycházelo výhradně z tlakových generátorů na zplyňování uhlí, dnes se spíše již přechází na atmosférické systémy. Zde je nastíněn přibližný průběh reakce, která je doplněna konverzí CO:



Obr. 9. Princip zplyňování [57]

3.2 Biotechnologická výroba vodíku

Výroba vodíku z biomasy tradičními termochemickými procesy je velmi výhodná, avšak přírodní materiál s vyšším obsahem vody je pro tuto technologii ekonomicky nepříznivý. Proto je výhodnější při aplikaci na vlhčí materiály použít biotechnologické procesy. Bakterie lze najít všude a jejich schopnost měnit pevné určité přírodní látky na plyn je známa již řadu let, avšak zájem o tuto technologii vzrostl až v posledních letech, vzhledem k rostoucímu množství odpadních látek a potřebě jejich minimalizace. Zároveň bakterie dokážou pracovat za atmosférických tlaků a teplot, dále lze tento proces použít i v oblasti, kde je dobře dostupný zdroj biomasy, nebo jiných vhodných látek, např. odpadu. Všechny procesy jsou kontrolovány enzymy organismů produkujících vodík, hlavní jsou nitrogenia a hydrogenia. V dnešních dnech je známo již dostatek biotechnologií pro výrobu vodíku a proto se odborná společnost spíše zaměřuje na získání vyššího výtěžku u určitého procesu.

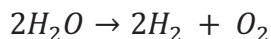
3.2.1 Biofotolýza

Biotolýza je proces při kterém za působení slunečního záření a určitých bakterií vzniká vodík. Tato metoda se dělí na:

- 1) Přímá biofotolýza
- 2) Nepřímá biofotolýza

3.2.1.1 Přímá biofotolýza

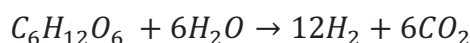
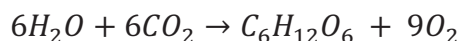
Tato technologie využívá fotosyntetického systému mikrořas k transformaci solární energie na energii chemickou, nezbytnou pro štěpení molekul vody za současného vzniku vodíku.[27][1]



K produkci vodíku se především využívá bakterie *Chlamydomonas reinhardtii*, která dokáže generovat kyslíkové a vodíkové ionty i za anaerobních podmínek (za nepřístupu vzduchu). Mikrořasy jako zelené řasy nebo modrozelené řasy *Cyanobacteria* jsou využívány k produkci vodíku. Tyto bakterie jsou však velmi citlivé na přítomnost kyslíku. Zjistilo se že k úspěšné tvorbě vodíku je zapotřebí maximálně 0,1% obsahu kyslíku. Výhodou tohoto procesu je, že vstupní veličina je pouze levná a lehce dostupná voda, zároveň však tato metoda trpí nízkou účinností, která je pouze 5% (u některých pokročilých pokusů byla zvýšena až na 15%).[24] Zároveň probíhá výzkum dalších bakterií které dokážou touto technologií produkovat vodík jako jsou například *Scenedesmus obliquus*, *Chlorococcum littorale*, *Platymonas subcordiformis* a *Chlorella fusca*. [28] V poslední době byly vypěstovány z mikrořas jejich mutanti, kteří zvedají produkci vodíku a zároveň lépe snášejí přítomnost kyslíku.

3.2.1.2 Nepřímá biofotolýza

Technologie nepřímé biofotolýzy se skládá ze čtyřech fází: produkci biomasy fotosyntézou, koncentraci biomasy, aerobní tmavou fermentací a konverzí 2 molů acetátu na vodík.[24] Využívá se zde cyanobakterií (známé jako zeleno-modré řasy) podle rovnic:

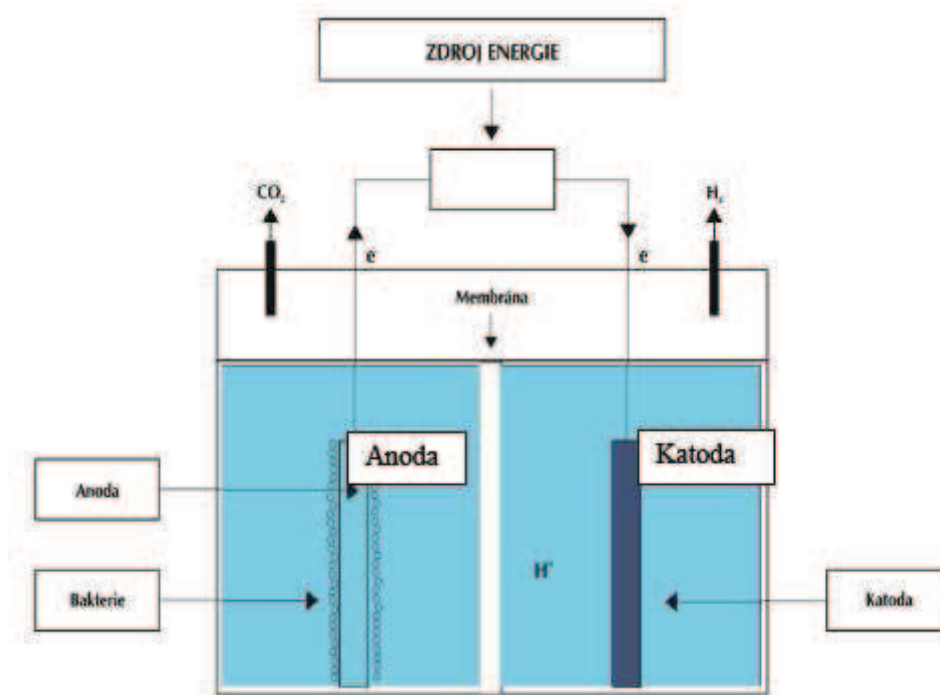


3.2.2 Mikrobiální elektrochemický článek (MEC)

Známé také jako BEAMR – bioelektrochemicky podporované mikrobiální reaktory, v angličtině známé zase jako EAMFC (Electrochemically assisted microbial fuel cells).[1] Metoda spočívá v rozkladu uhlohydrátů (například glukózy) mikroby v anaerobním prostředí za současného působení elektrického proudu. Základní technologie příliš neoslní účinností, avšak v porovnání s elektrolýzou potřebuje k úspěšné tvorbě vodíku přibližně 300-410 mV oproti 1800-2000 mV.[1] Potencionálním využitím může být například energetické zabezpečení chodu čistíren odpadních vod, neboť pro funkčnost postačují bakterie, které se běžně vyskytují v odpadních vodách.



V mikrobiálních reaktorech se používají převážně bakterie typu *Geobacter*, *Shewanella*, nebo *Rhodospirillum rubrum*. Dnešní moderní výzkumy experimentováním s vhodnou membránou dosahují účinnosti až 76 %, za těchto okolností je již výroba vodíku rychlá přibližně 3,12 m³ H₂ za den.[24]



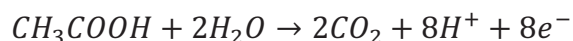
Obr. 10.: Schéma mikrobiálního vodíkového článku[1]

Mikrobiální elektrochemický článek obsahuje dvě elektrody a roztok (kterým ve zmíněných čistírnách odpadních vod může být odpadní voda), ve kterém jsou umístěny anaerobní bakterie. Katoda a anoda jsou odděleny polopropustnou membránou. Bakterie vytváří kyselinu octovou a vodík, zatímco díky elektrickému proudu vznikají na anodě z této kyseliny vodíkové ionty a oxid uhličitý. Protony prostupují elektrolytem i membránou ke katodě, ale elektrony musejí urazit delší cestu obvodem, na kterém je odpor, za současného vzniku elektrického proudu. Protony a elektrony se slučují na katodě za vzniku vodíku.

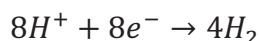
Produkce bakterií:



Děj na anodě:



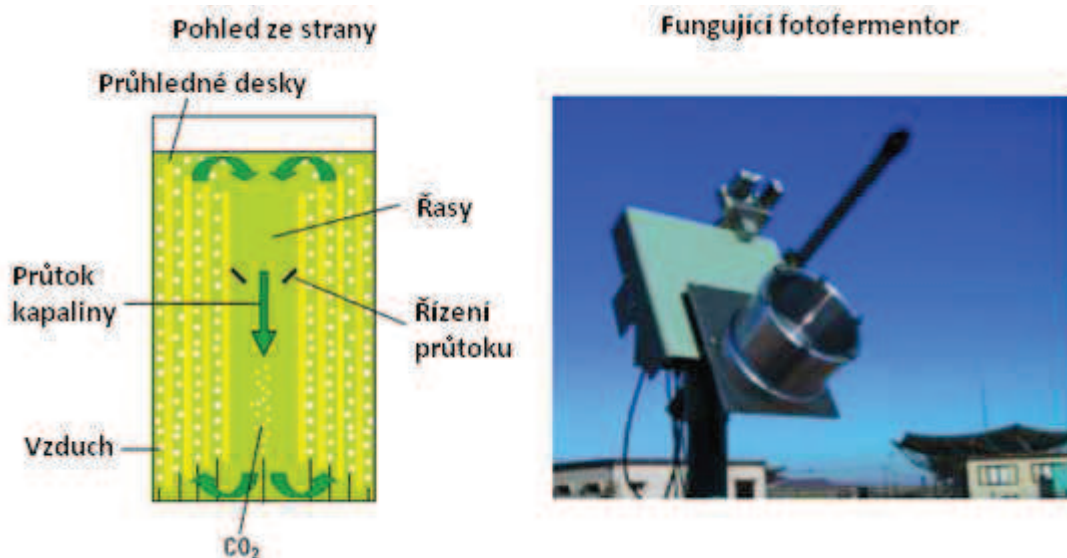
Děj na katodě:



3.2.3 Fotofermentace

Fotofermentaci chápeme jako proces, při kterém jsou organické látky přeměňovány fotosyntetickými bakteriemi (purpurové bakterie) na vodík a oxid uhličitý při současném působení sluneční energie. Proces se uskutečňuje v anaerobním prostředí a jsou využívány bakterie typu: *Rhodobacter*, *Rhodomicrobium*, *Rhodospirillum*. [24] Přestože fotosystém těchto organismů není za anaerobních podmínek dostatečně intenzivní k úplné fotolýze vody (jako např. u sinic), jsou tyto bakterie schopny využít elektronů z jednoduchých sloučenin jako jsou například sušené mořské řasy, agarový rosol, porézní sklo, polyuretovaná pěna apod.

Ve srovnání s tmavou anaerobní fermentací má tento proces nižší produkci H_2 . Fotofermentaci lze ovlivnit několika faktory, mezi nejvýznamnější patří teplota, pH, množství sluneční energie a vlnová délka.



Obr 11.: Schéma principu fotofermentace a fermentor [2]

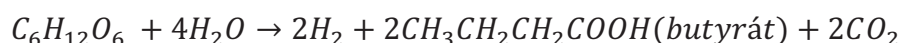
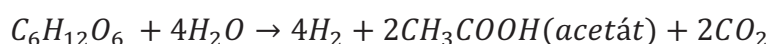
Technologie	Materiál	Účinnost (%)
Parní reformování	Uhlovodíky	70 – 85
Parciální oxidace	Uhlovodíky	60 – 75
Vysokoteplotní elektrolýza	H ₂ O + elektrická energie	45
Elektrolýza	H ₂ O + elektrická energie	30
Štěpení ve vodní fázi	Sacharidy	35 – 55
Zplyňování biomasy	Biomasa	35 – 50
Fotolýza	Solární energie + voda	0,5
Tmavá fermentace	Biomasa	60 – 80
Fotofermentace	Biomasa + solární energie	0,1
Mikrobiální elektrolytický článek	Biomasa + elektrická energie	78
Fotoelektrochemické štěpení vody	H ₂ O + solární energie	12,4

Tab.2 . Přehled účinností [24]

4. Tmavá fermentace

Nebo taktéž vodíková fermentace, v angličtině dark fermentation je také technologie výroby vodíku z biomasy. V praktické části této diplomové práce je použita právě tato metoda a proto je teoretická část o této technologii zahrnuta v samostatné kapitole, z důvodu větší obsáhlosti.

Tmavá fermentace je velice podobný proces jako fotofermentace, avšak bez použití světelné energie. Je to přirozený děj probíhající za anoxických (tj. bez výskytu kyslíku jako akceptoru elektronu) nebo anaerobních podmínek. Organické látky jsou jediný zdroj výroby vodíku (není zde využíván elektrický proud či sluneční energie jako u ostatních technologií výroby vodíku).[1] Hlavními produkty fermentačního procesu jsou vodík a oxid uhličitý, další zástupci plynů jsou v menší míře metan a sulfan. Podíl těchto nežádoucích plynů však záleží na typu substrátu, průběhu procesu, pH, teplotě apod. Za výhodu se považuje vysoká produkce vodíku, nezávislost na elektrickém proudu, či elektrické energii a velký rozsah potencionálních organických látek. Tmavou fermentaci lze popsat dvěma základními rovnicemi :

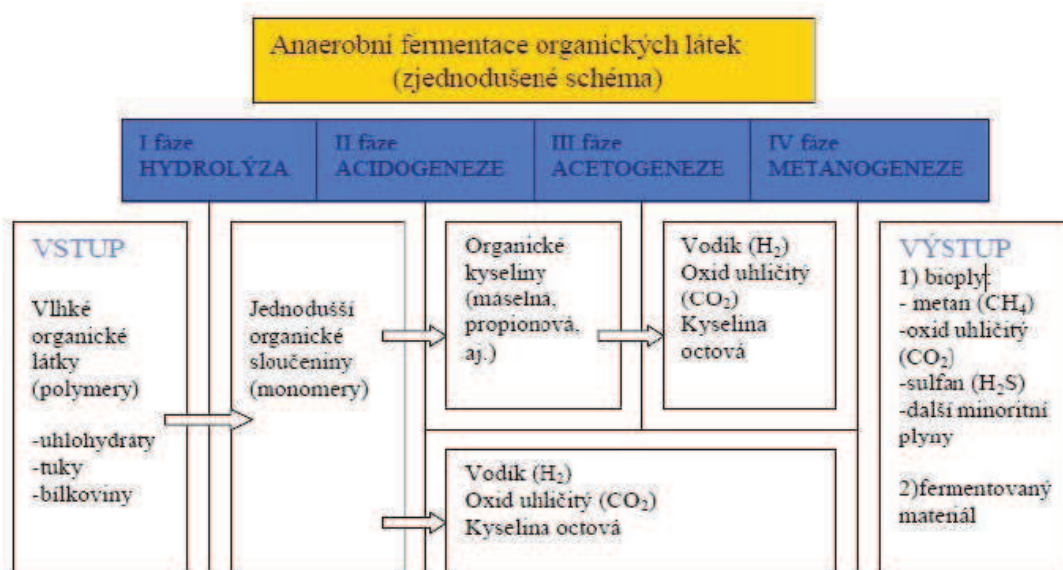


Acetát je druhá nejjednodušší organická (karboxylová) kyselina. Množství vyprodukovaného vodíku závisí také na poměru acetát/butyrtát.[24] V případě, že konečným výsledkem je kyselina octová (acetát), je maximálně 1 mol glukózy přetransformován na 4 moly vodíku. Pokud by však výsledný produkt byl butyrát, byla by teoreticky maximální produkce 1 mol glukózy na 2 moly vodíku. Logicky je tak výhodnější poměr s vyšším zastoupením acetátu ve výsledné směsi.

4.1 Průběh tmavé fermentace

Výroba vodíku tmavou fermentací vychází v podstatě z procesu anaerobního rozkladu organických látek. Tento proces probíhá samovolně např. na skládkách odpadů, řízeně se pak využívá v bioplynových stanicích nebo na ČOV. Anaerobní rozklad je poměrně složitý proces degradace organické sloučeniny bez přístupu kyslíku přes různé meziprodukty až na oxid uhličitý a metan. Skládá ze čtyř fází, které na sebe navazují, ovšem v kontinuálních systémech probíhají všechny současně. Produkty jedné fáze slouží jako substrát pro bakterie další fáze. Fáze anaerobní fermentace jsou:

- 1) **Hydrolýza** – na počátku fermentace je hydrolýza, při které je bakteriemi spotřebováván zbytkový vzdušný kyslík, ale tento proces může probíhat jak za anaerobního tak i za aerobního prostředí. Pro úspěšné spuštění hydrolýzy je podmínkou nejnižší vlhkost minimálně 50 %.[30] Dochází zde ke štěpení makromolekulárních látek a to zejména polysacharidů, lipidů a proteinů. Bakterie působící v této fázi: *Clostridia*, *Microccoci*, *Streptococcus*, *Bacteroides*, *Clostridium*, *Fusobacterium*, *Selenomonas*. [29]
- 2) **Acidogeneze** – je proces, při kterém se produkty hydrolýzy štěpí na organické kyseliny, alkoholy, CO_2 a v této fázi již vzniká i vodík. Při jeho nízkém parciálním tlaku vnikají převážně kyselina octová (acetát), H_2 a CO_2 . Pokud je parciální tlak vodíku vysoký, vznikají převážně složitější organické sloučeniny jako kyselina mléčná, valerová, máselná, etanol a další. Za této fáze vzniká anaerobní prostředí. [30]
- 3) **Acetogeneze** – tato mezifáze již pracuje v plně anaerobním prostředí a probíhá zde rozklad složitějších organických sloučenin vzniklých v acidogenezi na H_2 , CO_2 a kyselinu octovou. [30]
Bakterie působící v této fázi: *Syntrophomonas wolfeii* a *Syntrophonobacter wolinii*. [29]
- 4) **Metanogeneze** – v poslední fázi je z kyseliny octové vytvářen bakteriemi metan a oxid uhličitý. Další metan je produkován hydrogenotrofními bakteriemi z vodíku a oxidu uhličitého, avšak další druhy bakterií dokážou vytvořit metan z dalších látek jako například metanol. Kyselina octová je však nejdůležitějším vstupním materiálem, neboť se z ní může vytvořit 65 až 96 % veškeré produkce metanu. [30] Metanogenní organismy jsou však velmi choulostivé na změnu prostředí. Je to dáno jejich pomalým růstem, například generační doba rodu *Methanosarcina* sp. je 2-12 dní. [29]



Obr 12.: Fáze tmavé fermentace [1]

Jak je patrné na obr. 12., během acidogeneze rozkládají mikroorganismy organické látky na vodík a další produkty. Při výrobě biovodíku je tedy nutné zabránit nástupu metanogeneze, při které je tento vodík metanogenními bakteriemi spotřebováván.

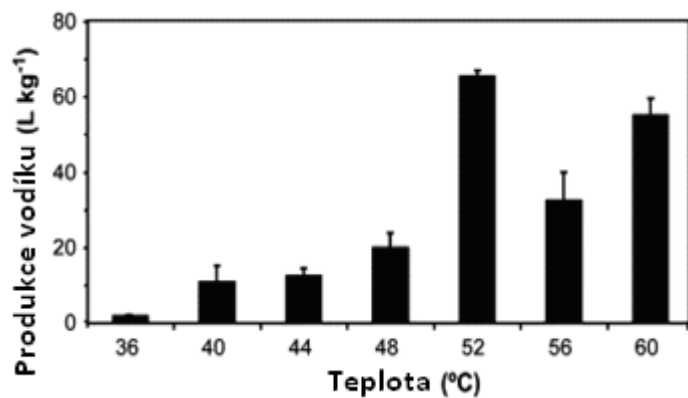
4.2 Faktory ovlivňující tmavou fermentaci

Na anaerobní fermentační proces působí několik různých faktorů. Pro vyšší efektivitu výroby vodíku je velmi důležité tyto faktory kontrolovat. Mezi nejdůležitější patří teplota, pH, toxické látky a doba zdržení.

