



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO
INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING

ZPRACOVÁNÍ BIOPLYNU

BIOGAS PROCESSING

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. ADAM KUDLÁČ

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. RADEK DVOŘÁK, Ph.D.

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav procesního a ekologického inženýrství

Akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Adam Kudláč

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

obor: **Procesní inženýrství (3909T003)**

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:

Zpracování bioplynu

v anglickém jazyce:

Biogas processing

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Čištění bioplynu na kvalitu zemního plynu.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce bude navrhnout vhodné technologie (tj. rešerše) čištění bioplynu na kvalitu zemního plynu (SNG), dále pak navrhnout a realizovat k vybrané technologii experimentální jednotku, provést experimentální měření a vyhodnotit účinnost. Jako zdroj bioplynu bude využit plyn z vyhnívacích nádrží laboratoře pro zpracování BRO při ÚPEI.

Seznam odborné literatury:

- [1] Dohányos M. a kol., Anaerobní čistírenské technologie, NOEL, Brno (1998), ISBN 80-86020-19-3
- [2] WR ATV/VKS, Recovery, Processing and Utilization od Biogas, Working report of ATV/VKS Expert Comitee 3.8 „Biogas“, Korreesponz Abwasser, 36, 153-164 (1989)
- [3] Straka F. a kol., Bioplyn, II. rozšířené a doplněné vydání, GAS s.r.o., Praha (2006), ISBN 80-7328-090-6
- [4] European IPPC Bureau: Reference Document on the Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management System in Chemical Sector, Brussels, available on <http://eippcb.jrc.es> (2003)
- [5] Schulz H., Eder B., Bioplyn v praxi, HEL, Ostrava (2004), ISBN 80-86167-21-6
- [6] Nishimura S., Yoda M., Removal of hydrogen sulfide from an anaerobic biogas using a bio-scrubber, Water Science and Technology, Volume 36, Issues 6-7, Pages 349-356 (1997)
- [7] European IPPC Bureau: Reference Document on the Best Available Techniques for Large Combustion Plants, Brussels, available on <http://eippcb.jrc.es> (2005)
- [8] Persson M., Evaluation of Upgrading Techniques for Biogas, available on <http://www.sgc.se/uk/index.asp> (2003)
- [9] Vaxtkraft – Presentation of a system for the use of biogas as fuel for buses and cars, Vasteras, Svensk, (2004)
- [10] Aufwind Achmack GmbH Neue Energie, Biometanová stanice v obci Pliening, Pliening, Německo (2006)
- [11] Plynárenská příručka, 150 let plynárenství v Čechách a na Moravě, GAS s.r.o., Praha (1997), ISBN 80-902339-6-1
- [12] Bezpečnostní list látky zemní plyn, Jihomoravská plynárenská, a.s., dostupný na <http://www.rwe-jmp.cz> (2005)

Vedoucí diplomové práce: Ing. Radek Dvořák, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2008/2009.

V Brně, dne 21.10.2008

L.S.

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc.
Ředitel ústavu

doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce obsahuje návrh vhodných technologií pro čištění bioplynu na kvalitu zemního plynu (Substitute Natural Gas). Nejvhodnější technologie je vybrána pro čištění bioplynu z vyhnívacích nádrží laboratoře pro zpracování BRO při ÚPEI. Je proveden výpočet, návrh a realizace experimentální jednotky pro čištění bioplynu.

KLÍČOVÁ SLOVA

bioplyn, absorpce, SNG, zemní plyn

ABSTRACT

The diploma thesis includes proposals suitable for usage of the technologies for clearing the biogas into a quality of substitute natural gas (SNG). The most suitable technology is chosen for the clearing the biogas out of the septic tanks of the laboratory for biologically decomposable waste treatment at Institute of process and environmental engineering. There is a calculation , a proposal and a realisation of the experimental unit for clearing the biogas performed.

KEYWORDS

biogas, absorption, SNG, natural gas

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

KUDLÁČ, A. Zpracování bioplynu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 78 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Radek Dvořák, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma zpracování bioplynu vypracoval samostatně a použil jsem literárních pramenů, které cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Brně dne 29.5.2009

.....