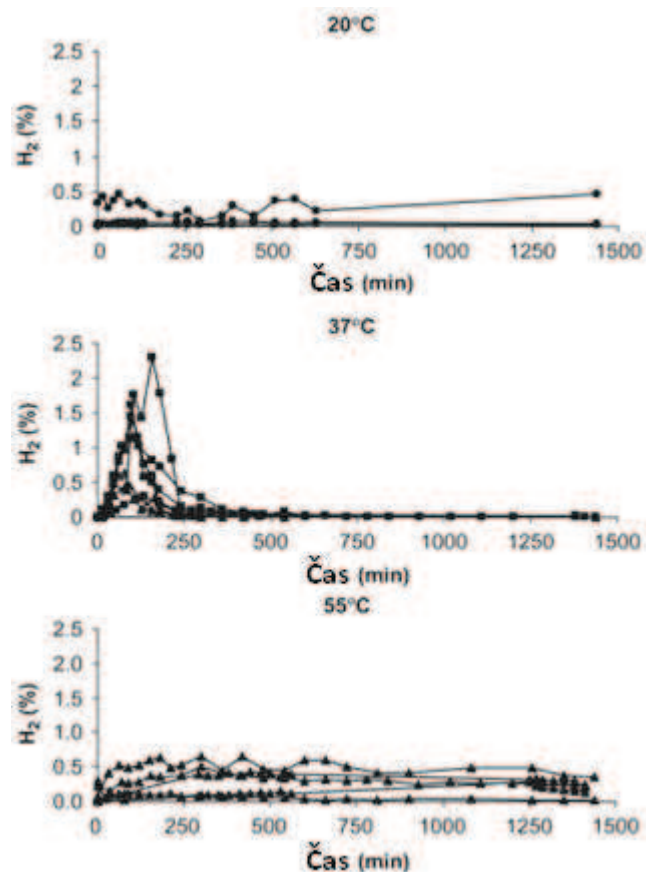
4.2.1 Teplota

Fermentační procesy mohou probíhat za působení psychrofilních (0 - 20 °C), mezofilních (25 - 40 °C), termofilních (40 - 65 °C), vysoce termofilních (65 - 80 °C), nebo hypertermofilních (>80 °C) bakterií.[1][29] Většina bakterií potřebuje pro svůj život vodu, proto je dolní hranice obecně uznávána jako 0 °C. Ve většině pokusů byla zaznamenána nejvyšší výnosnost vodíku při mezofilních teplotách, naopak při výrobě bioplynu (bioplyn obsahuje 60 % metanu a přibližně 40 % oxidu uhličitého) je lepší se pohybovat ve vyšších teplotách. Některé materiály lze však pro tvorbu vodíku fermentovat také ve vyšších teplotách, zde je však nevýhoda vyššího energetického zatížení.

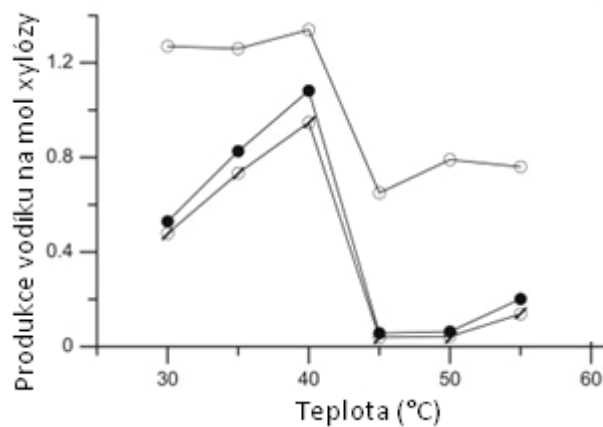
Hodnoty teplot, při kterých je tvorba vodíku nejvyšší jsou pro různé materiály velmi rozsáhlé, ale většinou platí, že neproduktivnější jsou mezofilní bakterie. Například při pokusu [30], kde byly fermentovány zbytky jídel a hnoje, byl zjištěn nejvyšší výnos při teplotách kolem 37 °C (obr. 14), test [33] fermentace z xylózy (polysacharid obsažený v některých stéblech a dřevě) objevil lineární nárůst produkce vodíku od 30 do 41 °C (obr. 15) a poté strmý pokles a naopak při pokusu [32] se statkovým hnojem byla zjištěna nejvyšší produkce kolem teploty 52 °C (obr. 13). Pro více informací k nejvyššímu výtěžku vodíku z různých druhů biomasy tak bude důležitý další obsáhlý výzkum.



Obr. 13 Graf závislosti teploty a produkce vodíku naměřený v [32]



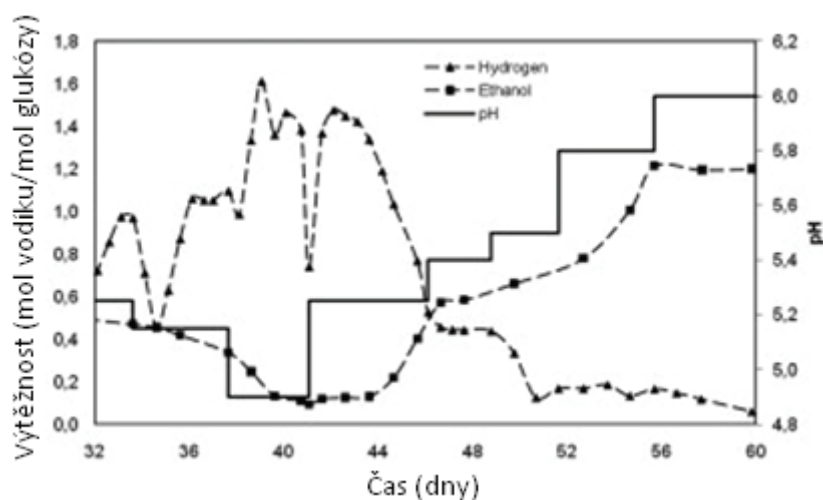
Obr. 14 Graf závislosti času a produkce vodíku v různých teplotních režimech naměřený v [31]



Obr. 15 Graf závislosti teploty a produkce vodíku naměřený v [33]

4.2.2 pH

Růst organismů je značně závislý na vlivu pH. Účinek této hodnoty je nejvyšší v poslední metanogení fázi, neboť pro metanogení bakterie je nejvhodnější neutrální prostředí, tedy s pH přibližně 6,5 – 7,5.[29] Pokud pH dosáhne hodnot nižších než 6 a vyšších než 8, je jejich činnost silně utlumena. pH během začátku fermentačního procesu rychle klesá pod hodnotu 6 díky akumulaci kyselin, později se však hodnota opětovně zvedá díky vzniku amoniaku. K eliminaci této skutečnosti se používá pravidelné dávkování zásaditých sloučenin jako je například hydroxid sodný. Proběhly pokusy s ponecháním přirozeného měnění pH, s jeho stabilním udržováním a nebo změnou vstupního pH. Většina experimentů však ukazuje nejvyšší produkci vodíku mezi pH 5,0 – 6,0.[34][36] Avšak i zde záleží na podmínkách fermentace, jako například na druhu materiálu a teplotě, některé pokusy pozorují nejvyšší produkci při pH 7.[35]



Obr. 16. Závislost výtěžnosti a pH na času zjištěné v [34]

4.2.3 Toxické látky

Za toxické neboli inhibiční látky se považují všechny látky, jež nepříznivě působí na fermentační proces. Každá toxická látka je však toxická v jiném množství. Mikroorganismy jsou především náchylné na přítomnost těžkých kovů (Pb, Cu, Cr, Zn, aj.)[29], také na přítomnost oxidantů, jako např. kyslíku a peroxidu vodíku, dále na pesticidy, tenzidy a rozpouštědla. Sulfan je pro mikroorganismy velmi nebezpečný (je zpočátku produkován proteolytickými bakteriemi).[29]

4.2.4 Doba zdržení a rychlost dávkování

Rychlost dávkování nepřímo závisí na době zdržení a rychlostí bakteriálního růstu. Obě vlastnosti jsou pokládány u anaerobní fermentace za optimalizační parametry pro kontinuální výrobu vodíku, neboť působí na metabolickou rovnováhu fermentačních jednotek. Zpravidla se krátká doba zdržení považuje za výhodnou pro fermentační metabolismus, avšak přes příliš krátká doba zdržení může mít za důsledek destrukci vodíku.[1] Velmi dlouhá perioda dávkování může mít efekt snížení homoacetogenů a metanogenů v organické směsi v fermentoru. Při každém dávkování však většinou nastává skoková změna produkce vodíku.

4.3 Bakterie působící v anaerobní fermentaci

Nejdůležitější ve fermentačním procesu jsou logicky mikroorganismy. Ty se většinou vyskytují všude kolem nás a samozřejmě i v biomase, která přijde k fermentaci, ale většinou to nejsou potřebné druhy a nebo jich je nedostatek, a proto je vhodné použít odpady s dostatkem bakterií, jako jsou například kal z čistírny odpadních vod, kompost, aj. Většinou se však tyto materiály musejí před aplikováním v fermentační jednotce různě předupravit. Kupříkladu kompost je vhodný před použitím vysušit a tím eliminovat bakterie, které na sebe váží vodík.

Druhy používané při fermentaci mohou být anaerobní a aerobní. Ve většině případů se dnes k produkci vodíku používají skupiny *Bacillus*, *Enterobacterie* a *Clostridium*. [1][29][37] Poslední zmíněné se oběhují převážně v první fázi v hydrolýze a mohou pracovat pouze v anaerobních podmínkách. Ve většině případů je to právě tento druh bakterií které produkují nejvíce vodíku. Kombinace anaerobních a aerobních bakterií poskytuje výhodu ve spotřebovávání kyslíku a vytváření anaerobního prostředí vhodné pro většinu vodík produkujících bakterií.

4.4 Materiál vhodný pro vodíkovou fermentaci

S ohledem na chemické složení existují tři různé druhy biomasy, které lze použít jako suroviny pro vodíkovou fermentaci:

- Biomasa obsahující sacharózu (obecně cukr), což může být např. cukrová třtina. Tyto materiály jsou však obecně finančně nákladné.
- Škrobová biomasa – tj. brambory, některé obiloviny.
- Lignocelulózová biomasa, nebo také často nazývaná jako biomasa druhé generace. [38] Rostlinstvo se skládá obecně ze dvou hlavních složek, z celulózy a ligninu. Poslední zmíněná složka váže molekuly celulózy a umožňuje tak vzpřímený růst a přístup slunce. Mezi tyto materiály patří obilná a kukuřičná sláma, kukuřičné oklasky, pивní slad, dřevo a dřevní štěpky, piliny, odpadní papír, energetické plodiny a komunální odpad. [39][40] Proces produkce na rozdíl od první generace (z cukru a škrobu) probíhá ve dvou fázích:
 - 1) Štěpení celulózy na jednodušší škrob a cukry.
 - 2) Fermentace škrobu, cukrů a destilace s produkcí vodíku.

Nevýhodou však je, že lignin způsobuje obtížný rozklad rostlinného materiálu při anaerobní fermentaci, lignocelulózové materiály se musí dále po sklizni třídit a obtížněji se přepravují. [38]

Výnosnosti produkce různých materiálů byly již teoreticky i prakticky zmapovány, avšak jejich interpretace je obtížná. Pokud by se bral v úvahu hmotnostní výtěžek vodíku na hmotnost použité biomasy byla by nejvýhodnější lignocelulózou biomasa, potažmo s ohledem na nízkou vlhkost (10%) by to byla pšeničná sláma a otruba. Pokud se však vezme v potaz výnos vyjádřený v kilogramech vodíku na hektar půdy, kde rostlinstvo vyrostlo, je poměr obrácený – nejvíce se vyprodukuje z cukrové řepy a brambor.

4.5 Druhy anaerobních fermentorů

Existuje několik vodíkových bioreaktorů pro výrobu vodíku. V zásadě lze rozdělit technologie na diskontinuální (vsázkové) a kontinuální.[42] Při pokusech se nejvíce osvědčil kontinuálně promíchávaný reaktor, díky jeho jednoduché konstrukci a jednoduchém nastavení.[1] Všechny pokusy produkce vodíku v této práci byly provedeny v kontinuálně promíchávaném fermentoru. Dále se reaktory mohou dělit na:

- **Vsázkové reaktory**
Nebo také Batek reaktor, jsou principiálně nejjednodušší fermentační reaktory. Jde o komoru, do které se vloží substrát a následně se komora vzduchotěsně uzavře.[41]
- **Kontinuální promíchávaný reaktor**
Jinak také Anaerobic Continuous Stirred Tank Reactor (ACSTR), jsou fermentační jednotky, které pracují na principu neustálého přísunu materiálu. Otáčky motoru lze samozřejmě měnit podle potřeby a biomasa je dávkovaná z vrchní části. Je to nejjednodušší reaktor a tím i nejlevnější, bohužel lze biomasu v jednotce udržet po kratší dobu.[1]
- **Reaktor s fluidním ložem**
Materiál se zde přivádí spodní stranou reaktoru a výsledný produkt je odváděn ve vrchní části. Substrát prochází směrem vzhůru vrstvou nepohyblivých enzymů v přiměřeně vysoké rychlosti, což způsobí dostatečné promíchání. Výhodou tohoto reaktoru je minimální zanášení a výborný přenos hmoty avšak produkce vodíku je nestabilní.[1]
- **Ložní reaktor**
V této fermentační jednotce prochází biomasa přes lože a směr průchodu biomasy může být směrem vzhůru, dolu a nebo oboustranně.

Dále se reaktory mohou dělit na:

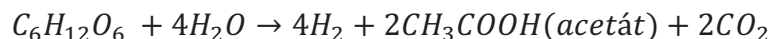
- **Reaktory pro suchou fermentaci** – obsah sušiny vyšší než 20 %. Nevýhodou tohoto procesu je nižší fermentační rychlost, jejímž přímým důsledkem je dlouhá doba fermentace. Výhodou je jednoduchost procesu [41].
- **Reaktory pro mokrou fermentaci** - pracují se substrátem se sušinou do 20 %. Výhody jsou vyšší reakční rychlost a pro každý substrát lze navrhnout ideální reaktor.

4.6 Kombinace tmavé fermentace a fotofermentace

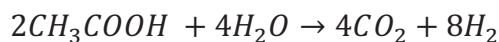
Pro zvýšení ekonomické konkurenceschopnosti technologie se uvažuje o dvojím využití organického materiálu a to například v kombinaci s fotofermentací. Tento proces obsahuje dva kroky, v prvním se odehrává anaerobní fotofermentace sacharidů, či organických odpadů za vzniku organických kyselin (acetátů a butyrátů).[24] Ty jsou v dalším kroku v fotobioreaktorech transformovány na bioplyn nebo pomocí fotofermentace na vodík.

Děje v fermentačních jednotkách lze popsat těmito rovnicemi:

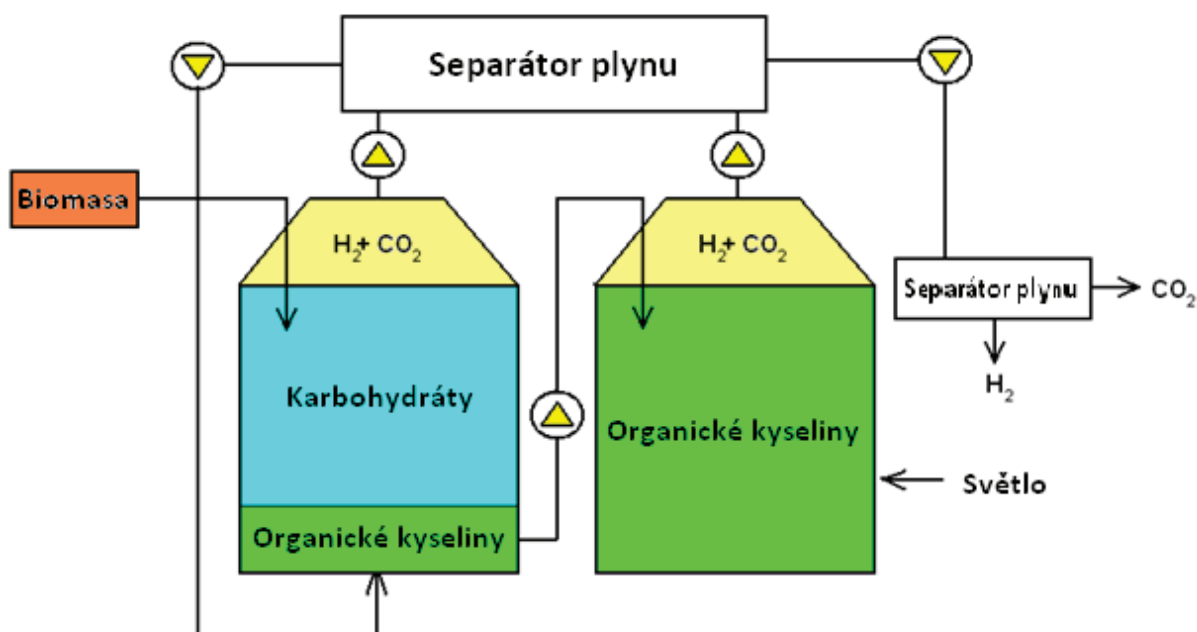
V fermentační jednotce:



V fotofermentační jednotce:

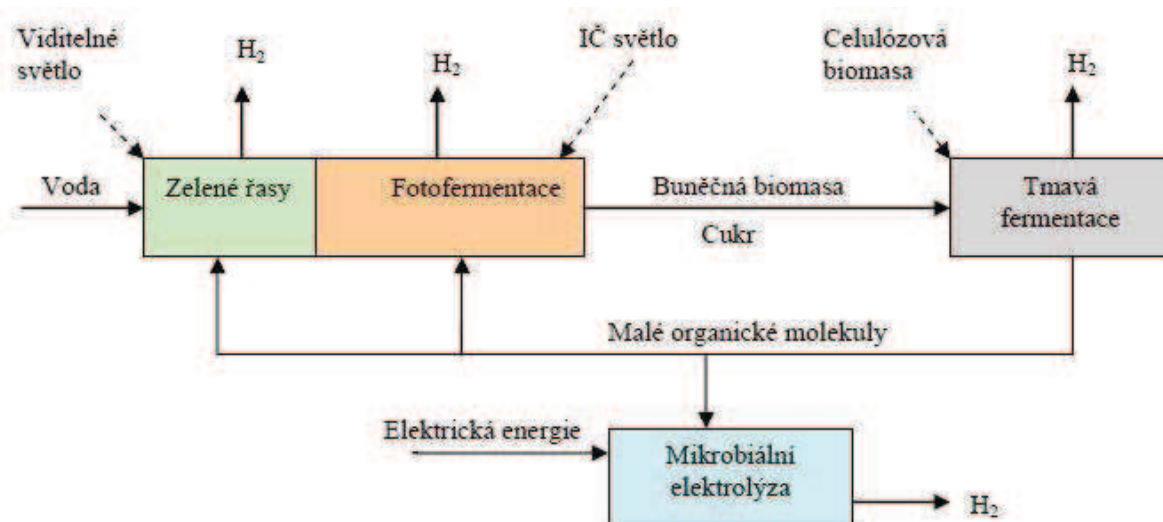


Kyselina octová (acetát) se při vodíkové fermentaci nejčastěji tvoří z glukózy, proto by bylo pro tento proces nejlepší použít tento organický materiál (avšak glukóza je v porovnání s ostatní odpadní biomasou poměrně drahá). Tímto postupem by se mohlo teoreticky vytvořit 12 molů vodíku, při použití anaerobní bakterie a purpurové fotosyntetické bakterie. Dále lze případně využít nerozložitelné zbytky biomasy, které je často možno spalovat. Tím by se dosáhlo ještě většího zvýšení množství vyprodukované energie.



Obr. 17. Schéma kombinace fotofermentace a tmavé fermentace

Byly navrženy dokonce i vícestupňové procesy, na obr. 18. jsou uvedeny 4 kroky.[24] V tomto případě je vstupní veličinou celulósová biomasa, která se nejdříve zpracuje tmavou fermentací na vodík a organické kyseliny. Organické kyseliny v odpadní vodě dále putují do fotofermentační jednotky, kde za přítomnosti sluneční energie a fotosyntetických bakterií vzniká další vodík. Odpadní vodu ještě dále využívají mikrobiální elektronické články, které nepotřebují ke své produkci světlo. Tyto více stupňové procesy jsou však složité na údržbu a kontrolu podmínek. Odpadní voda z prvního stupně navíc obsahuje amoniak potlačující výrobu vodíku ve stupni druhém.



Obr. 18. Vícestupňový fermentační proces [24]

5. Praktická část

Tato diplomová práce volně navazuje na diplomovou práci Ing. Ferdinanda Ožany - Výroba vodíku z biomasy [1], která měla za úkol zjistit, zda je v současných laboratorních podmínkách možno vyrobit vodík z pivovarského mláta. Proběhly dohromady dva více či méně úspěšné pokusy. Tato práce má za úkol zaměřit se na další pokusy, či případně experimentovat s různými parametry jako je pH, poměr voda/biomasa apod. Dalším úkolem je z těchto výsledků (případně výsledků z předchozí práce, či jiných experimentů s výrobou vodíku tmavou fermentací z pivovarského mláta), sestavit energetickou bilanci procesu.

5.1 Výroba vodíku z pivovarského mláta tmavou fermentací

5.1.1 Použitý materiál



Obr. 19 Pivovarské mláto (vlevo), stabilizovaný kal (vpravo) [1]

Pro vodíkovou fermentaci lze použít několik druhů materiálů (viz kapitola 5.4). Ve většině experimentů prezentovaných v literatuře se používá glukóza, která je složkou škrobu. Běžně se dále experimentuje s potravinovým odpadem a zbytky obilnin. Pro výrobu vodíku bylo z důvodu návaznosti na předchozí práci bylo zvoleno pivovarské mláto. To bylo vybráno zejména díky blízkému a prakticky finančně nenáročnému zdroji z brněnského pivovaru Starobrno. Během experimentů však došlo k jistým komplikacím, a tak bylo mláto později odebíráno z malého pivovaru Richard v Žebětíně.

Mláto je vedlejší produkt při výrobě piva. Jedná se fakticky o nerozpuštěné sladové slupky.[45] Značný obsah dusíkatých látek vyžaduje brzkou konzervaci, v opačném případě dojde k nevratné mikrobiální degradaci. Nejčastěji se používají jako hodnotné krmivo dodávané v konzervovaném, čerstvém, či sušeném stavu pro zemědělská zvířata.[43] V roce 2010 bylo také uvažováno spalování pivovarského mláta z pivovaru Plzeňský Prazdroj v místní teplárně s kotlem na biomasu.[44]

Používání mláta k vodíkové fermentaci přináší své výhody i nevýhody. Mezi přednostmi určitě patří, že materiál nemusí být před aplikací nijak zvlášť upravován, naopak delší doba skladování může negativně ovlivnit kvalitu mláta. To se pak musí skladovat v suchém a chladném prostředí. Dalším problémem může nastat při dávkování do fermentační jednotky, neboť mláto má sklon se neustále oddělovat od vody, čímž způsobuje při dávkování určité komplikace. Mláto ze Starobrna použité pro experimenty obsahovalo 19,4 % sušiny a 94,9 % organiky v sušině, respektive 16,5 % sušiny a 95,3 % organiky z pivovaru Richard. Orientační složení organické části mláta je uvedeno v tab. 3.

Uhlík	64,3
Vodík	6,9
Dusík	5,7
Kyslík	27,8
Síra	0,4
Chlór	0,2
C:N	11,3

Tab.3 . Orientační složení spalitelné (organické části) použité biomasy v procentech.

K úpravě pH směsi ve fermentační jednotce byl použit 4% roztok hydroxidu sodného. Během fermentace totiž dochází k samovolnému poklesu pH. Nízké pH je vhodnější pro bakterie produkující vodík a však příliš nízké pH je nevhodné i pro ně. Proto je vhodné neustále pH udržovat na hodnotách kolem 5 až 6.

Samotná biomasa ve vodíkovém fermentoru je schopná po určité době vytvářet vodík a však již bylo několikrát laboratorně dokázáno mnohonásobné zvýšení produkce při zavedení různých odpadních kalů, ve kterých se nacházejí různé bakterie, do biomasy jako inokulum. Jako zdroj mikrobů byl zde zvolen vyhnílý kal z čistírny odpadních vod Brno Modřice. Kal je v této ČOV stabilizován anaerobně při mezofilních podmínkách (35 - 37 °C). Inokulum obsahuje většinu mezofilních bakterií, tedy i metagoneních, které jsou pro produkci vodíku nežádoucí. K jejich eliminaci se může použít těchto několika metod [46][47][48]:

- Heat-shock - působení teploty nad 100°C po určitý čas (1 hodina až 10h, případně se proces může opakovat)
- Vystavení působení 0,05% chloroformu po dobu 17 hodin při pokojové teplotě
- Použití kyselin nebo zásad - působení extrémně nízkého, nebo vysokého pH po dobu 24 hodin
- Kombinace výše uvedených

Problematikou před-úpravy kalů se dnes zabývá mnoho vědců, neboť vodíková výtěžnost může stoupat či klesat při libovolné kombinaci daných metod. Často se experimentuje s dobou varu kalu, či změnou pH. Může se také stát, že po nešetrné úpravě kalu se nezačne tvořit ve fermentoru žádný vodík.[47]

Pro před-úpravu kalu byla v této práci vybrána nejpoužívanější metoda tepelného šoku. Kal byl vystaven působení vysokých teplot s využitím speciální tlakové nádoby, která byla zkonstruována pro experimentální zkoušky termické desintegrace kalů. V této nádobě lze dosáhnout pracovních teplot až 180°C a tlaku 1 MPa. Byla použita teplota 120°C po dobu 1 hodiny. Upravený kal měl před obsah sušiny 2,9 % a 56,8 % (II. měření) organického podílu v sušině.

5.1.2 Použitá laboratorní zařízení

5.1.2.1 Fermentační jednotka

Pro experimenty s výrobou vodíku z pивovarského mláta za anaerobních podmínek tmavou fermentací byly použity dvě laboratorní fermentační jednotky. Každá má objem 25 litrů, na víku je otvor pro pH sondy, které jsou napojeny na počítač a zároveň měří i teplotu směsi uvnitř fermentoru pomocí programu Magic XBC. Těleso fermentační jednotky je dvouplášťové, kde uvnitř je substrát a v mezikruží proudí voda sloužící k ohřevu a udržování konstantní teploty při samotném fermentačním procesu. Voda se ohřívá pomocí termostatu (s topnou spirálou), který je uložen ve vrchní části. Dále je jednotka opatřena asynchronním trojfázovým motorem o výkonu 550 W při otáčkách 915 min^{-1} sloužícímu k míchání biomasy.[1] Otáčky jsou regulovány pomocí frekvenčního měniče a to buď ručně a nebo automaticky. Motor otáčí dvouvrtulové míchadlo o průměru 100 mm a uspořádání 2x listy po 45° . [49] Plášť fermentoru je opatřen izolací Staflex S (skružovatelné lamelové pásy) o tloušťce 30 mm, víko a spodek jednotky jsou však bez izolace. Jedna fermentační jednotka je opatřena průhledítkem. Pracovní tlak ve fermentoru je odečítán z analogového manometru. Víko je dále opatřeno nátrubky pro doplnění čerstvého substrátu během experimentu a nátrubkem pro dávkování hydroxidu sodného. Ve spodní části nádoby je uzavírací ventil pro odpouštění materiálu. Vyprodukovaný plyn je veden z fermentační jednotky do průtokoměru, který je napojen na PC, a potom postupuje dále do plynojemu, odkud volně uniká do prostoru odvětrávaného boxu.



Obr. 20. Fermentační jednotka

5.1.2.2 Sušící váhy a muflová pec

Pro změření obsahu sušiny v kalu i v pивním mlátě byly použity sušící váhy. Proces se řídil dle normy ČSN 44 1375. Operace probíhá plně automaticky při teplotě 105°C a trvá až do úplného vypaření veškeré vody ve vzorku.[49] Některé vzorky byly sušeny v sušárně a sušina byla vypočtena (viz níže uvedený postup).

Pro stanovení ztráty žíháním byla použita muflová pec s maximální pracovní teplotou 1200 °C. Ztráta žíháním se stanovuje při 550 °C dle ČSN EN 12879. Postup výpočtu je uvede níže.



Obr. 21. Sušící váhy



Obr. 22. Muflová pec

5.1.2.3 Přístroj na určení složení produkovaného plynu

Pro analýzu vzorků plynu byl použit plynový chromatograf Perkin Elmer. Přístroj umožňuje stanovit množství metanu, oxidu uhličitého, kyslíku a vodíku vznikající v atmosféře uvnitř fermentační jednotky. Množství těchto látek je důležité ke stanovování správnosti anaerobního procesu. Vzorky plynu pro chromatografickou analýzu nebyly odebírány každý den. Pro rychlou kontrolu, zda ve fermentoru nedošlo k výraznějšímu rozmnožení metanogenů, byl použit analyzátor Dräger X-am 7000 s možností sledování obsahu metanu a CO₂ v plynu.

5.1.3 Předchozí pokusy

V roce 2010 byly prováděny obdobné pokusy s pivovarským mlátem v rámci diplomové práce Ing. Ferdinandem Ožanou pod vedením Ing. Lucie Houdkové Ph.D.[1], tato práce je fakticky navazuje na tyto experimenty. Celkově proběhly dva pokusy při nastavení stejných provozních parametrů, lišily se zejména množstvím a frekvencí dávkování nového materiálu. Byl zjištěn problém z dávkováním.

V prvním pokusu byl zvolen poměr mláta a ředící vody 5:3, přitom první dávka pivovarského mláta byla 10 kg, dále byly přivedeny 2 kg upraveného stabilizovaného kalu. Experiment trval 19 dní, přičemž dávkování bylo vysoce nepravidelné. Celkově lze tento pokus považovat za neúspěšný, neboť produkce vodíku byla velmi nízká a ke konci dokonce žádná, zatímco vytváření metanu vzrůstalo, což se dá vysvětlit tak, že v substrátu došlo k nárůstu metanogeních bakterií. Zároveň docházelo k ucpání průtokoměru, což vedlo k strmému zvýšení tlaku a nepřesností měření.

Ve druhém pokusu byl kvůli předešlému ucpávání zvolen nižší objem substrátu. Dále po problémech s doplňováním čerstvého materiálu byl zvolen jiný ředící poměr a to 1:1, čímž vznikla mnohem řidší směs. Experiment byl tedy započat s 4 kg mláta, 4 kg vody a 1 kg upraveného stabilizovaného kalu. Sice pokus trval o polovinu dní méně, zato byla tvorba vodíku úspěšnější, bohužel se objevily problémy s netěsností.

Všeobecně lze tvrdit, že ani jeden experiment neproběhl bez potíží. Ať už šlo o zacpání otvoru pro dávkování, či unikání plynu netěsností, až po nesplnění pravidelného dávkování. Tyto obtíže však dávají náměty na řešení v dalších pracích, zabývajících se touto problematikou.

5.1.4 Vlastní experimentální činnost

5.1.4.1 Příprava experimentů

Před každým pokusem musí být fermentační jednotka zevnitř důkladně vyčištěna od substrátu z předchozích experimentů, z důvodu možné kontaminace nové vložené biomasy. I když je pivovarské mláto dodáváno přibližně s 80 % vlhkostí, je stále poměrně sypké, proto pokud má být mláto efektivně ve fermentoru mícháno, musí se ředit vodou. Z předchozích pokusů byl převzat ředící poměr 1:1, při třetím pokusu pak byl zvolen ředící poměr mláta a vody 1:2 pro snadnější dávkování plnicím otvorem. Smísení vody a materiálu probíhá mimo fermentor. Po naplnění fermentoru je vhodné ještě směs promíchat ručním nastavením elektronického míchadla na vysoké otáčky.

U vstupního materiálu i průběžně odebíraných vzorků fermentátu byly stanoveny obsah sušiny a ztráta žiháním (obsah organiky v sušině). Výpočet parametrů z hmotností stanovených během analýzy je následující:

Příklad výpočtu sušiny v kalu:

Miska pro kal váží $m_{\text{miska}} = 172,356$ g, hmotnost samotného vzorku činila $m_{\text{vzorek}} = 266,897$ g, hmotnost sušiny kalu s miskou byla $m_{\text{suš+miska}} = 180,56$ g.

Výpočet hmotnosti sušiny vzorku:

$$m_{\text{suš}} = m_{\text{suš+miska}} - m_{\text{miska}} = 180,56 - 172,356 = 8,204 \text{ g}$$

Výpočet obsahu sušiny kalu:

$$w_{\text{suš}} = \frac{m_{\text{suš}}}{m_{\text{vzorek}}} = \frac{8,204}{266,897} = 0,031 = 3,1\%$$

Příklad výpočtu ztráty žiháním v odebraném fermentátu:

Kelímek váží $m_k = 31,979$ g, hmotnost samotného vzorku činila $m_{\text{vzorek}} = 46,575$ g, hmotnost sušiny s kelímkem byla $m_{\text{suš+m}} = 33,822$ g a hmotnost kelímku s popelem byla $m_{\text{pop+k}} = 32,162$ g.

Výpočet hmotnosti sušiny vzorku:

$$m_{\text{suš}} = m_{\text{suš+k}} - m_k = 33,822 - 31,979 = 1,843 \text{ g}$$

Výpočet hmotnosti popela:

$$m_{\text{pop}} = m_{\text{pop+k}} - m_k = 32,162 - 31,979 = 0,183 \text{ g}$$

Výpočet ztráty žiháním:

$$Z\check{Z} = \frac{m_{\text{suš}} - m_{\text{pop}}}{m_{\text{suš}}} = \frac{1,843 - 0,183}{1,843} = 0,901 = 90,1\%$$

Pro všechny pokusy byly stanoveny tyto provozní podmínky:

- Teplota 37°C – oblast mezofilní
- Míchání automatické v intervalu 10 minut
- Dávkování hydroxidu sodného při poklesu pH pod 5,5, resp. pod 5,0 při třetím pokusu.

5.1.4.2 Průběh experimentů

Plánováno bylo několik experimentů ve dvou fermentorech (C a D). Uvažovalo se o možnosti měnit při pokusech pH, teplotou a frekvencí dávkování. Protože ale od počátku byly

pokusy provázeny různými komplikacemi, byly realizovány pouze tři pokusy, které jsou popsány dále.

První experiment začal 23. 2. 2011, použil se pouze jeden fermentor, pokus trval jen 6 dní, jelikož se zjistily problémy s netěsností. Přetlak ve fermentoru klesl po prvním dni na nulovou hodnotu a do konce experimentu se již nezvýšil. Standardně je ve fermentoru malý přetlak maximálně 1 kPa, kvůli zjištění úniků. Problémy s úniky byly zaznamenány již u předchozích experimentů a to nejspíše u těsnění mezi víkem a tělesem fermentoru. Je zde klasické 5 mm široké a 2 cm dlouhé gumové těsnění. Proto se u některých pokusů přešlo k zasilikonování prostoru mezi víkem a tělesem fermentační jednotky. Zasilikonování je však časově náročné a zvláště čištění po ukončení pokusů je velmi pracné. V prvním pokusu tedy bylo přistoupeno k těsnění bez silikonování. Během pokusu byl odebrán jeden vzorek plynu uvnitř fermentační jednotky, který však nezaznamenal žádný obsah metanu a obsah vodíku byl pouze 1 %.

Po předchozích problémech s netěsnostmi se přistoupeno k zasilikonování mezery mezi víkem a tělesem fermentoru. Pokus začal 3. 3. 2011 a využily se oba fermentory. Bohužel došlo opět ke komplikacím, zjistila se totiž nefunkčnost pH sond, které ovšem stále zaznamenávaly hodnoty. Ovšem při porovnání těchto hodnot s funkčními sondami byly zjištěny velké rozdíly nejen v pH, ale i v teplotách. Pokus tím byl znehodnocen a hodnoty z měření se tím nezaznamenávaly. Muselo se tedy počkat na dodání nových funkčních sond. Rovněž započala instalace chromatografu Energetického ústavu FSI přímo v laboratoři se zmíněnými fermentory (dříve se vzorky posílaly do VŠCH v Praze). Další pokus byl tedy odložen, avšak substrát byl ponechán uvnitř s cílem zjištění jeho chování po delším ponechání v anaerobním prostoru.

Další pokus byl naplánován na 20. 4. 2011., den před tím byly fermentory vypuštěny a důkladně vyčištěny. Část fermentátu byla ponechána jako inokulum pro třetí pokus. Tento třetí a poslední experiment trval 15 dní, byly využity oba fermentory. Oproti předchozím dvěma experimentům se však jako inokulum použil substrát z pokusu číslo dva. Předpokládal se trvalý výskyt hydrogenních bakterií. Fermentát z druhého pokusu byl opět předupraven termicky (120 °C po dobu 1 hodiny). Během třetího pokusu nastal rovněž technický problém, tentokrát s čerpadlem pro dávkování hydroxidu sodného u fermentoru C. Po konzultaci se rozhodlo v ponechání tohoto stavu, respektive se započal experiment s fermentorem s vlastním řízením pH prostředí. Dále se objevily problémy s kalibrací chromatografu, a proto byly vzorky analyzovány se značným zpožděním. Po vyhodnocení výsledků se zjistila minimální produkce vodíku, a proto se experiment po 15 dnech zastavil. Žádný další pokus s výrobou vodíku již z časových důvodů v rámci této diplomové práce započat nebyl.

5.1.4.3 Vyhodnocení experimentů

První experiment

Byl zvolen poměr ředící vody a mláta 1:1, přičemž množství mláta bylo 6,26 kg, k tomu bylo přidáno 1,64 kg upraveného kalu. Stabilizovaný kal se přidal pouze při prvním dávkování. Všechny vstupní složky do fermentoru jsou zaznamenány v tab 4.

Den experimentu	Materiál	Hmotnost [kg]	Sušina [%]
23.2.2011	Mláto	6,26	17,97
	H ₂ O	10,02	-
	Stabilizovaný kal	1,64	3,1
24.2.2011	Mláto	0,5	19,36
	H ₂ O	0,54	-
25.2.2011	Mláto	0,5	18,26
	H ₂ O	0,5	-
26.2.2011	Mláto	0,5	-
	H ₂ O	1	-
27.2.2011	Mláto	-	-
	H ₂ O	-	-
28.2.2011	Mláto	-	-
	H ₂ O	-	-

Tab.4. Přidaný materiál v prvním experimentu

Následná tabulka znázorňuje vlastnosti vypouštěného substrátu.

Den experimentu	Hmotnost [kg]	Sušina [%]	Teplota [°C]	pH [-]	Ztráta žíháním [%]
23.2.2011	-	-	-	-	-
24.2.2011	0,98	5,40	35	7,2	88,53
25.2.2011	1,06	6,05	35,5	7,3	82,70
26.2.2011	3	6,46			82,70
27.2.2011	-	-	-	-	-
28.2.2011	16,53	6,16		7,2	-

Tab.5. Odebraný materiál z fermentoru v prvním experimentu

Hodnota pH vypuštěného materiálu byla měřena laboratorním pH metrem. Jak je vidět na hodnotách pH, byl problém se sondou již při prvním pokusu, jelikož sonda instalovaná ve fermentoru ukazovala pH substrátu kolem 5,5 pH (viz tab. 5).

Data, která jsou zaznamenávána během procesu, jsou uvedena v tab. 6. Produkce plynu, jeho složení ani tlak v jednotce není možné zaznamenávat online, musí být zapisováno ručně. Složení plynu vedené v této tabulce bylo měřeno analyzátozem Dräger. Vzorek plynu ke chromatografické analýze byl odebrán dne 26. 2. 2011. Ve vzorku bylo stanoveno 1,0 % H₂; 8,9 % CO₂; 0,2 % O₂ a 89,8 % N₂.

	pH [-]	Přetlak [kPa]	Produkce plynu [l]	CH ₄ [%]	CO ₂ [%]	O ₂ [%]
23.2.2011	5,5	0	0,3	0	8	-
24.2.2011	5,5	0	4,3	-	-	-
25.2.2011	5,5	0	8,3	0	13	0,9
26.2.2011	5,5	0	10,9	-	-	-
27.2.2011	-	-	-	-	-	-
28.2.2011	5,5	0	16,25	-	-	-

Tab. 6. Hodnoty naměřené v prvním pokusu

Jak je vidět v tabulce 6, i třetí den byla zaznamenána přítomnost malého množství kyslíku, což mohlo být způsobeno jeho vniknutím do fermentoru při dávkování čerstvého mláta.