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucímu své diplomové práce Ing. Radku Dvořákovi, Ph.D. za odborné vedení, rady a připomínky, které mi během vypracování diplomové práce poskytl. Dále bych chtěl poděkovat své rodině za podporu při studiu.

OBSAH

OBSAH.....	7
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ.....	9
1. ÚVOD.....	11
2. BIOMASA.....	14
2.1 CO JE BIOMASA	14
2.2 BIOMASA VYUŽITELNÁ K ENERGETICKÝM ÚČELŮM.....	14
2.3 ZPŮSOBY VYUŽITÍ BIOMASY K ENERGETICKÝM ÚČELŮM.....	15
2.4 ZÁKLADNÍ PODMÍNKY VZNIKU BIOMASY.....	16
3. BIOPLYN.....	17
3.1 PRINCIP TVORBY BIOPLYNU	17
3.2 ZÁKLADNÍ ÚDAJE O PROCESU	17
3.3 HISTORICKÉ ÚVAHY, SOUVISLOSTI A DATA	18
3.4 OBECNÉ PROCESY VEDOUcí KE VZNIKU BIOPLYNU.....	20
3.5 CHEMICKÁ SLOŽENÍ SUBSTRÁTŮ PRO BIOMETANIZACI.....	23
3.5.1 POLYSACHARIDY A ROSTLINNÁ BIOMASA.....	23
3.6 CHEMICKÉ SLOŽENÍ BIOPLYNU A JEHO VLASTNOSTI	24
3.6.1 MAJORITNÍ SLOŽKY V BIOPLYNECH.....	25
3.6.2 MINORITNÍ SLOŽKY V BIOPLYNECH	25
3.7 ČIŠTĚNÍ BIOPLYNU	26
3.7.1 ODSTRAŇOVÁNÍ VODY Z BIOPLYNU	27
3.7.2 ODSTRAŇOVÁNÍ H ₂ S Z BIOPLYNU.....	31
3.7.3 ODSTRAŇOVÁNÍ CO ₂ Z BIOPLYNU	37
3.7.4 ODSTRAŇOVÁNÍ OSTATNÍCH NEČISTOT Z BIOPLYNU.....	46
3.7.5 SHRUTÍ METOD PRO ČIŠTĚNÍ BIOPLYNU.....	47
4. VÝBĚR A POPIS ZVOLENÉ METODY PRO ČIŠTĚNÍ BIOPLYNU	47
5. NÁVRH ABSORPČNÍ KOLONY	48
5.1 VÝPOČET PRŮMĚRU A VÝŠKY VÝPLNĚ ABSORPČNÍ KOLONY	50
5.2 VÝPOČET MNOŽSTVÍ VODY POTŘEBNÉ PRO ABSORPCI.....	54
5.3 HYDRAULICKÝ VÝPOČET ABSORPČNÍ KOLONY	64
6. OVĚŘENÍ VYPOČTENÝCH VÝSLEDKŮ PROGRAMEM CHEMCAD.....	64
7. ZÁVĚR.....	66
8. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	67
SEZNAM PŘÍLOH.....	70
PŘÍLOHA 1: OZNAČOVÁNÍ MĚŘÍCÍCH A REGULAČNÍCH ČIDEL	70
PŘÍLOHA 2: DRUHY A SPECIFIKACE VÝPLŇOVÝCH MATERIÁLŮ	72
PŘÍLOHA 3: ABSORPČNÍ KOLONA VYMODELOVANÁ V PROGRAMU SOLIDWORKS.....	73

PŘÍLOHA 4: FOTOGRAFIE VYROBENÉ ABSORPČNÍ KOLONY	74
PŘÍLOHA 5: TYPY TRYSEK A JEJICH PARAMETRY	76
PŘÍLOHA 6: TECHNOLOGICKÉ SCHÉMA PROCESU ČIŠTĚNÍ BIOPLYNU ...	78
PŘÍLOHA 7: VÝKRESOVÁ DOKUMENTACE ABSORPČNÍ KOLONY	78
PŘÍLOHA 8: CD OBSAHUJÍCÍ ZDROJOVÁ DATA.....	78