Druhý experiment

Kvůli problému s přetlakem a zcela nefunkčními pH sondami nebyly z tohoto pokusu zaznamenány žádné smysluplné údaje.

Třetí experiment

Ve třetím experimentu se přistoupilo k ředícímu poměru 2:1 ve prospěch vody a následovalo téměř denní dávkování ve stejném poměru. Do obou fermentorů bylo přidáno po 1 kg inokula s obsahem sušiny 2,96 % a ZŽ 89,17 %. Dávkování čerstvého materiálu a odběr fermentátu je přehledně uveden v tab. 7. a 8.

Datum	Den	Přidaný materiál		Odebraný materiál		
		m _{mláta} [kg]	m _{vody} [kg]	Hmotnost [kg]	Sušina [%]	Ztráta žíháním [%]
20.4.2011	0	5,02	10,04	-	-	-
21.4.2011	1	0,5	1,00	1,47	-	-
22.4.2011	2	0,5	0,97	1,56	4,48	94,94
23.4.2011	3	0,53	1,04	1,3	-	-
24.4.2011	4	-	-	-	-	-
25.4.2011	5	0,51	0,98	1,5	5,09	93,99
26.4.2011	6	0,5	0,97	1,76	-	-
27.4.2011	7	0,54	1,05	1,51	-	-
28.4.2011	8	-	-	-	-	-
29.4.2011	9	0,56	1,11	1,28	4,79	94,08
30.4.2011	10	-	-	-	-	-
1.5.2011	11	-	-	-	-	-
2.5.2011	12	0,53	1,05	1,98	-	-
3.5.2011	13	0,55	1,06	1,56	4,62	93,72
4.5.2011	14	-	-	15,2	-	-

Tab. 7. Materiálová bilance u fermentoru C

Datum	Den	Přidaný materiál		Odebraný materiál		
		$m_{\text{mláta}}$ [kg]	m_{vody} [kg]	Hmotnost [kg]	Sušina [%]	Ztráta žiháním [%]
20.4.2011	0	5,02	11,18	-	-	-
21.4.2011	1	0,5	2,00	1,64	-	-
22.4.2011	2	0,53	2,2	1,56	4,27	92,55
23.4.2011	3	0,5	0,95	0,56	-	-
24.4.2011	4	-	-	-	-	-
25.4.2011	5	0,5	1	1,64	3,93	90,04
26.4.2011	6	0,51	1,02	1,49	-	-
27.4.2011	7	0,56	1,07	1,7	-	-
28.4.2011	8	-	-	-	-	-
29.4.2011	9	0,55	1,02	1,3	4,28	90,06
30.4.2011	10	-	-	-	-	-
1.5.2011	11	-	-	-	-	-
2.5.2011	12	0,52	1,08	1,63		
3.5.2011	13	0,55	0,99	1,52	3,87	88,72
4.5.2011	14	-	-	20,08	-	-

Tab. 8. Materiálová bilance u fermentoru D

Z výše uvedených tabulek je patrné, že ve fermentoru C (bez řízeného pH, viz tab. 7) byly u vzorků fermentátu stanoveny vyšší ztráty žiháním než u vzorků z fermentoru D, kde bylo udržováno pH 5.

Další záznamy z měření jsou uvedeny v tab. 9 a 10.

	pH [-]	Teplota [°C]	Přetlak [kPa]	Produkce plynu [l]	CH ₄ [%]	CO ₂ [%]	O ₂ [%]	Průtok plynu [l/den]
20.4.2011	5,88	37,1	0,1	0,08	-	-	-	0,08
21.4.2011	4,76	37,4	0,0	3,35	-	-	-	3,27
22.4.2011	4,32	37,2	0,6	4,81	-	-	-	1,46
23.4.2011	4,63	37,0	0,6	9,86	-	-	-	5,05
24.4.2011	-	-	-	-	-	-	-	1,72
25.4.2011	4,35	36,5	0,7	13,29	0			1,72
26.4.2011	4,29	36,4	0,6	19,01	-	-	-	5,72
27.4.2011	4,26	36,5	0,6	24,36	-	-	-	5,35
28.4.2011	4,25	36,2	-	29,62	-	-	-	5,26
29.4.2011	4,26	36,4	0,5	30,16	0	-	-	0,54
30.4.2011	4,25	36,3	-	35,10	-	-	-	4,94
1.5.2011	4,26	35,9	-	37,11	-	-	-	2,01
2.5.2011	4,27	35,7	0,0	39,17	0	54	0	2,06
3.5.2011	4,22	34,8	0,5	45,24	-	-	-	6,07
4.5.2011	4,23	35,4	0,6	51,26	0,1	74	0	6,02

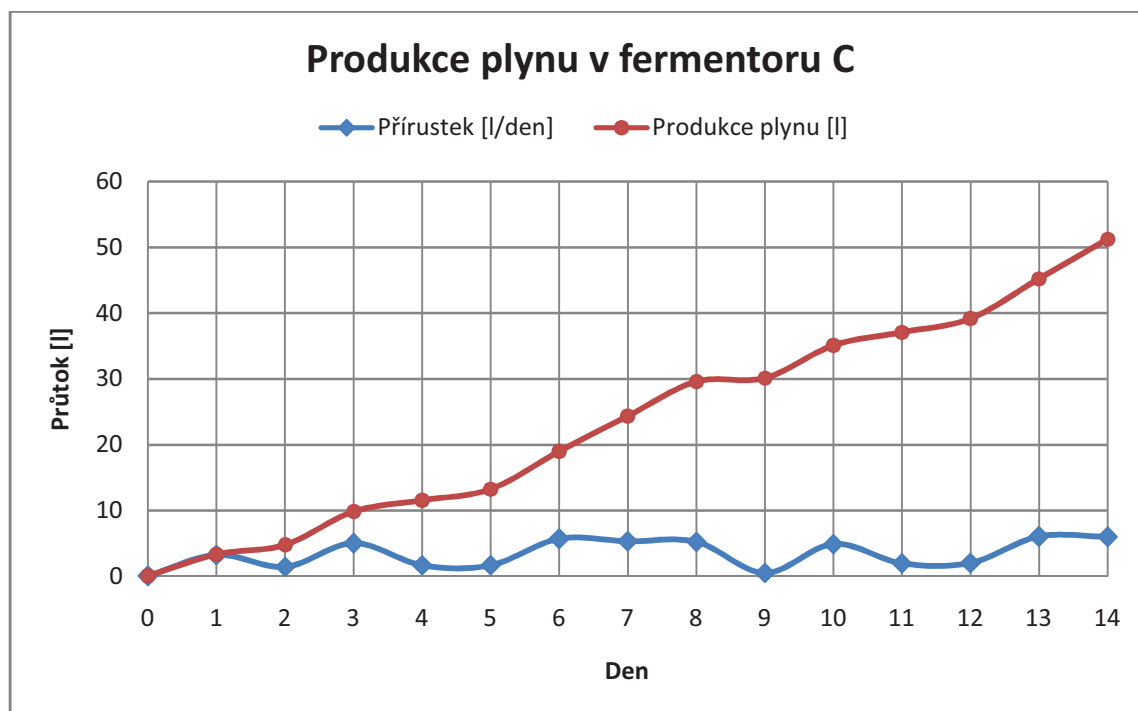
Tab. 9. Záznamy z třetího experimentu u fermentoru C

Jak je z hodnot čitelné, vnitřní prostředí bylo u fermentoru C velmi kyselé. Jak je napsáno v kapitole 5.1.4.2 byl tento problém způsoben poruchou čerpadla hydroxidu sodného.

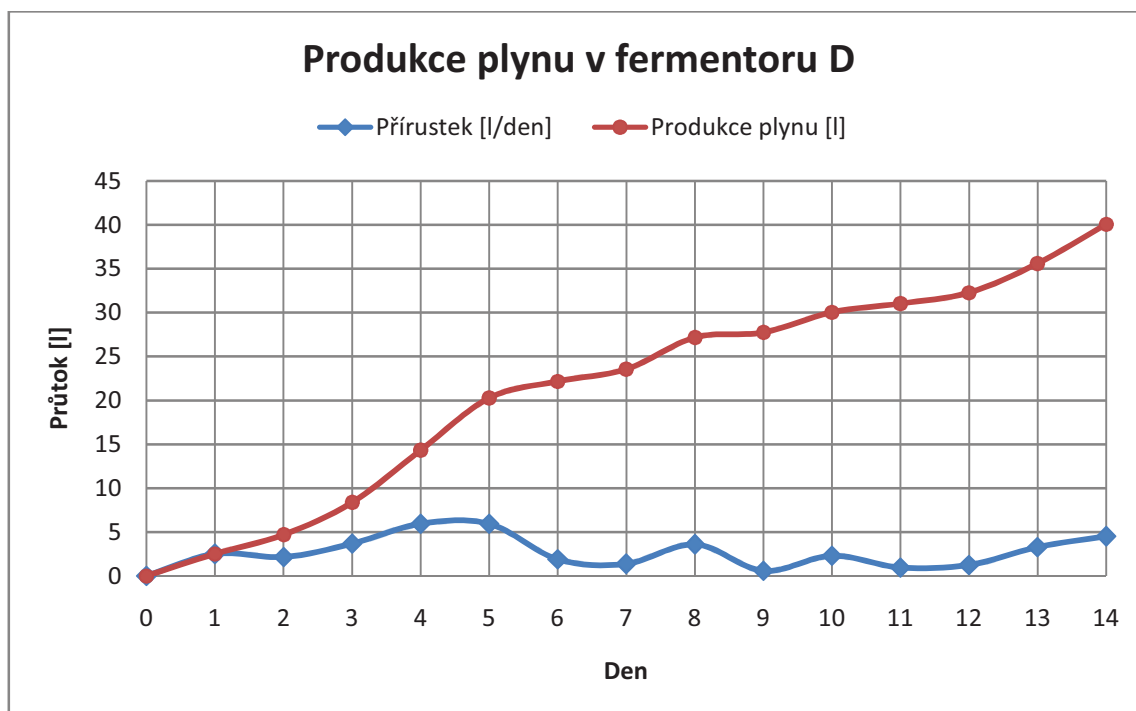
	pH [-]	Teplota [°C]	Přetlak [kPa]	Produkce plynu [l]	CH ₄ [%]	CO ₂ [%]	O ₂ [%]	Průtok plynu [l/den]
20.4.2011	5,09	36,9	0,1	0,02	-	-	-	0,02
21.4.2011	5,22	37,5	0,6	2,53	-	-	-	2,51
22.4.2011	5,02	37,4	0,0	4,69	-	-	-	2,16
23.4.2011	5,34	37,2	0,6	8,38	-	-	-	3,69
24.4.2011	-	-	-	-	-	-	-	5,95
25.4.2011	4,74	36,9	0,6	20,27	0	-	-	5,95
26.4.2011	5,02	37,2	0,6	22,18	-	-	-	1,91
27.4.2011	5,01	37,2	0,0	23,56	-	-	-	1,38
28.4.2011	5,01	37,1	-	27,16	-	-	-	3,60
29.4.2011	5,01	37,1	0,5	27,75	0,4			0,59
30.4.2011	5,02	37,2	-	30,06	-	-	-	2,31
1.5.2011	5,01	37,2	-	31,03	-	-	-	0,97
2.5.2011	5,04	37,1	0,0	32,28	0,8	72	0	1,25
3.5.2011	5,01	37,1	0,5	35,58	-	-	-	3,30
4.5.2011	5,01	37,2	0,6	40,09	1	80	0	4,51

Tab.10 . Záznamy z třetího experimentu u fermentoru D

Na rozdíl o fermentoru C, v tomto fermentoru se dařilo držet stanovené pH, avšak celková produkce plynu je zde mírně nižší.



Obr.23. Množství vzniklého plynu v fermentoru C



Obr. 24. Množství vzniklého plynu v fermentoru D

		Složení plynu [%]									
		H ₂		CO ₂		N ₂		O ₂		CH ₄	
Datum	Den	C	D	C	D	C	D	C	D	C	D
22.4.2011	2	7,22	1,27	29,26	10,03	63,19	88,3	0,16	0,18	0	0
25.4.2011	5	1,66	0,64	54,96	44,03	43,28	55,04	0,09	0,09	0	0
29.4.2011	9	1,19	0,39	75,72	70,94	23,05	23,05	0,05	0,05	0	0
3.5.2011	13	3,92	0,79	70,35	70,71	22,95	24,12	0,11	0,07	2,6	4,19

Tab. 11. Záznamy z třetího experimentu vyhodnocené plynovým chromatografem

Rozbor plynu na plynovém chromatografu se u třetího pokusu prováděl čtyřikrát (viz tab. 11). Jak je patrné, naměřené množství vodíku je zanedbatelné, až na první odebraný vzorek z fermentoru C, který vykazoval přítomnost 7,2 % vodíku. Dále je z tabulky patrné, že více vodíku bylo naměřeno ve fermentoru C, kde byla i vyšší produkce plynu. Z toho lze usuzovat, že pro fermentaci mláta bude možná výhodnější udržovat pH na nižších hodnotách, než byl původní předpoklad. V obou fermentorech se pak postupně během experimentu zvyšoval obsah oxidu uhličitého a tomu úměrně klesal obsah dusíku. V závěru pokusu byl ve vzorcích detekován metan.

5.1.4.4 Diskuze výsledků

Jelikož během výše popsaných pokusů byla zaznamenána jen minimální produkce vodíku, lze tyto experimenty, které byly zaměřeny hlavně na produkci vodíku, označit jako neúspěch. Důvodů k těmto výsledkům mohlo být několik.

V první pokusu šlo zejména o problémy s netěsnostmi, lze tedy předpokládat, že vodík, který by se teoreticky uvnitř vytvořil, by skulinou utekl do ovzduší. Tento problém může však

nastat, i pokud není manometrem zachyceno snižování přetlaku. Z miniaturní netěsnosti je totiž vodík schopen uniknout sám, bez například současněho unikání oxidu uhličitého nebo metanu, který má molekuly mnohem větší. Při větší netěsnosti lze také předpokládat kontaminace vnitřní atmosféry kyslíkem, který zabraňuje rozvíjení tmavé fermentace. Lze se také domnívat, že problémy s pH sondou byly již při tomto experimentu a že ve fermentoru bylo vyšší pH (cca 7, viz tab. 5).

Druhý pokus byl znehodnocen nefunkčními pH sondami, pH hraje v tmavé fermentaci velkou roli, pokud je prostředí příliš zásadité, nebo kyselé (častější případ), dochází k odumírání potřebných bakterií k tvorbě vodíku.

V posledním pokusu byly všechny problémy vyřešeny, avšak jako inokulum byl použit fermentát z druhého pokusu. Ačkoliv tento pokus probíhal bez větších technických potíží (výpadek čerpadla NaOH u fermentoru C můžeme brát i pozitivně – probíhal tak pokus při nižším pH), zisky vodíku byly minimální. Důvody mohou být následující:

- Použité inokulum neobsahovalo živou bakteriální kulturu (substrát ve fermentoru byl během druhého pokusu přibližně měsíc bez přídavku čerstvé hmoty).
- Plyn k analýze na plynovém chromatografu je odebírán do skleněných vzorkovnic, které jsou mezi dobou odběru a analýzou volně uloženy v laboratoři. Je možné, že pokud je doba mezi analýzou a odběrem dlouhá, vodík může díky svým malým molekulám ze vzorkovnice vyprchat.
- Stejně jako v předchozím případě existuje teoretická možnost, že vodík uniká přímo z fermentorů, zatímco ostatní plyny jsou díky větším molekulám zadrženy a není tak patrný pokles přetlaku.

Dalším cílem této práce bylo zjistit z naměřených hodnot energetickou bilanci. Respektive, porovnat energii uvolněnou hořením vodíku vytvořeným v těchto pokusech a energii vloženou do ohřevu, udržování teploty a míchání. Se získanými výsledky však nebylo možné vypracovat smysluplný závěr, a proto byly k výpočtům použity hodnoty z diplomové práce [1], kde se ve druhém experimentu naměřilo určité množství vodíku. Dále byla použita data z literární rešerše, při které byla vyhledána práce s co nejpodobnějšími podmínkami – tzn. použití pivovarského mláta, pH 5-6, teplota 35-40°C. Byly zvoleny výsledky experimentu popsáném v [50] s téměř totožnými podmínkami jako v laboratoři VUT.

5.2 Energetická bilance

Druhá část praktické kapitoly se zabývá energetickou bilancí. Z ní jde podle naměřených dat odvodit, zda je výroba vodíku ve fermentační jednotce v laboratoři ekonomická, či nikoliv. Rovnice se prakticky skládá z energie vydané na produkci vodíku a na druhé straně z energie ve vodíku obsažené (stanovené z jeho výhřevnosti). Údaje pro tuto bilanci byly z důvodů výše popsaných převzaty z [1] a [50].

5.2.1 Výpočet spotřeby energie na výrobu vodíku

Teoreticky by pro výrobu vodíku bakteriemi stačila nulová energie, jelikož mikroby nepotřebují přísun energie. Prakticky se však pro udržení určitého prostředí ve fermentační jednotce spotřebovává teplo na ohřev a udržování vsázky na 37 °C a určitou část energie také spotřebovává motor sloužící k promíchávání substrátu. V úvahu připadají další spotřebiče jako počítač a energie spotřebovaná k upravení kalu. Tato práce se však hlavně soustředí na energii spojenou s ohřevem a udržování teploty náplně a energii spotřebovanou v elektrickém motoru.

5.2.1.1 Výpočet spotřeby energie na udržování teploty fermentoru

Pro hladký chod produkce vodíku je zapotřebí udržovat substrát uložený ve fermentoru v mezofilních teplotách, u pokusů v této práci byla zvolena teplota 37°C. Tato hodnota je udržována elektrickým termostatem, který ohřívá vodu v nádrži ze které poté proudí do mezipláště fermentační jednotky, kde ohřívá biomasu. Ze všech částí tohoto ohřívacího procesu se však přirozeně do vzduchu uvolňuje teplo prostupem přes materiály, neboť v laboratoři je teplota 20 °C. Teplotní rozdíl mezi ohřívací vodou a vzduchem v místnosti je tedy 17 °C.

Parametry vody a vzduchu potřebné pro výpočet:

Voda	ρ	c_p	ν	λ	a	Pr	β
Teplota [°C]	[kg/m ³]	[kJ/kg K]	[m ² /s]	[W/m K]	[m ² /s]	[-]	[1/K]
20	1000,520	4,182	1,01E-06	0,597	1,43E+07	7,02	1,80E-04
37	995,420	4,179	7,10E-07	0,623	1,50E+07	4,74	1,80E-04
40	994,520	4,178	6,58E-07	0,628	1,51E+07	4,34	1,80E-04

Tab. 12. Parametry vody potřebné pro výpočet [51]

Z toho ρ je hustota, c_p měrná tepelná kapacita, ν kinematická viskozita, λ tepelný odpor, a součinitel teplotní vodivosti, Pr Prantlovo číslo a β součinitel teplotní roztažnosti. Údaje byly získány ze skript [51] a hodnoty pro teplotu 37°C byly dopočítány lineární interpolací.

Vzduch	ρ	c_p	ν	λ	α	Pr	β
Teplota [K]	[kg/m ³]	[kJ/kg K]	[m ² /s]	[W/m K]	[m ² /s]	[-]	[1/K]
-23	1,413	1,005	9,49E-06	0,022	1316,10	0,722	0,004
20	1,210	1,006	1,48E-05	0,026	2090,01	0,710	0,003
27	1,177	1,006	1,57E-05	0,026	2216,00	0,708	0,003
37	1,142	1,006	1,67E-05	0,027	2369,40	0,706	0,003
77	0,998	1,009	2,08E-05	0,030	2983,00	0,697	0,003

Tab. 13. Parametry vzduchu potřebné pro výpočet [51]

Hodnoty byly získány také ze skript [51] a teploty 20, 27 a 37 °C byly dopočítány lineární interpolací.

Ve skutečnosti však charakteristické hodnoty nemají lineární průběh, avšak pro zjednodušení se použila lineární interpolace. Vztah pro lineární interpolaci:

$$f(x) = f_0 + \frac{f_1 - f_0}{x_1 - x_0}(x - x_0)$$

Zvolení počátečních podmínek

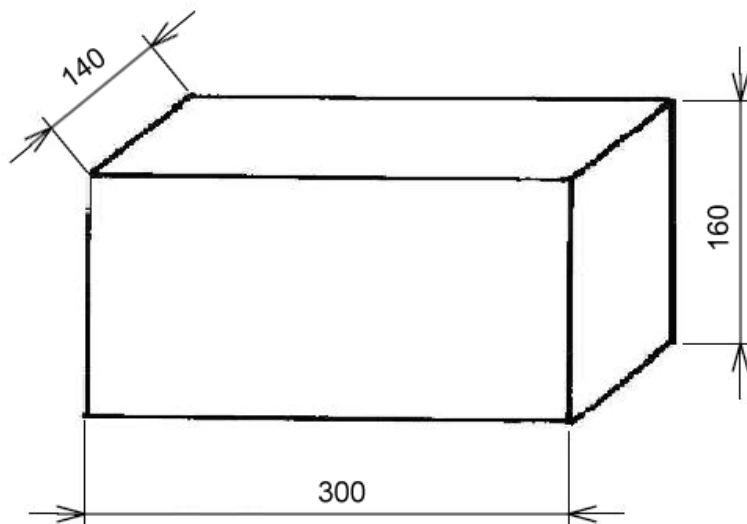
Teplota v místnosti byla naměřena 22,7 °C, avšak tato hodnota je celkem relativní. Je logicky jasné, že teplota v místnosti se pohybuje podle denního času a ročních období. Teplota byla naměřena v půlce dubna v odpoledních hodinách, může být tedy považována za poměrně vysokou, v zimních měsících a v nočních hodinách by byly hodnoty teplot jistě menší, proto se do výpočtů uvažovala standardní pokojová teplota vzduchu 20 °C.

Pro výpočty přestupů tepla jsou také důležité hodnoty teplot přímo na povrchu materiálů. U vnějších ploch bylo celkem jednoduché naměřit teploty standardním dotykovým teploměrem. Horší to však bylo u ploch vnitřních, které zároveň byly v přímém kontaktu s vodou. Pro idealizaci se vzalo v úvahu, že voda má daleko lepší tepelný přestup, a proto se teplota vnitřních ploch uvažovala o 2 °C nižší než u vody. Při výpočtech se experimentálně zjistilo, že pokud by ve skutečnosti byla tato teplota jiná i o několik čísel, konečný výsledek přestupu tepla by to změnilo jen o několik setin Wattů.

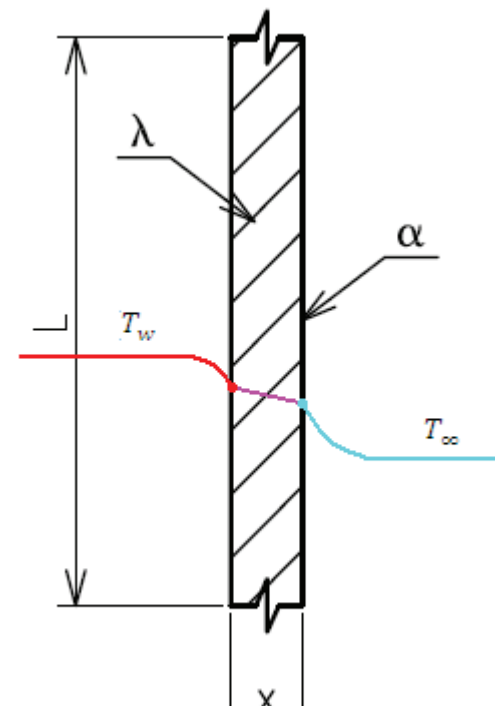
První výpočet se týká **nádržky s vodou** a s termostatem. Tato nádržka je vyrobena z polykarbonátu, je ze všech stran uzavřená a má tvar kvádra, připomíná tedy opticky menší akvárium (viz obr. 25). Pro výpočet tepelných ztrát bylo zapotřebí určit součinitel přestupu tepla α u vzduchu pro 20 °C a vody pro 37 °C (tento součinitel se však obvykle určuje experimentálně). Rovnice pro výpočet α se použily pro prostředí s přirozenou konvekcí – vzduch v okolí fermentoru není nijak výrazně odvětráván, a proto se pohybuje pouze na základě rozdílů hustot u studeného a teplého vzduchu. Pro tyto výpočty se také využila podobnostní kritéria, jako jsou Nusseltovo, Rayleighovo, Grashofovo, Prantlovo číslo a další.



Obr. 25. Nádržka s vodou a termostatem



Obr. 26. Rozměry nádržky



Obr. 27. Přestup tepla stěnou nádržky

Idealizace výpočtu nádržky

Vodní zásobník s termostatem je ve skutečnosti podepírán a přikryt ocelovým plechem, dále je z vrchu na krytu přimontováno těleso termostatu. Nádržka také není zcela zaplněna vodou, hladina končí přibližně 1 cm pod horním krytem, prakticky tak únik tepla bude o něco menší, než kdyby byla nádržka zaplněná vodou úplně. Pro zjednodušení výpočtů bylo přistoupeno k těmto idealizacím:

- Nádržka je zcela zaplněna vodou
- Nádržka má všechny stěny z polykarbonátu
- Neuvažuje se těleso termostatu nad krytem

Výpočet součinitele přestupu tepla pro vertikální stěnu nádržky.

Nejdříve bylo zapotřebí zjistit, zda jde na povrchu o laminární či turbulentní proudění. Kritériem pro určení je hodnota kritického lokálního Rayleighova čísla.[51] O laminární režim se jedná pouze když $Ra_x < 10^9$. Teplota přímo na povrchu stěny byla naměřena 29,2 °C.

Výpočet vnější části nádržky:

$$Ra_4 = Gr_4 Pr_4 = \frac{g\beta_4(T_4 - T_{out})x_1^3}{\nu_4^2} Pr_4 = \frac{9,89 \cdot 0,003 \cdot (29,2 - 20) \cdot 0,16^3}{(1,54 \cdot 10^{-5})^2} \cdot 0,71 = 3,76 \cdot 10^6$$

Výpočet pro vnitřní část nádržky:

$$Ra_5 = \frac{g\beta_5(T_{in} - T_5)x_1^3}{\nu_5^2} Pr_5 = \frac{9,89 \cdot 1,80 \cdot 10^{-4} \cdot (37 - 35) \cdot 0,16^3}{(7,1 \cdot 10^{-7})^2} \cdot 4,74 = 1,37 \cdot 10^8$$

Kde g značí gravitační zrychlení Země, T_w teplotu na povrchu polykarbonátu, T_∞ teplotu vzduchu okolí. Vlastnosti vzduchu jako kinematická viskozita a součinitel tepelné vodivosti byly vztaženy na teplotu mezi 29,2 °C a 20 °C. Charakteristický rozměr x je brána výška povrchu, na němž dochází k pohybu tekutiny.[51] Jak výsledek logicky napovídá, není možné se v daných hodnotách nacházet v turbulentním režimu. Každý z těchto výsledků u vodní nádržky a příváděcích hadic měl daleko k vytvoření turbulentního proudění, proto se **u všech výpočtů přešlo k rovnicím pro laminární režim.**

Pro další výpočet bylo zapotřebí zjistit Grashofovo podobnostní kritérium Gr_L (typické kritérium pro přirozenou konvekci).

Grashofovo číslo pro vnější vertikální plochy:

$$Gr_4 = \frac{g\beta_4(T_4 - T_{out})L_1^3}{\nu_4^2} = \frac{9,89 \cdot 0,003 \cdot (29,2 - 20) \cdot 0,16^3}{(1,54 \cdot 10^{-5})^2} = 5,25 \cdot 10^6$$

Grashofovo číslo pro vnitřní vertikální plochy:

$$Gr_5 = \frac{g\beta_5(T_{in} - T_5)L_1^3}{\nu_5^2} = \frac{9,89 \cdot 1,80 \cdot 10^{-4} \cdot (37 - 35) \cdot 0,16^3}{(7,1 \cdot 10^{-7})^2} = 2,89 \cdot 10^7$$

Pro výpočet střední hodnoty součinitele přestupu tepla $\bar{\alpha}$ pro vzduch a vodu obklopující vertikální stěnu nádržky byl použit vztah pro Nusseltovo číslo. Výpočet pro vnější vertikální plochy nádržky:

$$\begin{aligned} \overline{Nu}_4 &= \frac{\bar{\alpha}_4 L_1}{\lambda_1} = 0,68 Pr_4^{\frac{1}{2}} \frac{Gr_4^{\frac{1}{4}}}{(0,952 + Pr_4)^{\frac{1}{4}}} \rightarrow \bar{\alpha}_{out} = 0,68 Pr_4^{\frac{1}{2}} \frac{Gr_4^{\frac{1}{4}}}{(0,952 + Pr_4)^{\frac{1}{4}}} \frac{\lambda_1}{L_1} = \\ &= 0,68 \cdot 0,71^{1/2} \cdot \frac{(5,25 \cdot 10^6)^{\frac{1}{4}}}{(0,952 + 0,71)^{\frac{1}{4}}} \cdot \frac{0,03}{0,16} = 4,47 \text{ W/m}^2\text{K} \end{aligned}$$

Analogicky byl vypočten součinitel přestupu tepla pro vodu s 37 °C uvnitř nádržky:

$$\begin{aligned}\overline{\alpha}_5 &= 0,68 Pr_5^{\frac{1}{2}} \frac{Gr_5^{\frac{1}{4}}}{(0,952 + Pr_5)^{\frac{1}{4}} L_1} \frac{\lambda_1}{L_1} = 0,68 \cdot 4,74^{1/2} \cdot \frac{(2,89 \cdot 10^7)^{\frac{1}{4}}}{(0,952 + 4,74)^{\frac{1}{4}}} \cdot \frac{0,623}{0,16} = \\ &= 273,86 \text{ W/m}^2\text{K}\end{aligned}$$

Nyní byly připraveny všechny potřebné hodnoty pro samotný výpočet tepelných ztrát u vertikální stěny vodní nádržky. Tepelné ztráty či tepelný tok byl vypočten ze vztahu se sérií odporů, R_x značí odpor vzduchu při přirozené konvekci, R_y odpor polykarbonátu a R_z odpor vody při přirozené konvekci.

Výpočet tepelného toku u širší vertikální strany kvádru [51]:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_s &= \frac{T_{in} - T_{out}}{R_x + R_y + R_z} = \frac{T_{in} - T_{out}}{\frac{1}{\overline{\alpha}_4 S_s} + \frac{\Delta x_1}{\lambda_1 S_s} + \frac{1}{\overline{\alpha}_5 S_s}} = \frac{37 - 20}{\frac{1}{4,47 \cdot 0,048} + \frac{0,005}{0,2 \cdot 0,048} + \frac{1}{273,86 \cdot 0,048}} \\ &= 3,24 \text{ W}\end{aligned}$$

Vypočtená hodnota odpovídá tepelnému toku jedné širší strany polykarbonátové nádržky.

Výpočet tepelného toku u menší vertikální strany hranolu:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_M &= \frac{T_{in} - T_{out}}{R_x + R_y + R_z} = \frac{T_{in} - T_{out}}{\frac{1}{\overline{\alpha}_5 S_M} + \frac{\Delta x_1}{\lambda_1 S_M} + \frac{1}{\overline{\alpha}_5 S_M}} = \\ &= \frac{37 - 20}{\frac{1}{4,47 \cdot 0,0224} + \frac{0,005}{0,2 \cdot 0,0224} + \frac{1}{273,85 \cdot 0,0224}} = 1,51 \text{ W}\end{aligned}$$

Kde Δx_1 znázorňuje tloušťku stěny, $\lambda_1 = 0,2 \text{ W/m K}$ je tepelný odpor polykarbonátu a T_{in} značí vnitřní teplotu. Pro celkovou vertikální tepelnou ztrátu se tyto hodnoty musí vynásobit 2x. Výsledná hodnota tepelné ztráty vertikálních ploch vodní nádržky je tedy:

$$\dot{Q}_v = \dot{Q}_s + \dot{Q}_s + \dot{Q}_M + \dot{Q}_M = 3,24 + 3,24 + 1,51 + 1,51 = 9,5 \text{ W}$$

Výpočet horizontálních ploch nádržky.

Dalším krokem pro celkový výpočet tepelných ztrát je výpočet horizontálních ploch, respektive víka a dna polykarbonátové nádržky. Opět je potřeba nejdříve zjistit Rayleighovo číslo

Pro vnější horizontální plochy:

$$Ra_6 = \frac{g\beta_6(T_6 - T_{out})L_{1,h}^3}{\nu_6^2} = \frac{9,89 \cdot 0,003 \cdot (29,2 - 20) \cdot 0,0477^3}{(1,54 \cdot 10^{-5})^2} = 9,89 \cdot 10^4$$

Hodnota pro vnitřní plochy:

$$Ra_7 = \frac{g\beta_6(T_{in} - T_7)L_{1,h}^3}{\nu_7^2} = \frac{9,89 \cdot 1,80 \cdot 10^{-4} \cdot (37 - 35) \cdot 0,0477^3}{(7,1 \cdot 10^{-7})^2} = 3,64 \cdot 10^6$$

Charakteristický rozměr $L_{1,h} = \frac{s}{o} = 0,0477 \text{ m}$ uvádí poměr plochy desky k jejímu obvodu. Z následujícího vzorce (pro který platí podmínka platnosti $10^4 < Ra_L < 10^7$) pro horní povrch teplé desky a dolní povrch studené desky poté se vypočítá Nusseltovo číslo [51]:

$$Nu_9 = 0,54 \cdot Ra_L^{\frac{1}{4}} = 0,54 \cdot (1,4 \cdot 10^5)^{\frac{1}{4}} = 9,58$$

Tato hodnota odpovídá studenějšímu vzduchu omílajícímu ze shora teplejší horizontální povrch a nebo teplejšímu vzduchu omílajícímu studenější plochu ze zdola. Analogicky byly poté vypočteny další hodnoty pro teplotu. Následující vzorec znázorňuje horní povrch studené a spodní povrch teplé desky:

$$Nu_{11} = 0,27 \cdot Ra_L^{\frac{1}{4}} = 0,27 \cdot (9,89 \cdot 10^4)^{\frac{1}{4}} = 4,79$$

Pro vnitřní plochy platí:

$$Nu_8 = 0,54 \cdot Ra_L^{\frac{1}{4}} = 0,54 \cdot (3,64 \cdot 10^6)^{\frac{1}{4}} = 23,59$$

$$Nu_{10} = 0,27 \cdot Ra_L^{\frac{1}{4}} = 0,27 \cdot (4,75 \cdot 10^6)^{\frac{1}{4}} = 11,79$$

Součinitel přestupu tepla se vypočte ze vztahu:

Pro víko:

$$Nu_9 = \frac{\alpha_9 \cdot L_{1,h}}{\lambda_9} \rightarrow \alpha_9 = Nu_9 \frac{\lambda_9}{L_{1,h}} = 10,24 \cdot \frac{0,03}{0,0477} = 2,98 \text{ W/m}^2\text{K}$$

$$\alpha_8 = Nu_8 \frac{\lambda_8}{L_{1,h}} = 25,21 \cdot \frac{0,623}{0,0477} = 154,02 \text{ W/m}^2\text{K}$$

Pro dno:

$$\alpha_{11} = Nu_{11} \frac{\lambda_{11}}{L_{1,h}} = 12,61 \cdot \frac{0,03}{0,0477} = 5,95 \text{ W/m}^2\text{K}$$

$$\alpha_{10} = Nu_{10} \frac{\lambda_{10}}{L_{1,h}} = 5,11 \cdot \frac{0,623}{0,0477} = 308,04 \text{ W/m}^2\text{K}$$

Tepelný tok se následně vypočetl z obdobné rovnice, jaká se použila při výpočtu tepelného toku u vertikální stěny.

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{1,vík} &= \frac{T_{in} - T_{out}}{R_x + R_y + R_z} = \frac{T_{in} - T_{out}}{\frac{1}{\alpha_9 S_h} + \frac{\Delta x_1}{\lambda_1 S_h} + \frac{1}{\alpha_8 S_h}} = \\ &= \frac{T_{in} - T_{out}}{\frac{1}{37 - 20}} = \frac{1}{\frac{1}{2,98 \cdot 0,042} + \frac{0,005}{0,2 \cdot 0,042} + \frac{1}{154,02 \cdot 0,042}} = 3,64 \text{ W} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{1,dno} &= \frac{T_{in} - T_{out}}{R_x + R_y + R_z} = \frac{T_{in} - T_{out}}{\frac{1}{\alpha_{11} S_{dno}} + \frac{\Delta x_1}{\lambda_1 S_h} + \frac{1}{\alpha_{10} S_{dno}}} = \\ &= \frac{T_{in} - T_{out}}{\frac{1}{5,95 \cdot 0,042} + \frac{0,005}{0,2 \cdot 0,042} + \frac{1}{308,04 \cdot 0,042}} = 1,94 \text{ W} \end{aligned}$$

Celkový tepelný tok horizontálními povrchy vodní nádržky je:

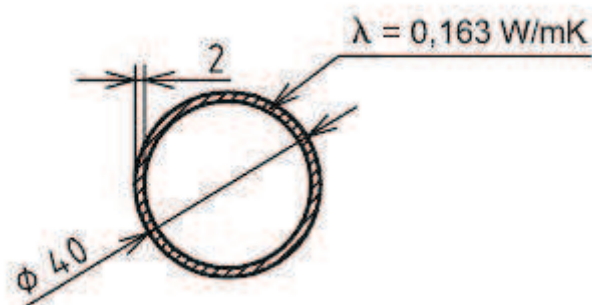
$$\dot{Q}_h = \dot{Q}_{1,dno} + \dot{Q}_{1,vík} = 3,64 + 1,94 = 5,58 \text{ W}$$

Celkový tepelný tok nádržkou:

$$\dot{Q}_1 = \dot{Q}_h + \dot{Q}_v = 5,58 + 9,5 = 15,08 \text{ W}$$

Výpočet tepelných ztrát přívodních hadic ohřívací vody.

Vodní hadice jsou zhotoveny z pryže a přivádí ohřívanou vodu z vodní nádržky do mezikruží u fermentační jednotky, kde je následně ohříván substrát. Hadice cestou z nádrže do fermentační jednotky nejsou v horizontálním a vertikálním směru, ale jsou více či méně zkroucené, avšak pro zjednodušení se použil vztah pro horizontální válec o vnějším průměru $d_2 = 0,04 \text{ m}$. Tloušťka pryže odpovídá $0,002 \text{ m}$. Teplota na povrchu byla naměřena $27,7^\circ\text{C}$.