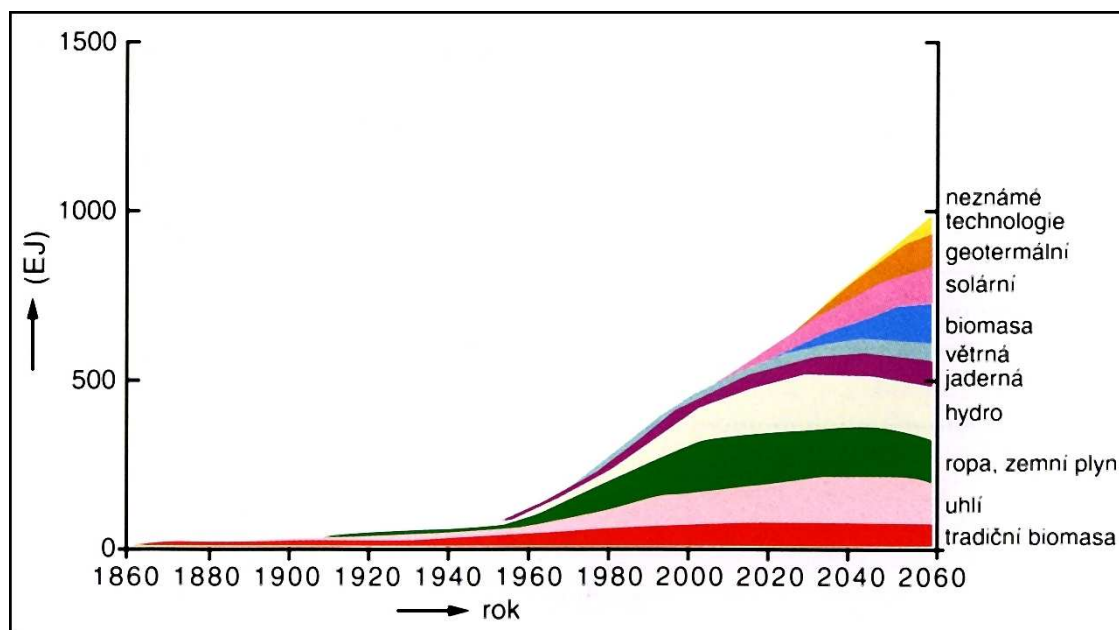
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

Označení	Význam hlavních symbolů	Jednotka
A_q	čistý průřez kolony	m^2
a	specifický povrch částic	m^{-1}
C	konstanta	-
c	molární zlomek	-
$\bar{c}$	mimovrstvová rychlost	$m.s^{-1}$
d	čistý průměr kolony	m
d_p	charakteristický rozměr výplňových částic	m
g	gravitační zrychlení	$m.s^{-2}$
H	výška výplně absorpční kolony	m
H_g	výška převodové jednotky	m
K_γ	koeficient prostupu hmoty	$kg.m^{-2}.h^{-1}$
K_Y	modifikovaný koeficient prostupu hmoty	$mol.m^{-2}.h^{-1}$
m	hmotnost	kg
$\dot{m}$	hmotnostní průtok	$kg.h^{-1}$
MW	molární hmotnost	$kg.mol^{-1}$
N	počet molů	$mol.h^{-1}$
N_G	počet převodových jednotek	-
P	parciální tlak	Pa
p	tlak	Pa
R	univerzální plynová konstanta	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
T	teplota	$K, ^\circ C$
$\dot{V}$	objemový průtok	$m^3.h^{-1}$
v	rychlost proudění	$m.s^{-1}$
V_ε	volný objem	m^3
X	molový zlomek v kapalně fázi	-
x	molový zlomek v plynné fázi	-
Y	relativní molový zlomek v kapalně fázi	-
y	relativní molový zlomek v plynné fázi	-
z	rozpuštěnost ve vodě	$m^3.m^{-3}$
α	konstanta	-
ε	mezerovitost	-
η	viskozita	$Pa.s$
π_1	bezrozměrný argument	-
π_2	bezrozměrný argument	-
ρ	hustota	$kg.m^{-3}$
Δp_m	tlaková ztráta mokré přepážky	Pa
$\Delta p/h$	jednotkový tlakový spád	$Pa.m^{-1}$

Označení	Význam dolních indexů
A	oxid uhličitý
B	bioplyn
D	dole
N	nahoře
g	plyn
k	kapalina
vzd	vzduch
H ₂ O	voda
CO ₂	oxid uhličitý
1	vstup bioplynu
2	vstup vody

1. Úvod

S postupem doby, modernizací a stále se zvyšující životní úrovní lidí, přibývá problémů, které lidstvo musí řešit. Jedním takovým problémem je zásobování palivy a energiemi. S tímto problémem úzce souvisí i ekologie prostředí. Jelikož zásoby fosilních paliv se tenčí, je nutné brát v úvahu energie z obnovitelných zdrojů, jako je např. energie větrná, sluneční, vodní a energie z biomasy.