Obr. 28. Průřez hadicí

Zjednodušení výpočtů:

- Hadice se uvažuje jako válec v horizontálním směru
- Přestup tepla vody se zde zanedbává

Nejdříve je opět potřebný výpočet Rayleighova čísla:

$$Ra_{12} = \frac{g\beta_{12}(T_{12} - T_{out})D_2^3}{\nu_{12}^2} \quad Pr_{12} = \frac{9,89 \cdot 0,003 \cdot (27,7 - 20) \cdot 0,04^3}{(1,48 \cdot 10^{-5})^2} \cdot 0,71 = 5,38 \cdot 10^4$$

Churchillův návrh na univerzální vztah pro velký rozsah Rayleighova čísla $10^{-4} < Ra_D < 10^{12}$ [51]:

$$Nu_{12} = \left(0,60 + \frac{0,387 \cdot Ra_{12}^{\frac{1}{6}}}{\left[1 + \left(\frac{0,559}{Pr_{12}} \right)^{\frac{9}{16}} \right]^{\frac{8}{27}}} \right)^2 = \left(0,60 + \frac{0,387 \cdot (5,38 \cdot 10^4)^{\frac{1}{6}}}{\left[1 + \left(\frac{0,559}{0,71} \right)^{\frac{9}{16}} \right]^{\frac{8}{27}}} \right)^2 = 6,62$$

Výpočet součinitele přestupu tepla:

$$\alpha_{12} = Nu_{12} \frac{\lambda_{12}}{D_2} = 6,62 \cdot \frac{0,026}{0,04} = 4,25 \text{ W/m}^2\text{K}$$

Výpočet tepelných ztát na hadicích:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_2 &= \frac{T_{in} - T_{out}}{R} = \frac{T_{in} - T_{out}}{\frac{1}{2\pi \cdot L} \left(\frac{1}{\lambda_2} \cdot \ln \frac{r_{out}}{r_{in}} + \frac{1}{\alpha_{12} \cdot r_{out}} \right)} = \\ &= \frac{37 - 20}{\frac{1}{2\pi \cdot 1,1} \left(\frac{1}{0,163} \cdot \ln \frac{0,02}{0,018} + \frac{1}{4,25 \cdot 0,02} \right)} = 9,47 \text{ W} \end{aligned}$$

Jelikož jsou tyto hadice u fermentační jednotky dvě (jedna jako přívod teplé vody a druhá jako odvod ochlazené) musí se tato hodnota navíc vynásobit dvěma:

$$\dot{Q}_{2'} = \dot{Q}_2 + \dot{Q}_2 = 18,94 \text{ W}$$

Výpočet tepelných ztrát samotné fermentační jednotky.*Obr. 29. Plášť fermentační jednotky*

Fermentační jednotka má vzhled podobný válci a je vyrobená z nerezové oceli 1.4301, strany tohoto válce jsou pokryty izolací „Staflex S“ o tloušťce 30 mm. Víko a dno jsou také z nerezové oceli, ovšem bez izolace.

Idealizace výpočtů:

- Vnitřní válec se zanedbává a uvažuje se pouze vnější, neboť je ve vnitřním mezikruží biomasa, u které je obtížné zjistit součinitel přestupu tepla.
- Zanedbává se těleso motoru na víku.

Pro výpočet vysokého vertikálního válce lze použít vztah pro vertikální stěnu o výšce L použitý ve vztahu. Ovšem tloušťka mezní vrstvy musí být mnohem menší než průměr válce. V praxi se používá podmínka $\frac{d}{L} \geq \frac{35}{Gr_L^{\frac{1}{4}}}$ [51]. Teplota obalu fermentoru byla naměřena 25,8 °C.

Výpočet Grashofova čísla pro vnější obal fermentoru:

$$Gr_{13} = \frac{g\beta_{13}(T_{13} - T_{out})L_3^3}{\nu_{13}^2} = \frac{9,89 \cdot 0,003 \cdot (25,8 - 20) \cdot 0,432^3}{(1,51 \cdot 10^{-5})^2} = 7,14 \cdot 10^8$$

Výpočet Grashofova čísla pro vnitřní obal fermentoru:

$$Gr_{14} = \frac{g\beta_{14}(T_{in} - T_{14})L_3^3}{\nu_{14}^2} = \frac{9,89 \cdot 1,80 \cdot 10^{-4} \cdot (37 - 35) \cdot 0,432^3}{(7,1 \cdot 10^{-7})^2} = 5,69 \cdot 10^8$$

Výpočet podmínky:

$$\frac{d_3}{L_3} \geq \frac{35}{Gr_{14}^{\frac{1}{4}}}$$

$$\frac{0,376}{0,432} \geq \frac{35}{(5,95 \cdot 10^7)^{\frac{1}{4}}}$$

$$0,87 \geq 0,4$$

Podmínka pro použití rovnice pro vertikální stěnu tak byla splněna jak pro vzduch tak pro vodu. Bylo také vypočteno Rayleighovo číslo, kvůli zjištění zda jde na povrchu fermentoru o laminární či turbulentní režim. U vnějších ploch byl opět zjištěn laminární režim, ale u vody uvnitř fermentoru nastal menší problém:

$$Ra_{13} = \frac{g\beta_{13}(T_{13} - T_{out})L_3^3}{\nu_{13}^2} Pr_{13} = \frac{9,89 \cdot 0,003 \cdot (25,8 - 20) \cdot 0,432^3}{1,51^{-5}} \cdot 0,71 = 4,82 \cdot 10^7$$

$$Ra_{14} = \frac{g\beta(T_{in} - T_{14})L_3^3}{\nu_{14}^2} Pr_{14} = \frac{9,89 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} (37 - 35) \cdot 0,432^3}{0,62^2} \cdot 4,8 = 2,7 \cdot 10^9$$

$Ra_{14} > 10^9 \rightarrow$ může nastat turbulentní proudění. V turbulentním režimu na vertikální stěně je lokální součinitel přestupu tepla téměř konstantní a pro jeho střední hodnotu je doporučován jednoduchý vztah [51]:

$$\begin{aligned} \overline{Nu}_{14} &= 0,13(Gr_{14} Pr_{14})^{\frac{1}{3}} \rightarrow \alpha_{14} = 0,13(Gr_{14} Pr_{14})^{\frac{1}{3}} \frac{\lambda_{14}}{L_3} = \\ &= 0,13 \cdot (5,69 \cdot 10^8 \cdot 4,8)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{0,62}{0,432} = 213,64 \text{ W/m}^2\text{K} \end{aligned}$$

Výpočet součinitele přestupu tepla pro vzduch:

$$\begin{aligned} \overline{Nu}_{13} &= \frac{\overline{\alpha}_{13} L_3}{\lambda_{13}} = 0,68 Pr_{13}^{\frac{1}{2}} \frac{Gr_{13}^{\frac{1}{4}}}{(0,952 + Pr_{13}^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{4}}} \rightarrow \overline{\alpha}_{13} = 0,68 Pr_{13}^{\frac{1}{2}} \frac{Gr_{13}^{\frac{1}{4}}}{(0,952 + Pr_{13}^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{4}}} \frac{\lambda_{13}}{L_3} = \\ &= 0,68 \cdot 0,71^{1/2} \cdot \frac{(4,82 \cdot 10^7)^{\frac{1}{4}}}{(0,952 + 0,71)^{\frac{1}{4}}} \cdot \frac{0,026}{0,432} = 2,635 \text{ W/m}^2\text{K} \end{aligned}$$

Tepelný odpor u oceli je $\lambda_{ocel} = 15 \text{ W/mK}$ a u izolace $\lambda_{iz} = 0,04 \text{ W/mK}$. Nyní je vše připraveno pro výpočet tepelných ztrát pro stěnu válce fermentoru:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{18} &= \frac{T_{in} - T_{out}}{R} = \frac{T_{in} - T_{out}}{\frac{1}{2\pi \cdot L} \left(\frac{1}{\lambda_{iz}} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{1}{\lambda_{ocel}} \cdot \ln \frac{r_1}{r_0} + \frac{1}{\alpha_1 \cdot r_0} + \frac{1}{\alpha \cdot r_2} \right)} = \\ &= \frac{1}{2\pi \cdot 0,432} \left(\frac{1}{0,04} \cdot \ln \frac{0,218}{0,188} + \frac{1}{15} \cdot \ln \frac{0,188}{0,184} + \frac{1}{213,64 \cdot 0,184} + \frac{1}{2,635 \cdot 0,218} \right) = 8,44 \text{ W} \end{aligned}$$

Výpočet víka a dna fermentační jednotky.

Kruhové víko a dno jsou také z nerezové oceli 1.4301 (obr. 30 a 31). Pro výpočet tepelných toků těmito povrchy se použije podobná rovnice, jako pro výpočet tepelných ztrát u vodní nádržky. Součinitel přestupu tepla uvnitř fermentoru nad dnem se kvůli zjednodušení zanedbává, jelikož tato hodnota není známá pro směs vody a pivovarského mláta. Také se uvažuje, že fermentor není zcela úplně zaplněn substrátem, proto víko ze zdola a ze shora obtéká plyn.



Obr. 30. Víko fermentační jednotky



Obr. 31. Dno a výpust fermentační jednotky

Výpočet charakteristického čísla L:

$$L_{3,vík} = \frac{S}{P} = \frac{\pi \cdot \frac{D_{3,vík}^2}{4}}{\pi \cdot D_{3,vík}^2} = \frac{1}{4} \cdot D_{3,vík} = \frac{1}{4} \cdot 0,297 = 0,094 \text{ m}$$

Výpočet Rayleighova čísla pro vnější plochy víka:

$$Ra_{15} = \frac{g\beta_{15}(T_{15} - T_{out})L_{3,vík}^3}{\nu_{15}^2} = \frac{9,89 \cdot 0,003 \cdot (32,5 - 20) \cdot 0,094^3}{(1,54 \cdot 10^{-5})^2} = 1,13 \cdot 10^6$$

Výpočet Rayleighova čísla pro vnitřní plochy víka:

$$Ra_{16} = \frac{g\beta_{16}(T_{in} - T_{16})L_{3,vík}^3}{\nu_{16}^2} = \frac{9,89 \cdot 0,003 \cdot (37 - 34) \cdot 0,094^3}{(1,67 \cdot 10^{-5})^2} = 2,01 \cdot 10^5$$

Výpočet součinitele tepelného přestupu pro dno fermentoru (zde se použije hodnota Ra pro vnější plochu víka):

$$\begin{aligned} Nu_{17} = 0,27 Ra_{15}^{\frac{1}{4}} &= \frac{\alpha_{17} L_{3,vík}}{\lambda_{17}} \rightarrow \alpha_{17} = 0,27 Ra_{15}^{\frac{1}{4}} \frac{\lambda_{17}}{L_{3,vík}} = \\ &= 0,27 \cdot (1,13 \cdot 10^6)^{\frac{1}{4}} \cdot \frac{0,026}{0,094} = 2,41 \text{ W/m}^2\text{K} \end{aligned}$$

Tepelné ztráty dnem fermentoru:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{3,dno} &= \frac{T_{in} - T_{out}}{R_{out} + R_{dno}} = \frac{T_{in} - T_{out}}{\frac{\Delta x_{3,dno}}{\lambda_{ocel} S_{3,dno}} + \frac{1}{\alpha_{17} S_{3,dno}}} = \frac{37 - 20}{\frac{0,008}{15 \cdot \frac{\pi \cdot 0,376^2}{4}} + \frac{1}{2,41 \cdot \frac{\pi \cdot 0,376^2}{4}}} = \\ &= 4,54 \text{ W} \end{aligned}$$

Výpočet součinitele tepelného přestupu pro vnější plochu víka:

$$\alpha_{15} = 0,54 Ra_{15}^{\frac{1}{4}} \frac{\lambda_{15}}{L_{3,vík}} = 0,54 \cdot (1,13 \cdot 10^6)^{\frac{1}{4}} \cdot \frac{0,03}{0,094} = 4,81 \text{ W/m}^2\text{K}$$

Výpočet součinitele tepelného přestupu pro vnitřní plochu víka:

$$\alpha_{16} = 0,54 Ra_{16}^{\frac{1}{4}} \frac{\lambda_{15}}{L_{3,vík}} = 0,54 \cdot (2,01 \cdot 10^5)^{\frac{1}{4}} \cdot \frac{0,03}{0,094} = 3,29 \text{ W/m}^2\text{K}$$

Tepelné ztráty víkem fermentoru:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{3,vík} &= \frac{T_{in} - T_{out}}{R_{in} + R_{vík} + R_{out}} = \frac{T_{in} - T_{out}}{\frac{1}{\alpha_{15} \cdot S_{vík}} + \frac{\Delta x_{3,vík}}{\lambda_{ocel} S_{vík}} + \frac{1}{\alpha_{16} S_{vík}}} = \\ &= \frac{37 - 20}{\frac{1}{3,29 \cdot \frac{\pi \cdot 0,376^2}{4}} + \frac{0,005}{15 \cdot \frac{\pi \cdot 0,376^2}{4}} + \frac{1}{4,81 \cdot \frac{\pi \cdot 0,376^2}{4}}} = 3,68 \text{ W} \end{aligned}$$

Celkový tepelný tok fermentační jednotkou:

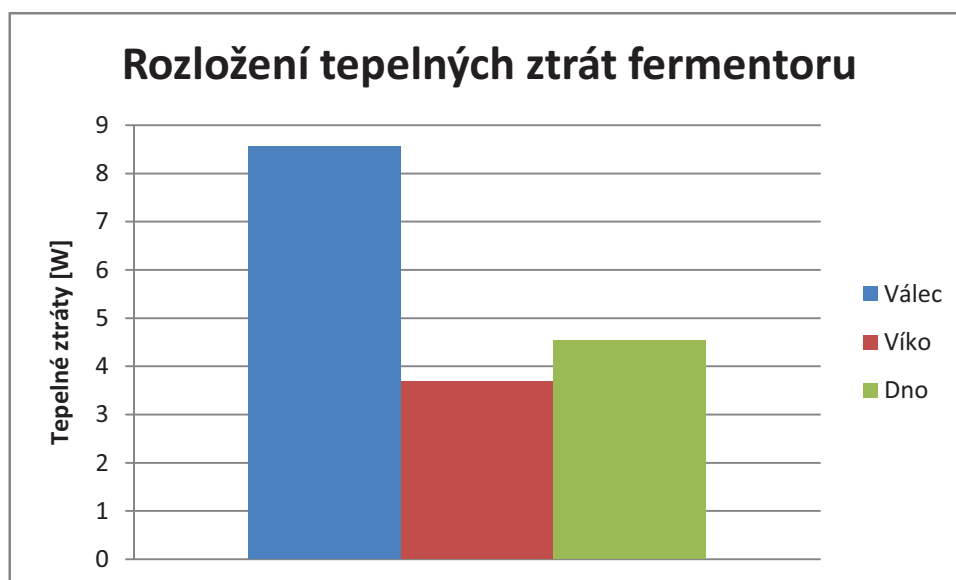
$$\dot{Q}_3 = \dot{Q}_{18} + \dot{Q}_{3,vík} + \dot{Q}_{3,dno} = 8,44 + 3,68 + 4,54 = 16,79 \text{ W}$$

Celkový tepelný tok celou soustavou:

$$\dot{Q}_{tot} = \dot{Q}_3 + \dot{Q}_2 + \dot{Q}_1 = 16,79 + 18,94 + 15,08 = 50,8 \text{ W}$$

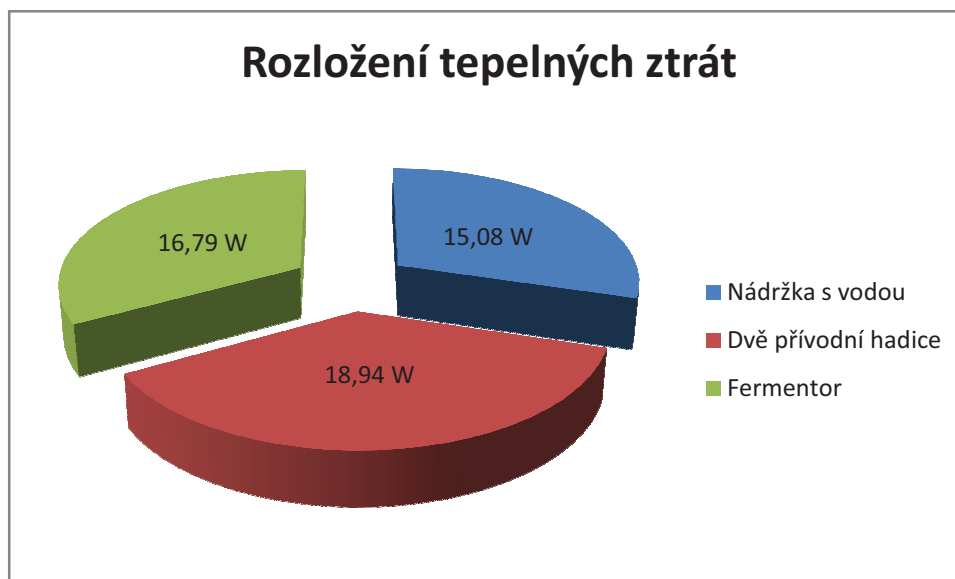
5.2.1.2 Shrnutí tepelných ztrát

Z výsledků jsou patrné celkem velké tepelné ztráty. Tyto ztráty lze různými způsoby minimalizovat. Jako nejčastější opatření se používá izolace s malým tepelným prostupem. Izolace byla použita jako obal válce fermentoru. Jak je ovšem vidět na ob. 36, je v porovnání s víkem i dnem ztráta tepla i přes izolaci 2x větší. Prostup tepla víkem je mírně nižší než u dna, je to dáno tím, že uvnitř není fermentor zcela zaplněn substrátem a tudíž je horní víko zespoda v kontaktu s plynem, který má malý přestup tepla.



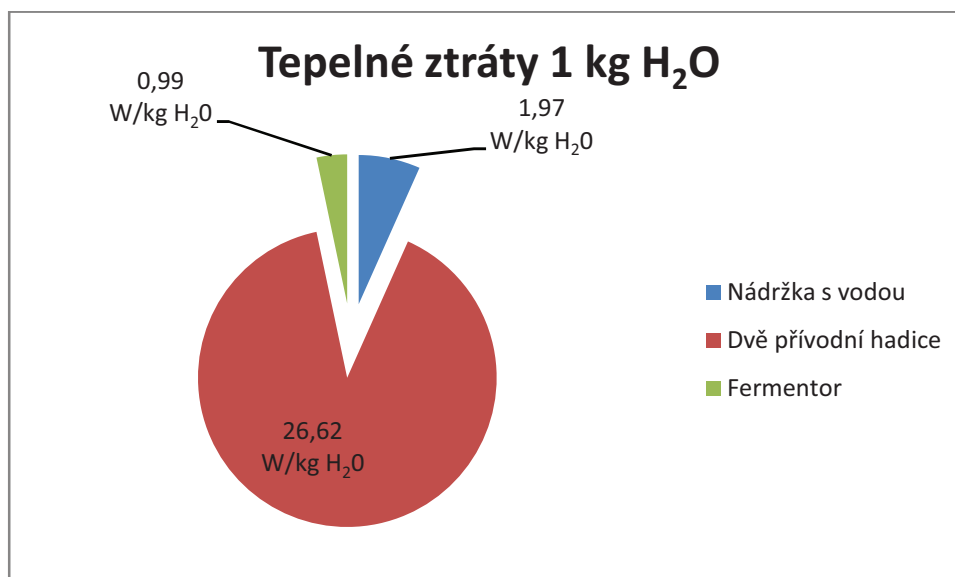
Obr 32. Graf znázorňující rozložení tepelného toku v fermentoru

Ovšem největší ztráty jsou podle obr. 32 na přívodních hadicích. Tento výsledek mírně snižuje fakt, že jsou příváděcí hadice dvě. Bylo by ovšem vhodné popřemýšlet o aplikování izolace i na tyto hadice.



Obr 33. Graf rozložení tepelného toku v celé fermentační jednotce

Nádržka s vodou se jeví jako nejlepší z pohledu tepelných ztrát. Hodnota prostupu tepla u této části fermentační jednotky by měla být ve skutečnosti ještě menší, neboť se při výpočtu použila idealizace. Nádržka se považovala jako plná, ve skutečnosti zcela plná není a tak se horní víko nedotýká vody, čímž by měly být tepelné ztráty ještě nižší. Obr. 33 však přímo neodpovídá skutečnosti, neboť v každém členu fermentační jednotky je různé množství vody. Pokud by se vzaly v potaz tepelné ztráty vztažené na jeden 1 kg vody, dopadly by nejhůře hadice (obr. 34.).



Obr 34. Znázornění tepelných ztrát vztažených na 1 kg vody

5.2.1.3 Výpočet spotřeby energie na elektrickém motoru

Tato kapitola pojednává o spotřebě energie na elektrickém asynchronním motoru, který kontinuálně promíchává substrát uvnitř fermentoru. Příkon motoru lze zjistit buďto z rovnice, která obsahuje napětí a proud, a nebo z momentu a otáček. Bohužel nebylo možné s laboratorními měřiči změřit moment na hřídeli, a proto výpočet obsahuje napětí a proud. Motor je třífázový, a proto se pro výpočet vzala hodnota napětí $U = 3 \times 400$ V. Proud

protékající jednou fází se naměřil ampérmetrem $I = 0,12 \text{ mA}$. Běží-li motor bez zatížení, je fázový posun ϕ největší. S rostoucím zatížením se zvětšuje činná složka odebíraného proudu a tím fázový posun ϕ klesá. Hodnota $\cos \phi$ proto stoupá. Jelikož motor jede celkem na nízké otáčky a substrát je z převážné části voda, byla uvažována hodnota $\cos \phi = 0,77$. Vztah pro výkon motoru [52]:

$$P_{mot} = \sqrt{3} U I \cos \varphi = \sqrt{3} \cdot 400 \cdot 0,00012 \cdot 0,77 = 0,064 \text{ W}$$

Po porovnání tohoto výsledku s tepelnými ztrátami a při vzetí v úvahu, že motor běží pouze každých 10 minut se po konzultaci rozhodlo, že se **energie spotřebovaná motorem zanedbá**.

5.2.1.4 Výpočet spotřeby energie na ohřev vody ve fermentační jednotce a substrát

Tato spotřeba energie je jednorázová, jelikož termostat ohřeje vodu z 20°C na 37°C a substrát uvnitř fermentoru ze 4°C na také 37°C . Biomasa má 4°C , jelikož byla vytažena přímo z chladničky, kde se ponechává kvůli delší životnosti.

Nejdříve bylo zapotřebí vypočítat, kolik celkem vody je obsaženo ve fermentační jednotce. Měrnou tepelnou kapacitu u pivovarského mláta nebylo možné zjistit, a proto se pro zjednodušení bere pouze voda obsažená v pivovarském mlátu (množství sušiny v celém obsahu fermentoru je z hlediska ohřevu zanedbatelné).

Hmotnost vody v nádrže:

$$m_{1,H_2O} = \rho_{H_2O} \cdot V_1 = 998,2 \cdot 0,3 \cdot 0,16 \cdot 0,16 = 7,67 \text{ kg}$$

Hmotnost vody v hadicích:

$$m_{2,H_2O} = \rho_{H_2O} \cdot V_2 \cdot 2 = 998,2 \cdot \frac{\pi \cdot 0,036^2}{4} \cdot 1,1 = 0,71 \text{ kg}$$

Sušina v substrátu činí 17,969 %, proto tedy vlhkost bude 82,031 %. Zároveň se fermentor neuvažuje jako úplně plný.

Hmotnost vody (respektive substrátu) byla měřena při každém započatí experimentu, pokud by jsme uvažovali pokus číslo 3. byla hmotnost: $m_{19,H_2O} = 15 \text{ kg}$

Hmotnost vody v mezikruží:

$$\begin{aligned} m_{20,H_2O} &= \rho_{voda} \cdot V_{fermentor} = 998,2 \cdot \left(\frac{\pi \cdot 0,376^2}{4} \cdot 0,432 - \frac{\pi \cdot 0,297^2}{4} \cdot 0,432 \right) = \\ &= 18 \text{ kg} \end{aligned}$$

Výpočet tepla potřebného k ohřátí vody z 20°C na 37°C :

$$\begin{aligned} Q_{1,2,19,ohrev} &= m_{voda} \cdot c_{p_{voda}} \cdot (T_1 - T_2) = (18 + 0,71 + 7,67) \cdot 4181,8 \cdot (37 - 20) = \\ &= 1875,7 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Výpočet tepla potřebného k ohřátí substrátu z 4°C na 37°C:

$$Q_{19,ohřev} = m_{19,H_2O} \cdot c_{p_voda} \cdot (T_1 - T_2) = 15 \cdot 4181,8 \cdot (37 - 4) = 2067 \text{ kJ}$$

Celkem:

$$Q_{ohřev} = Q_{1,2,20,ohřev} + Q_{19,ohřev} = 3942,7 \text{ kJ}$$

Tato hodnota je však pouze orientační, je totiž uvažován pouze ohřev první náplně a to z teploty 4 °C, přitom ale vstupní náplň tvoří 5 kg mláta a 10 kg vody, která je odebrána z vodovodu. Ohřev dalších denních přísadků substrátu se zanedbává.

5.2.2 Výpočet energie vyrobené ve fermentační jednotce

Tato část práce se zabývá energetickou bilancí vodíku vyprodukovaného ve fermentační jednotce a uvolnění energie z jeho přímého hoření.

5.2.2.1 Výpočet výtěžnosti vodíku z pokusů uvedených v [50]

Tento výpočet navazuje na údaje naměřené z produkce vodíku z pivovarského mláta v práci [50]. Údaje byly naměřeny v roce 2009 v Číně. Obrazně řečeno byly hodnoty vyprodukovaného vodíku aplikovány na školní fermentor VUT a z něho vypočtena výtěžnost.

Výhřevnost vodíku je největší ze všech známých paliv na světě: $Q_{H_2}^r = 10789 \text{ kJ/m}^3$ respektive $Q_{H_2}^r = 119550 \text{ kJ/kg}$. V práci [50] bylo zmíněno, že z $m_{50,suš} = 1,2 \text{ g}$ sušiny pivovarského mláta byl produkován vodík $\dot{V}_{50,H_2} = 6,68 \text{ ml/h}$. Následně byly tyto údaje převedeny do základních jednotek SI, vyšlo $\dot{V}_{50,H_2} = 1,86 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$. Pro představu kolik by bylo vyprodukováno ve fermentoru v laboratoři ve VUT se vypočítalo množství sušiny, které bylo vloženo do fermentační jednotky při třetím pokusu v této práci. Hmotnost pivovarského mláta byla $m_{22} = 5,02 \text{ kg}$, z toho sušina 16,5 %. Tedy hmotnost sušiny tak odpovídá $m_{22} = 0,825 \text{ kg}$. Jednoduchou trojčlenkou lze pak zjistit, že produkce vodíku v laboratoři VUT při stejných podmínkách jako při čínském pokusu by byla:

$$\dot{V}_{21,suš} = \frac{m_{50,suš}}{m_{22,suš}} \dot{V}_{50,H_2} = \frac{0,825}{0,0012} \cdot 1,86 \cdot 10^{-9} = 1,28 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

Vysoká produkce vodíku byla však dosažena díky předúpravě mláta. V práci [50] totiž probíhaly experimenty s upravováním mláta při působení kyseliny HCl, čím se část hemicelulóz rozloží na cukry, poté bylo mláto 30 minut vystaveno teplotě 100 °C. Nejvyšší produkce plynu $\dot{V}_{50,H_2} = 6,68 \text{ ml/h}$ vodíku bylo dosaženo působením 2% HCl a dále prostředím v fermentoru s pH 7. Tato hodnota se poté použila k výpočtům v této práci.

Z této produkce lze poté opět jednoduše odvodit energii za sekundu uvolněnou při spalování – tedy watt.

$$P_{21} = Q_{H_2}^r \dot{V}_{21,H_2} = 10789 \cdot 10^3 \cdot 1,74 \cdot 10^{-6} = 13,76 \text{ W}$$

5.2.2.2 Výpočet výtěžnosti vodíku uvedeném v [1]

Tato část výpočtů se zabývá daty naměřenými v předchozí diplomové práci [1]. Vzaly se v úvahu nejvyšší naměřené průtoky vodíku a z nich je vypočteno teplo uvolněné za sekundu ve vodíkových článcích.

Nejvyšší produkce vodíku byla zaznamenána 26. 3. 2010, kdy průtok bioplynu byl $\dot{V}_{99,H_2} = 9,57 \text{ l/den}$, z toho vodík v tomto plynu byl zastoupen v 17,29 %. Z toho tedy plyne, že denní produkce vodíku byla $\dot{V}_{99,H_2} = 1,65 \text{ l/den}$. Lze tedy rovnou vypočítat, kolik wattů by se uvolnilo při přímém spalování vodíku, který by se ve fermentoru uvolnil za sekundu:

$$\dot{V}_{22,H_2} = 1,65 \text{ l/den} = 1,92 \cdot 10^{-5} \text{ l/s} = 1,92 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$P_{22} = Q_{H_2}^r \dot{V}_{22,H_2} = 10789 \cdot 10^3 \cdot 1,92 \cdot 10^{-8} = 0,21 \text{ W}$$

Při porovnání s předchozími výpočty je jasné, že výroba vodíku byla oproti čínskému pokusu aplikovaném v laboratoři VUT až 65x nižší. Může to být mírně způsobeno tím, že v teoretickém výpočtu z práce [50] byla hmotnost mláta vztažena na 5,02 kg, zatímco zde se začínalo na 4 kg mláta a průběžně každý den se dávkoval 1 kg substrátu. Avšak osmdesát krát nižší produkce nemůže být způsobena jen tímto rozdílem. Svojí úlohu má zajisté určité komplikace nastalé v těchto experimentech. Ovšem hlavním důvodem pravděpodobně bude již zmíněná předúprava mláta zmíněná v kapitole 6.2.2.1.

5.2.3 Porovnání energie vyrobené a energie spotřebované

Tato část diplomové práce se zabývá porovnáním energií vložených do výroby vodíku (energie spotřebovaná na ohřev biomasy, na udržování teploty při tepelných ztrátách způsobenou konvekcí a také na provoz elektrického asynchronního motoru) a energie vzniklé hořením vodíku. Porovnání proběhlo v dvou bodech:

- 1) Výdaj energie na ohřátí vody a biomasy a časový interval splatnosti výrobou vodíku
- 2) Výdaje energie na udržování teploty fermentoru

Při výpočtu účinnosti výroby energie spalováním vodíku vyrobeného tmavou fermentací nebyla do bilance zahrnuta energie obsažená v původním mlátě a výstupním materiálu. Jak je patrné z výše uvedených rozborů vstupního a výstupního materiálu, obsah organických látek klesal v průběhu experimentů z přibližně 95 % na 90 %, což je téměř zanedbatelné.

5.2.3.1 Porovnání v práci [50]

Výdaje na ohřev vody a substrátu a časový interval splatnosti:

Pokud se fermentor spouští za studena, respektive ohřívací voda má pokojovou teplotu 20 °C a substrát vložený z lednice do fermentoru má teplotu 4 °C, musí termostat vyvinout určitou energii po určitý čas, aby oba zmíněné členy ohřála na 37 °C. Tato ztráta energie se však zanedbává, pokud se experiment začíná s již předehřátou výhřevnou vodou a biomasou.

Hodnota tepla pro ohřev oběhové ohřívací vody o teplotě 20 °C a substrátu o teplotě 4 °C se již vypočítala v kapitole 6.2.1.3:

$$Q_{ohřev'} = 3942,7 \text{ kJ}$$

Takovéto teplo musí vyvinout termostat, aby ohřál požadované veličiny na určitou teplotu. Pro energetické splacení prvotního ohřevu musí stejné teplo vytvořit vodík při hoření. Výkon termostatu je $P_{term} = 2 \text{ kW}$. Výkon je podíl tepla za jednotku času:

$$P_{ohřev'} = \frac{Q_{ohřev'}}{t_{ohřev'}} \rightarrow t_{ohřev'} = \frac{Q_{ohřev'}}{P_{ohřev'}} = \frac{3942,7}{2} = 1971,35 \text{ s} = 32,86 \text{ min}$$

Tuto dobu bude potřebovat termostat k vytvoření tepla $Q_{ohřátí} = 3942,7 \text{ kJ}$. Jak již bylo řečeno, stejné teplo musí vyprodukovat i vodík.

$$Q_{ohřev'} = Q_{ohřev'}$$

$$P_{ohřev'} t_{ohřev'} = P_{21} t_{21} \rightarrow t_{21} = \frac{P_{ohřev'} t_{ohřev'}}{P_{21}} = \frac{2000 \cdot 1971,35}{13,76} = 286533,4 \text{ s} = 79,6 \text{ hod} \\ = 3,32 \text{ dní}$$

3,32 dní by trvalo vyprodukování množství vodíku, které by vytvořilo teplo ekvivalentní k prvotnímu ohřátí vody a biomasy.

K energetické splatnosti se však mohlo dojít i tzv. „porovnáním výhřevnosti“. Jelikož výhřevnost je teplo o $Q = 10789 \text{ kJ}$ vyvinuté na 1 m^3 vodíku, lze na pravou stranu rovnice dosadit teplo $Q_{ohřev'} = 3942,7 \text{ kJ}$ dělené $\times \text{m}^3$, tato hodnota je vlastně množství vodíku které musí být vyprodukováno aby bylo dosaženo hodnoty $Q_{ohřev'} = 3942,7 \text{ kJ}$. Z toho už bylo možné jednoduše vypočítat za jakou dobu by se toto množství vyprodukovalo. Tento postup byl vypočítán pro kontrolu správnosti výsledků časů splatnosti. Všechny hodnoty vyšly stejně.

Výdaje na udržování teploty fermentoru:

Tyto výdaje jsou stálé, proto se bude porovnávat únik tepla za sekundu s příjmem tepla za sekundu při hoření vodíku. Tepelné ztráty:

$$\dot{Q}_{tot} = 50,8 \text{ W}$$

Energie z vodíku:

$$P_{21} = 13,76 \text{ W}$$

Ztráty celkem:

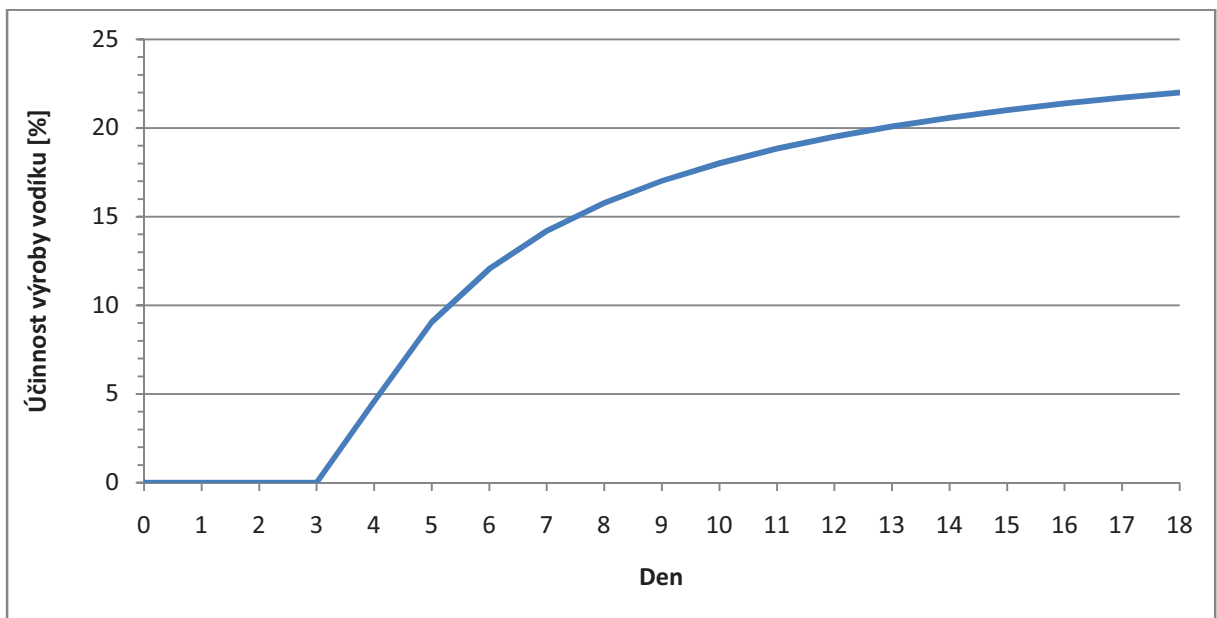
$$\dot{Q}_{21} = \dot{Q}_{tot} - P_{21} = 50,8 - 13,76 = 37,04 \text{ W}$$

Účinnost výroby vodíku:

$$\eta_{21} = \frac{P_{21}}{Q_{tot}} \cdot 100 = \frac{18,76}{50,8} \cdot 100 = 27 \%$$

Kombinace ztrát:

Pokud se však uvažují oba dva typy energetických ztrát, není závislost účinnosti lineární. Jestliže se energie vodíku nejdříve spotřebuje na splacení energie použité k ohřevu vody a substrátu, bude prvních 3,32 dnů účinnost nulová. Tepelné ztráty jsou však již od začátku a tak se tato ztráta akumuluje. Po uplynutí 3,32 dnů je energie pro ohřev vody splacena a tím pádem se všechna energie převádí na pokrytí tepelných ztrát, jak je vidět na obr. 35. Tento diagram je však mírně idealizován, neboť se předpokládají tepelné ztráty již od první minuty, ve skutečnosti však ohřátí (a tím i tepelný rozdíl mezi fermentační jednotkou a vzduchem v laboratoři) fermentoru trvá 32,86 minut. Na grafu je vidět, že účinnost začíná stoupat až po třetím dnu, pátý den je účinnost již 9 %. Hodnota se pomalu blíží k 25 %.



Obr 35. Graf účinnosti výroby vodíku při skombinování tepelných ztrát a ztrát na prvotní ohřev oběhové vody a vsázky

5.2.3.2 Účinnost výroby vodíku v pokusu prezentovaném v [1]

Výdaje na ohřev vody a substrátu a časový interval splatnosti:

$$Q_{ohřev} = Q_{ohřev'}$$

$$P_{ohřev} \cdot t_{ohřev} = P_{22} t_{22} \rightarrow t_{22} = \frac{P_{term} t_{term}}{P_{22}} = \frac{2000 \cdot 2111,65}{0,21} = 20110952,38 \text{ s}$$

$$= 5586,37 \text{ hod} = 232 \text{ dní}$$

232 dní by trvalo vyprodukování množství vodíku, které by vytvořilo teplo ekvivalentní k prvotnímu ohřátí vody a biomasy.

Výdaje na udržování teploty fermentoru:

Tepelné ztráty:

$$\dot{Q}_{tot} = 50,8 \text{ W}$$

Energie z vodíku:

$$P_{22} = 0,21 \text{ W}$$

Ztráty celkem:

$$\dot{Q}_{22} = \dot{Q}_{tot} - P_{22} = 50,8 - 0,21 = 50,59 \text{ W}$$

Účinnost výroby vodíku:

$$\eta_{22} = \frac{P_{22}}{\dot{Q}_{tot}} \cdot 100 = \frac{0,21}{50,8} \cdot 100 = 0,41 \%$$

6. Závěr

V této práci bylo pojednáno o vodíku, jeho vlastnostech, použití a hlavně jeho výrobě. Hlouběji se zabíralo produkcí vodíku z biomasy a to zejména pomocí tmavé fermentace, jak tento proces probíhá, jaké lze použít materiály a které prvky mohou ovlivnit proces. Primárním účelem bylo však praktické experimentování s výrobou vodíku právě tmavou fermentací z pivovarského mláta. Dále také sestavení energetické bilance z těchto pokusů.

Bohužel se však kvůli různým komplikacím podařilo uskutečnit pouze tři pokusy. Tyto pokusy ale také nebyly příliš optimistické. V prvním vznikly problémy s netěsnostmi, ve druhém s vadnými pH sondami a u třetího pokusu se ukázalo zřejmě jako nesprávné rozhodnutí použít jako inokulum vsázku z předchozího experimentu, která byla ve fermentoru uzavřena bez dávkování čerstvého substrátu celý měsíc. Ani v jednom z těchto pokusů nebyla naměřena významná přítomnost vodíku. Navíc je podezření na únik vodíku ze skleněných vzorkovnic, proto lze pro příští experimenty doporučit následující opatření:

- vždy používat silikovnívání víka,
- jako inokulum používat čerství kal z ČOV,
- provádět analýzu plynu hned po jeho odběru (případně provést porovnání složení plynu čerstvě odebraného a nějaký čas skladovaného v laboratoři.

Pro výpočty energetické bilance byla vzhledem k špatným výsledkům vlastních pokusů použita data z literární rešerše ([1] a [50]). V principu šlo o porovnání energie použité k výrobě vodíku a energie vyrobené jeho hořením. Do energií potřebných k produkci vodíku byl zahrnut prvotní ohřev oběhové vody a vsázky na 37 °C a dále energie spotřebovaná na udržování 37 °C. Energie spotřebovaná prací motoru, který průběžně míchá substrát uvnitř fermentační jednotky, byla posouzena jako zanedbatelná oproti energii vynaložené na ohřev a krytí tepelných ztrát.