Obr. 1.1 Vývoj a struktura spotřeby paliv a energie do roku 2060
(prognóza firmy Shell) [3]

Při spalování fosilních paliv (uhlí, ropa, zemní plyn), dochází ke vzniku nežádoucích látek, které se uvolňují do atmosféry. Z důvodu stále se zpříšňujících požadavků na ochranu životního prostředí dochází k modernizaci elektráren. Především je kladen důraz na čistící systém, který má za úkol odloučit nežádoucí látky v rozsahu, který je stanoven legislativou.

Další možností, jak brát ohled na životní prostředí, je využití energie z obnovitelných zdrojů. Této energii se také říká “zelená” energie, z důvodu minimálního dopadu na životní prostředí. Společnost si dobře uvědomuje problematiku globálního oteplování naší planety a okolnosti s tím spojené, proto roste popularita a zájem o alternativní zdroje energie. Dochází k výzkumu a rozvoji této průmyslové oblasti a k začlenění do společnosti.

Jedna podmnožina alternativních zdrojů energie je právě energie z biomasy. Způsoby využití biomasy k energetickým účelům jsou patrné z tab.1.1.

Typ konverze biomasy	Způsob konverze biomasy	Energetický výstup	Odpadní materiál nebo druhotná surovina
thermochemická konverze (suché procesy)	spalování	teplo vázané na nosič	popeloviny
	zpilyňování	generátorový plyn	dehtový olej, uhlíkaté palivo
	pyrolýza	generátorový plyn	dehtový olej, pevné hořlavé zbytky
biochemická konverze (mokrý procesy)	anaerobní fermentace	bioplyn	fermentovaný substrát
	aerobní fermentace	teplo vázané na nosič	fermentovaný substrát
fyzikálně-chemická konverze	esterifikace bioolejů	metylester biooleje	glycerin

Tab.1.1 Způsoby využití biomasy k energetickým účelům [3]

Vhodnost aplikace technologických procesů na různé druhy biomasy je naznačena v tab.1.2. Z tabulky je zřejmé, že spalování suché biomasy, anaerobní fermentace vlhké biomasy a výroba kapalných alternativních paliv z biomasy jsou nejvhodnější a v současné době nejrozšířenější způsoby energetického využití dostupné biomasy na současné technické a technologické úrovni [3].

Druh biomasy	Ostatní procesy		Suché procesy			Mokrý procesy		
	esterifikace bioolejů	získávání odpadního technologického tepla	spalování	zplyňování	pyrolýza	alkoholová fermentace	aerobní fermentace	anaerobní fermentace
energetické plodiny lignocelulózové (dřevo, sláma, píce, obiloviny)	0	1	3	1	1	1	2	2
olejnaté plodiny (řepka, slunečnice, len)	3	0	2	0	0	0	0	2
energetické plodiny škrobnaté nebo cukernaté (brambory, cukrová řepa, obiloviny)	0	0	1	1	1	3	0	1
odpady z živočišné výroby (exkrementy, mléčné odpady)	0	2	1	1	1	0	2	3
organický podíl komunálních odpadů	0	1	3	2	2	0	1	3
organický odpad z potravinářské nebo jiné průmyslové výroby	0	1	1	0	0	2	2	3
odpady z dřevařských provozů	0	0	3	2	2	0	0	0
odpady z lesního hospodářství	0	1	3	2	2	0	1	2
rostlinné zbytky ze zemědělské prvovýroby a z péče o krajinu	0	1	3	1	1	0	1	2
získané produkty	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII

Tab.1.2 Vhodnost aplikace způsobů konverze biomasy k energetickým účelům [3]