Porovnáním tepelných ztrát a výkonu uvolněném hořením vodíku byla pro data převzatá z [50] stanovena účinnost výroby $\eta_{21} = 27 \%$, což v porovnání s jinými typy produkcí není špatná hodnota. Avšak v práci [1] byla účinnost pouchých $\eta_{22} = 0,41 \%$. Při kombinaci ztrát tepelného prostupu a prvotního ohřevu byla zjištěna nelineární charakteristika, neboť pokud se uvažuje, že vodík prvotně vyrobený se spotřebuje pouze na ztrátu prvotního ohřevu, je účinnost nulová dokud se tento ohřev energeticky nesplatí, ovšem i při tomto splácení dochází k akumulaci tepelných ztrát. Poté, co je energetický dluh splacen, je energie spotřebovávána už jen na pokrytí tepelných ztrát. Postupně se tedy začíná účinnost vracet na hodnotu, ve které není započten odběr energie na prvotní ohřev vody a substrátu. Lze tak říci, že v práci [1] je účinnost výroby vodíku 232 dní absolutně nulová a po uplynutí této doby se hodnota účinnosti vrací k 0,41 %, avšak průtok vodíku je tak malý, že by se k této hodnotě přiblížila opět po velmi dlouhé době. Lze tak výrobu vodíku s takto malou produkcí vodíku uvažovat jako 0 % účinné.

Vysoké produkce vodíku a tím i vysoké účinnosti bylo v práci [50] dosaženo díky chemickým a tepelným předúpravám diskutovaných v této práci. Jednou z možností, které by se tak mohl další výzkum produkce vodíku věnovat, je právě tato oblast. Bylo by také zajímavé porovnat produkci vodíku s různým pH s předúpravou a bez. Jelikož s působením 2 % HCl před fermentací byla v práci [50] zjištěna nejvyšší produkce s pH 7, naopak v této práci, ve které neprobíhala předúprava mláta, byla používána hodnota pH v rozmezí od 4,2 do 5,5 při různých pokusech.

Seznam použitých symbolů

Značka	Význam	Jednotka
c_p	Měrná tepelná kapacita	[J/kg K]
d	Průměr	[m]
g	Gravitační zrychlení Země	[m/s ²]
Gr	Grashofovo číslo	[-]
L	Charakteristický rozměr	[m]
m	Hmotnost	[kg]
Nu	Nusseltovo číslo	[-]
P	Výkon	[W]
Pr	Prantlovo číslo	[-]
Q	Teplo	[J]
$\dot{Q}$	Tepelný tok	[W]
Q^r	Výhřevnost	[kJ/m ³]
R	Tepelný odpor	[K/W]
Ra	Rayleighovo číslo	[-]
T	Teplota	[°C, K]
t	Čas	[s]
V	Objem	[m ³]
$\dot{V}$	Objemový tok	[m ³ /s]
w	Procentuální zastoupení	[%]
ZŽ	Ztráta žíháním	[%]
α	Součinitel přestupu tepla	[W/m ² K]
β	Součinitel teplotní roztažnosti	[1/K]
η	Účinnost	[%]
λ	Součinitel tepelné vodivosti	[W/m K]
ν	Kinematická viskozita	[m ² /s]
ρ	Hustota	[kg/m ³]

Seznam použitých indexů

Značka	Význam
1	Nádržka s vodou
2	Hadice
2'	Dvě hadice
3	Fermentor
4	Vertikální plochy vodní nádržky, vnější povrch
5	Vertikální plochy vodní nádržky, vnitřní povrch
6	Horizontální plochy vodní nádržky, vnější povrch
7	Horizontální plochy vodní nádržky, vnitřní povrch
8	Víko nádržky, vnitřní povrch
9	Víko nádržky, vnější povrch
10	Dno nádržky, vnitřní povrch
11	Dno nádržky, vnější povrch
12	Vnější povrch hadice
13	Vnější povrch pláště fermentoru
14	Vnitřní povrch pláště fermentoru
15	Vnější povrch víka fermentoru
16	Vnitřní povrch víka fermentoru
17	Vnější povrch dna fermentoru
18	Plášť fermentoru
19	Vnitřek fermentoru (bez ohřívacího mezikruží)
20	Mezikruží fermentoru (obsahuje vodu na ohřev)
21	Aplikace výroby vodíku z práce [50] na podmínky prvního pokusu
22	Aplikace výroby vodíku z práce [1] na podmínky prvního pokusu
50	Práce [50]
99	Práce [1]
dno	Dno
h	Horizontální směr
in	Vnitřní prostor
iz	Izolace
k	Kelímek
miska	Miska na vzorek
ocel	Ocel
ohřev	Ohřev vody v fermentoru
out	Vnější prostor
s	Povrch (surface)
Š	Větší plocha hranolu nádržky
suš	Sušina
tot	Celkem
v	Vertikální směr
vík	Víko
vzorek	Vzorek kalu k měření sušiny

Seznam obrázků a tabulek

Číslo	Popis obrázku	Dostupné z
Tabulka 1	Porovnání vlastností vodíku a ostatních paliv	[3]
Tabulka 2	Přehled účinností	[24]
Tabulka 3	Orientační složení spalitelné (organické části) použité biomasy v procentech.	
Tabulka 4	Přidaný materiál v prvním experimentu	
Tabulka 5	Odebraný materiál z fermentoru v prvním experimentu	
Tabulka 6	Hodnoty naměřené v prvním pokusu	
Tabulka 7	Materiálová bilance u fermentoru C	
Tabulka 8	Materiálová bilance u fermentoru D	
Tabulka 9	Záznamy z třetího experimentu u fermentoru C	
Tabulka 10	Záznamy z třetího experimentu u fermentoru D	
Tabulka 11	Záznamy z třetího experimentu vyhodnocené plynovým chromatografem	
Tabulka 12	Parametry vody potřebné pro výpočet [51]	[51]
Tabulka 13	Parametry vzduchu potřebné pro výpočet [51]	[51]
Obrázek 1	Automobil s palivovými články u čerpací stanice na vodík.	[54]
Obrázek 2	Graf znázorňující poměr výroby vodíku v současnosti.	
Obrázek 3	Náčrt principu elektrolýzy [55]	[55]
Obrázek 4	Dělení vody na vodík a kyslík [56]	[56]
Obrázek 5	Princip parního reformingu	[53]
Obrázek 6	Parní reformingová továrna v Kazincbarcika v Maďarsku	
Obrázek 7	Princip S-I cyklu	
Obrázek 8	Biomasa	
Obrázek 9	Princip zplyňování	[57]
Obrázek 10	Schéma mikrobiálního vodíkového článku	[1]
Obrázek 11	Schéma principu fotofermentace a fermentor	[2]
Obrázek 12	Fáze tmavé fermentace	[1]
Obrázek 13	Graf závislosti teploty a produkce vodíku naměřený v [32]	[32]
Obrázek 14	Graf závislosti času a produkce vodíku v různých teplotních režimech naměřený v [31]	[31]
Obrázek 15	Graf závislosti teploty a produkce vodíku naměřený v [33]	[33]
Obrázek 16	Závislost výtěžnosti a pH na času zjištěné v [34]	[34]
Obrázek 17	Schéma kombinace fotofermentace a tmavé fermentace	
Obrázek 18	Vícestupňový fermentační proces [24]	[24]
Obrázek 19	Pivovarské mláto (vlevo), stabilizovaný kal (vpravo) [1]	[1]
Obrázek 20	Fermentační jednotka	
Obrázek 21	Sušící váhy	
Obrázek 22	Muflová pec	
Obrázek 23	Množství vzniklého plynu v fermentoru C	

Obrázek 24	Množství vzniklého plynu v fermentoru D	
Obrázek 25	Nádržka s vodou a termostatem	
Obrázek 26	Rozměry nádržky	
Obrázek 27	Přestup tepla stěnou nádržky	
Obrázek 28	Průřez hadicí	
Obrázek 29	Plášť fermentační jednotky	
Obrázek 30	Víko fermentační jednotky	
Obrázek 31	Dno a výpusť fermentační jednotky	
Obrázek 32	Graf znázorňující rozložení tepelného toku v fermentoru	
Obrázek 33	Graf rozložení tepelného toku v celé fermentační jednotce	
Obrázek 34	Znázornění tepelných ztrát vztažených na 1 kg vody	
Obrázek 35	Graf účinnosti výroby vodíku při skombinování tepelných ztrát a ztrát na prvotní ohřev oběhové vody a vsázky	

Seznam použité literatury

- [1] OŽANA, F. *Výroba vodíku z biomasy*. Diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního a ekologického inženýrství, 2010, 59 s.
- [2] DOUČEK, A. *Výroba vodíku z biomasy* [online]. 04.02.2008 [cit.2010-12-12]. Česká vodíková technologická platforma. Dostupné z: <http://www.hytep.cz/?loc=article&id=17>
- [3] PASTOREK, Z. – KÁRA, J. – JEVIČ, P. *Biomasa, obnovitelný zdroj energie*. FCC PUBLIC, Praha, 2004. ISBN 80-86534-06-5
- [4] LEVIN, DB. – PITT, L. – LOVE, M. Biohydrogen production : prospects and limitations to practical application. *International journal of hydrogen energy*. 2004, 29, s. 173-185.
- [5] *Hydrogen technologies* [online]. [Cit. 2010-12-12] <http://www.interstatetraveler.us/Reference-Bibliography/Bellona-HydrogenReport.html>
- [6] STRAKA, F. *Bioplyn*. GAS, Říčany, 2003. 517 s. ISBN 80-7328-029-9.
- [7] DOLEŽAL, L. *Možnosti náhrady současných automobilových paliv*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 40 s.
- [8] JANÍK, L. *Vodík: palivo budoucnosti, které nahradí benzin i naftu* [online]. 05.11.2007 [cit.2011-2-25]. Dostupné z WWW: <http://www.hytep.cz/?loc=article&id=17>
- [9] H2WEB. *Základní vlastnosti vodíku*. [online]. 2005 [cit. 2010-04-29] Dostupné z WWW: <http://vodik.czweb.org/view.php?cisloclanku=2005121201>.
- [10] *Air products* [online]. 2010 [cit. 2010-05-04]. Vodík. Dostupné z WWW: <http://www.airproducts.cz/hydrogen/vodik/vodik.htm>.
- [11] TUČEK, V. – DVOŘÁKOVÁ, L. – HANZAL, J. *Vodík*. Česká asociace technických plynů. Praha, 2004. 27 s.
- [12] RAMACHANDRAN, R. – MENON, R. *Hydrogen Energy*. Great Britain : Elsevier Science Ltd., 1998. An overview of industrial uses of hydrogen, s. 598.
- [13] FORBELSKÝ, A. *Spalování vodíku v pístových spalovacích motorech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 47 s.
- [14] POLNICKÝ, V. *Vodík jako palivo pro spalovací motory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 46 s.
- [15] Max Appl. Ammonia, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim : Wiley-VCH [online]. 2006 [cit. 2011-03-29]. Dostupné z WWW: http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a02_143.pub2

- [16] VITVAR, M. *Hydrokrakování proces pro výrobu moderních paliv*. Česká rafinérská Litvínov, 2008. 46 s.
- [17] *Physics In an Automotive Engine*. Mb-soft.com [online]. 2010 [cit. 2011-03-29]. Dostupné z WWW: <http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a02_143.pub2>
- [18] BRANDEJSKÁ, E. – PROKEŠ, O. – TENKRÁT, D. *Získávání vodíku z obnovitelných zdrojů. Energie z biomasy*. Brno, 2006. 6 s.
- [19] HEŘMANSKÝ, B. – ŠTOLL, I. *Energie pro 21. století*. ČVUT. Praha, 1992.
- [20] HOLLADAY, J.D. – HU, J. – KING, D.L. – WANG, Y., *An overview of hydrogen production technologies*. Pacific Northwest National Laboratory, USA, 2008., s. 260.
- [21] WONGA, B. – BUCKINGHAM, R.T. – BROWN, L. C. – RUSS, B.E. – BESENBRUCH, G.E. – KAIPARAMBIL, A. – SANTHANAKRISHNAN, R. Construction materials development in sulfur–iodine thermochemical water-splitting process for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007., s. 497-504.
- [22] PRAVDA, L. *Biomasa jako obnovitelný zdroj energie*. Energie z biomasy III. Brno, 2004. 6 s.
- [23] PONCAROVÁ, J. *Biomasa v České republice: kolik vyrábíme elektřiny?* [online]. 2009 [cit. 2011-03-29]. Dostupné z WWW: <<http://www.nazeleno.cz/energie/biomasa-v-ceske-republice-kolik-vyrabime-elektriny.aspx>>
- [24] BIČÁKOVÁ, O. *Možnosti výroby vodíku biologickými procesy*. Paliva 2. Praha, 2010. 10 s.
- [25] CZERNIK, S. – FRENCH, R. – FEIK, C. – CHORNET, E. *Production of hydrogen from biomass by pyrolysissteam reforming*. National Renewable Energy Laboratory.
- [26] STAF, M. – SKOBLJA S. – BURYAN, P. *Pyrolýza odpadní biomasy*. Energie z biomasy I. Brno, 2003. 8 s.
- [27] SNÁŠEL, P. *Alternativní paliva pro spalovací motory pro komerční automobily*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 52 s.
- [28] SEDLÁČEK, Z. *Produkce vodíku bakteriemi rodu Clostridium*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 36 s.
- [29] HODOVAL, J. *Směsi kejdy a jiných pufracích materiálů s biomasou a hodnocení jejich anaerobní digesce prostřednictvím testů metanogenní aktivity na aparatuře*. České Budějovice: Jihočeská Univerzita, Zemědělská fakulta, 2008. 91 s.
- [30] ŽÍDEK, M., *Anaerobní digesce zvolených substrátů na laboratorním fermentoru*. Energie z biomasy III. Brno, 2004. 8 s.

- [31] KARLSSON, A. – VALLIN, L. – EJLERTSSON, J. Effects of temperature, hydraulic retention time and hydrogen extraction rate on hydrogen production from the fermentation of food industry residues and manure. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 33, Issue 3, Linköping: University of Linköping, 2008. 953-962 s.
- [32] GILROYED, B.H. – CHANG, C. – CHU, A. – HAO, X. Effect of temperature on anaerobic fermentative hydrogen gas production from feedlot cattle manure using mixed microflora. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 33, Issue 16, Lethbridge: Lethbridge Research Centre, 2008. 4301-4308 s.
- [33] CHIU-YUE, L. – CHEIN-CHUNG, W. – JOU-HSIEN, W. - FENG-YUNG C. Effect of cultivation temperature on fermentative hydrogen production from xylose by a mixed culture. *Biomass and Bioenergy*, Volume 32, Issue 12, Taichung: BioHydrogen Laboratory, 2008. 1109-1115 s.
- [34] KARADAG, D. – PUHAKKA, J.A. Direction of glucose fermentation towards hydrogen or ethanol production through on-line pH control. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, Issue 19, Tampere: Tampere University of Technology, Department of Chemistry and Bioengineering, 2010. 10245-10251 s.
- [35] ZE-KUN L.- SHIUE-LIN L. - JIAN-SHENG L. - YU-HSUAN W. - PEI-CHEN K. - SHENG-SHUNG CH., Effect of pH in fermentation of vegetable kitchen wastes on hydrogen production under a thermophilic condition. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 33, Issue 19, Tainan: National Cheng Kung University, Department of Environmental Engineering, 2008. 5234-5241 s.
- [36] LI, Z. – WANG, H. – TANG, Z. – WANG, X. - BAI J. Effect of pH in fermentation of vegetable kitchen wastes on hydrogen production under a thermophilic condition. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 33, Issue 24, Xi'an: Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry, Department of Chemistry, 2008. 7413-7418 s.
- [37] NAN-QI R.- WAN-QIAN G. - XIANG-JING W.- WEN-SHENG X. - BING-FENG L. - XING-ZU W. - JIE D.- ZHAO-BO C. Effects of different pretreatment methods on fermentation types and dominant bacteria for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 33, Issue 16, Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008. 4318-4324 s.
- [38] ŠTĚRBA, M. *Biopaliva druhé generace vyráběná z lignocelulózy* [online]. 2008 [cit. 2011-04-29]. Dostupné z WWW: <<http://proatom.luksoft.cz/view.php?cislocclanku=2008020601>>
- [39] URBANIEC, K. – GRABARCZYK, R. Raw materials for fermentative hydrogen production. *Journal of Cleaner Production*, Volume 17, Issue 10, Harbin: Warsaw University of Technology, 2009. 959-962 s.
- [40] KAPDAN, I.K. – KARGI, F. Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial Technology*, Volume 38, Issue 5, Izmir: Dokuz Eylul University, Department of Environmental Engineering, 2006. 569-582 s.

- [41] VAŘEKA, M. *Zpracování bioplynu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 69 s.
- [42] Bioprofit. *Anaerobní technologie* [online]. 2007 [cit. 2011-04-29]. Dostupné z WWW: <http://www.bioplyn.cz/at_popis.htm>
- [43] WEGSCHEIDER, Z. *Pivovarské mláto jako alternativa*. Agroweb [online]. 2006 [cit. 2011-04-29]. Dostupné z WWW: <http://www.agroweb.cz/Pivovarske-mlato-jako-alternativa__s45x25020.html>
- [44] Denik.cz. *Pivovarské mláto využije teplárna jako palivo*. [online]. 2010 [cit. 2011-04-29]. Dostupné z WWW: <http://m.denik.cz/mobile/plzensky_denik/clanek/986658>
- [45] Beuker. *Pivovarské mláto*. [online]. 2010 [cit. 2011-04-29]. Dostupné z WWW: <www.beuker.sk/image/image-produktyCZ/PIVOVARSKA_MLATO_CZ.pdf>
- [46] PĚČEK, J. *Úprava kalů z čistíren odpadních vod před jejich dalším využitím*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 86 s.
- [47] ARGUNA, H. – KARGI, F. Effects of sludge pre-treatment method on bio-hydrogen production by dark fermentation of waste ground wheat. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 34, Issue 20, Izmir: Dokuz Eylul University, Department of Environmental Engineering, 2009. 8543-8548 s.
- [48] ZHU, H. – BÉLAND, M. Evaluation of alternative methods of preparing hydrogen producing seeds from digested wastewater sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 31, Issue 14, Burlington: Environment Canada, Wastewater Technology Centre, 2006. 1980-1988 s.
- [49] ŘEZÁČ, J. *Anaerobní fermentace kalů z výroby buničiny a krmného droždí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 65 s.
- [50] CUI, M. – YUAN, Z. – ZHI, X. – SHEN, J., Optimization of biohydrogen production from beer lees using anaerobic mixed bacteria. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 34, Issue 19, Beijing: Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Laboratory of New Materials, 2009. 7971-7978 s.
- [51] JÍCHA, M. *Přenos tepla a látky*, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2001. 160 s. ISBN 80-214 2029-4
- [52] DUŠEK, J. *Speciální asynchronní motor jako zdroj elektrické energie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 85 s.
- [53] Petroleum.cz. *Výroba vodíku parním reformováním*. [online]. 2010 [cit. 2011-04-29]. Dostupné z WWW: <<http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-43.aspx>>

- [54] Tipcar.cz. *Vodík - nejen palivo pro budoucnost*. [online]. 2006 [cit. 2011-04-29]. Dostupné z WWW: <<http://www.tipcar.cz/vodik---nejen-palivo-pro-budoucnost-1499.html>>
- [55] iDnes. *Jak se vyrábí palivo budoucnosti. Vodík pro auta i elektroniku*. [online]. 2008 [cit. 2011-04-29]. Dostupné z WWW: <http://technet.idnes.cz/tec_technika.aspx?r=tec_technika&c=A080127_234744_tec_tec_hnika_vse>
- [56] Xtreme chemical engineering. *Efficient splitting*. [online]. 2008 [cit. 2011-04-29]. Dostupné z WWW: <<http://thechemicalengineeringblog.blogspot.com/>>
- [57] POHOŘELÝ, M. – JEREMIÁŠ, M. *Zplyňování biomasy – možnosti uplatnění*. [online]. 2010 [cit. 2011-04-29]. Dostupné z WWW: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/zplynovani-biomasy-moznosti-uplatneni?add_disc=1>