Legenda: aplikace technologie v praxi

0 – nelze použít nebo se v praxi nevyužívá

1 – technicky zvládnutelná technologie, avšak v praxi nepoužívaná

2 – vhodné jen pro určité technicko-ekonomické podmínky

3 – často používaná technologie

I – olej, II – teplo vázané na nosič, III – teplo vázané na nosič, IV – hořlavý plyn (metan), V – pevné palivo, dehtový olej, plyn, VI – etanol, metylalkohol, VII – teplo vázané na nosič, VIII – metan

V posledních letech výrazně stoupá zájem o technologii výroby bioplynu. Bioplyn a bioplynové systémy představují energetické zdroje s vysoce pozitivními přínosy pro ochranu a rozvoj životního prostředí. Protože bioplyn zatím není schopen vytlačit fosilní paliva z jejich dominantního postavení na trhu s energiemi, má na rozdíl od nich zcela neomezené perspektivy pro budoucí využití.

2. Biomasa

2.1 Co je biomasa

Biomasa je definována jako substance biologického původu (pěstování rostlin v půdě nebo ve vodě, chov živočichů, produkce organického původu, organické odpady). Biomasa je buď záměrně získávána jako výsledek výrobní činnosti, nebo se jedná o využití odpadů z lesní, zemědělské a potravinářské výroby, z komunálního hospodářství, z údržby krajiny a péči o ni [3].

Teoretické přepočty různých odborníků uvádějí roční celosvětovou produkci biomasy ve výši 100 miliard tun, jejíž energetický potenciál se pohybuje kolem 1400 EJ. To je téměř pětikrát více, než činí roční světová spotřeba fosilních paliv (300 EJ) [3].

2.2 Biomasa využitelná k energetickým účelům

Energetickou biomasu lze rozdělit do pěti základních skupin [3]:

1. fytomasa s vysokým obsahem lignocelulózy,
2. fytomasa olejnatých plodin,
3. fytomasa s vysokým obsahem škrobu a cukru,
4. organické odpady a vedlejší produkty živočišného původu,
5. směsi různých organických odpadů.

Pro získávání energie se využívá [3]:

a) Biomasa záměrně pěstovaná k tomuto účelu: cukrová řepa, cukrová třtina (pro výrobu etylalkoholu), brambory, obilí, energetické dřeviny (vrby, topoly, olše, akáty a další stromové a keřovité dřeviny), olejniny (z nich nejvýznamnější je řepka olejná pro výrobu jedlých olejů a metylesterů).

b) Biomasa odpadní

- Rostlinné zbytky ze zemědělské prvovýroby a údržby krajiny: řepková sláma, kukuřičná a obilná sláma, zbytky po likvidaci křovin a lesních náletů, zbytky z lučních a pastevních areálů, odpady ze sadů a vinic.
- Odpady z živočišné výroby: zbytky krmiv, exkrementy z chovů hospodářských zvířat, odpady mléčnic, odpady z přidružených zpracovatelských kapacit.
- Komunální organické odpady z venkovských sídel: odpadní organické zbytky z údržby zeleně a travnatých ploch, kaly z odpadních vod, organický podíl tuhých komunálních odpadů.

- Organické odpady z potravinářských a průmyslových výroby: odpady z dřevařských provozoven (odřezky, hobliny, piliny), odpady z provozů na zpracování a skladování rostlinné produkce, odpady z mlékáren, odpady z jatek, odpady z lihovarů a konzerváren, odpady z vinařských provozoven.
- Lesní odpady (dendromasa): dřevní hmota z lesních probírek, kořeny po těžbě dřeva, pařezy, palivové dřevo, kůra, větve, manipulační odřezky, klest.

2.3 Způsoby využití biomasy k energetickým účelům

Způsob využití biomasy k energetickým účelům je do značné míry předurčen fyzikálními a chemickými vlastnostmi biomasy. Velmi důležitým parametrem je vlhkost, resp. obsah sušiny v biomase. Hodnota 50% sušiny je přibližná hranice mezi mokřými procesy (obsah sušiny je menší než 50%) a suchými procesy (obsah sušiny je větší než 50%). Z principiálního hlediska lze rozlišit několik způsobů získávání energie z biomasy (viz tab.1.1) a přípravy biomasy pro energetické využití [3]:

a) termochemická přeměna biomasy (suché procesy pro energetické využití biomasy):

- spalování,
- zplyňování,
- pyrolýza,

b) biochemická přeměna biomasy (mokré procesy pro energetické využití biomasy):

- alkoholové kvašení,
- metanové kvašení,

c) fyzikální a chemická přeměna biomasy:

- mechanicky (štípání, drcení, lisování, briketování, peletování, mletí apod.),
- chemicky (esterifikace surových bioolejů),

d) získávání odpadního tepla při zpracování biomasy (např. při kompostování, aerobním čištění odpadních vod, anaerobní fermentaci pevných organických odpadů apod.).

Přestože existuje více způsobů využití biomasy k energetickým účelům, v praxi převládá ze suchých procesů spalování biomasy, z mokřých procesů výroba bioplynu anaerobní fermentací. Z ostatních způsobů dominuje výroba metylesteru kyselin bioolejů, získávaných v surovém stavu ze semen olejnatých rostlin [3].

2.4 Základní podmínky vzniku biomasy

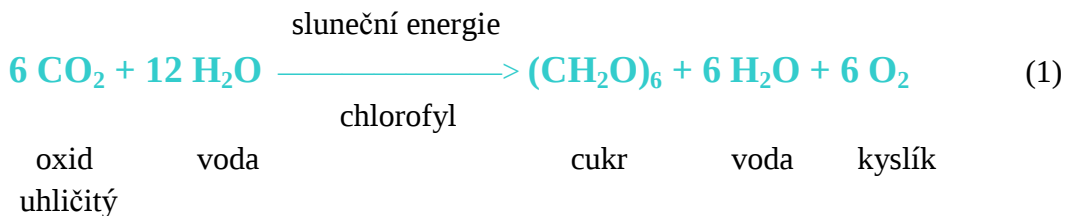
V zemské atmosféře a na zemském povrchu stále dochází k fyzikálnímu a chemickému oběhu prvků a sloučenin [3].

Všechny látky, které jsou součástí oběhu, jsou složeny z chemických prvků. Z prvků nacházejících se v periodické soustavě se mnohé v přírodě nevyskytují (technecium, francium, astat, aktinium), nebo se vyskytují ve velmi malé koncentraci a jejich použití má malý význam (např. prvky vzácných zemin). Významné postavení mají organické sloučeniny, které jsou syntetizované převážně živými organismy pouze z několika prvků: vodíku, kyslíku, uhlíku, dusíku, fosforu a síry, stopové prvky však také mají svůj význam (např. železo, měď, draslík, sodík atd.) [3].

Pro zachování rovnováhy v biosféře má nezastupitelnou úlohu „živá biomasa“. Biochemické reakce zabezpečují trvalý oběh biogenních prvků a přeměňují sluneční energii na chemickou energii, která se využívá jako energetický zdroj pro všechny biochemické procesy. Hlavní význam má fotosyntéza a fotochemické reakce [3].

Při fotosyntéze vzniká z oxidu uhličitého a vody za spolupůsobení enzymů, chlorofylu a světelné energie velké množství organických látek. Při fotochemických reakcích se redukuje oxid uhličitý na cukry a voda se oxiduje za vzniku molekulového kyslíku.

I když je mechanismus fotosyntézy složitější, je možné tuto biochemickou reakci za účasti světelné energie a chlorofylu schematicky zapsat stechiometrií (1) [3]:



Fotosyntéza je základní proces v přírodě, který zabezpečuje interakci sluneční energie, vody a oxidu uhličitého za vzniku složitých organických látek. Je to nejdůležitější a svým rozsahem převládající chemická reakce na světě, zdroj kyslíku a chemické energie, bez které by byl život na naší planetě nemožný [3].

Fotosyntetické organismy mají tedy hlavní roli v oběhu látek. Fixují atmosférický oxid uhličitý a produkují kyslík. Významnou roli mají též různé aerobní i anaerobní mikroorganismy ve vodě a půdě, které rozkládají organické sloučeniny. Z plyných zplodin tohoto rozkladu je nejdůležitější oxid uhličitý (CO₂), kromě něho vzniká metan (CH₄), sirovodík (H₂S), merkaptany, vodík (H₂) a další produkty. Část těchto produktů se mění fotochemickými a jinými reakcemi, část je využívána v půdě a vodě různými mikroorganismy [3].

Život na zemi i oběh látek v přírodě jsou podmíněny působením energie slunečního záření. Žádný biologický systém není totiž energeticky nezávislý, ale závisí na příkonu energie mimo sebe (zvenčí) [3].

3. Bioplyn

3.1 Princip tvorby bioplynu

Bioplynový proces, anaerobní fermentace či anaerobní digesce je děj, se kterým se často setkáváme ve volné přírodě. Jako příklad lze uvést usazeniny na dně moří, řek a jezer, močály, rašeliniště, hnojiště, bahnité plochy apod. V podstatě se jedná o rozklad složitých makromolekulárních organických látek (tuky, bílkoviny, proteiny, apod.) na nízkomolekulární sloučeniny, které jsou následně přetvářeny metanogenními bakteriemi na anorganické látky a plyn [6].

3.2 Základní údaje o procesu

Proces, při kterém anaerobní mikroorganismy rozkládají organické látky za tvorby metanu, se nazývá metanizace, někdy také metanová fermentace, metanové kvašení, anaerobní fermentace, anaerobní digesce, biogasifikace, biometanizace, biochemická konverze organické látky atd.

Anaerobní proces – metanizace – je tedy soubor dějů, při nichž směsná kultura mikroorganismů postupně rozkládá bez přístupu vzduchu organické látky (substrát) přítomné ve zpracovávaných materiálech. Těmito materiály mohou být kaly, odpadní vody a organické odpady. Konečným produktem je „stabilizovaná organická hmota“ obsahující i narostlou biomasu a dále plyn, obsahující hlavně metan (CH_4), oxid uhličitý (CO_2), v některých případech i sirovodík (H_2S), vodík (H_2) a dusík (N_2) [1].

Anaerobní rozklad organických látek vyžaduje koordinovanou metabolickou součinnost různých mikrobiálních skupin a podle nich je možno tento proces rozdělit na následující čtyři fáze: hydrolýzu, acidogenezi, acetogenezi a metanogenezi [1].

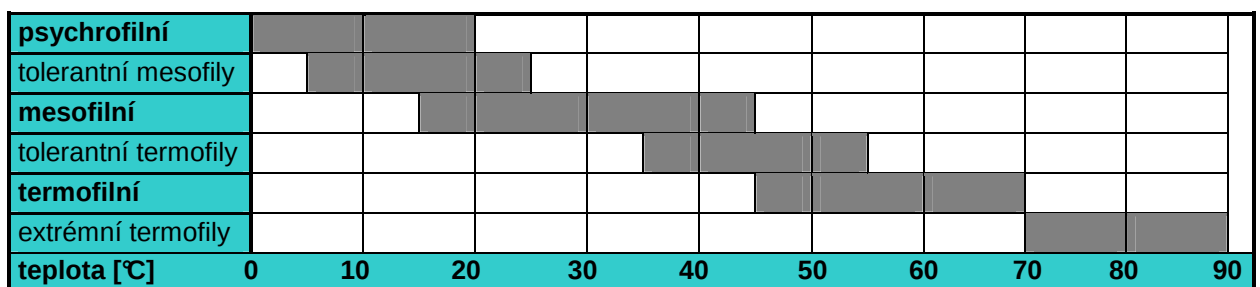
I. fáze – HYDROLÝZA – začíná v době, kdy prostředí obsahuje vzdušný kyslík. Předpokladem pro její nastartování je mimo jiné dostatečný obsah vlhkosti – nad 50% hmotnostního podílu. Hydrolytické mikroorganismy ještě striktně nevyžadují bezkyslíkaté prostředí. Enzymatický rozklad mění polymery (polysacharidy, proteiny, lipidy atd.) na jednodušší organické látky (monomery) [3].

II. fáze – ACIDOGENEZE – je další rozklad produktů hydrolýzy na jednoduché organické látky, hlavně na nižší mastné kyseliny, alkoholy, CO_2 a H_2 pomocí acidogenních bakterií [1]. Zpracovávaný materiál může obsahovat ještě zbytky vzdušného kyslíku, v této fázi však dojde definitivně k vytvoření anaerobního (bezkyslíkatého) prostředí. Zajistí to četné kmeny fakultativních anaerobních mikroorganismů, které se aktivují v obou prostředích [3].

IV. fáze – METANOGENEZE – je tvorba metanu z kyseliny octové (CH_3COOH) acetotrofními metanogenními bakteriemi a z jednoulíkatých substrátů, a tvorba metanu z CO_2 a H_2 hydrogenotrofními metanogenními bakteriemi [1].

Z hlediska teplotního režimu rozlišujeme metanizaci kryofilní (0 až 5°C, není technicky použitelná), psychofilní (5 až 27°C), mezofilní (27 až 45°C) a termofilní (45 až 60°C) [1].

V tab. 3.1 je znázorněno rozdělení mikroorganismů do teplotních skupin. Podle různých autorů bývá upravováno, případně bývají vkládány meziskupiny jako „termotolerantní druhy“.



Tab. 3.1 Teplotní rozdělení typů mikroorganismů [3]

3.3 Historické úvahy, souvislosti a data

Anaerobní mikroorganismy produkující metan patří mezi nejstarší živé organismy na Zemi. Jejich různé druhy se stále a účinně samovolně množí, přestože jejich nároky na bezkyslíkaté prostředí jsou vždy vysoké a jejich citlivost na přítomnost kyslíku je někdy až extrémní. Kyslík je prudkým jedem pro všechny druhy metanogenních organismů a to i ve velmi nízkých koncentracích. Jejich přirozené přežívání je však dáno velmi těsnou symbiózou s mnoha jinými mikroorganismy. Tyto mikroorganismy jsou ve

svých životních funkcích s metanogeny neoddělitelně spjaty. Nikde v přírodě nelze nalézt metanogenní kultury jako samostatná společenství, neboť tyto mikroorganismy se úspěšně množí právě jen ve směsných kulturách, v nichž jim jejich symbionti zajišťují nejen energetické zdroje, ale i trvale bezkyslíkaté prostředí [1].

Historicky zasahují metanogenní organismy až do nejzazších fází vývoje života na Zemi, do období mnoha desítek či spíše set milionů let předtím, než se v atmosféře vůbec objevil první kyslík. Teprve poté byl zahájen jejich symbiotický vývoj s mikroorganismy aerobními resp. fakultativně aerobními, který metanogenům umožnil úspěšně přežít až do dnešních stavů i v prostředích, kde je obklopuje pro ně vysoce toxický kyslík. Vývojově měly metanogeny na problém přizpůsobení se v kyslíkatém prostředí ovšem dost času, neboť toto se odehrávalo v prehistorii, kde i jeden milion let je krátký časový úsek. Navíc první fotosyntetizanti začali „znečišťovat“ ryze anoxickou atmosféru pravěké Země kyslíkem jen velmi pomalu a postupně [1].

Metanogenní mikroorganismy si vyvinuly zcela specifický a principiálně dosud neúplně poznáný způsob ochrany k přežití, kterým je zřejmě jejich již zmíněné těsné spojení s fakultativními anaeroby a dalšími typy mikroorganismů [1].

Agregace metanogenů s jejich symbionty tkví hlavně ve vytváření tenké vícenásobné vrstvy bakteriálních filmů, kde lze prokázat zřetelnou bakteriální stratifikaci. Při těchto uspořádáních může být uvnitř biofilmové vícečetné vrstvy udržováno prostředí vyhovující metanogenům, i když okolo se pohybující kapalná fáze nemá pro ně optimální podmínky. Velmi těsné uspořádání různých bakterií výrazně usnadňuje i mezibuněčný transport produktů a nutrietů [1].

Biofilm přitom nemusí tvořit větší souvislou rovinnou vrstvu. Spíše a častěji se vyskytuje v podobě vzájemně volně pohyblivých vícevrstevných granulí o rozměrech dosahujících někdy až 8 mm. Tyto agregace napomáhají metanogenům nejen k růstu a množení se, nýbrž i k přežívání za podmínek pro ně nevhodných [1].

V přírodě běžně nalézáme metan ve více typech plynů. Metan v plynech bahenních je bezesporu přímým výsledkem bakteriálního rozkladu organické hmoty a tudíž je bez námitek do vytvořené kategorie „bioplyn“ zařaditelný [1].

První systematické výzkumy bioplynu provedl italský přírodovědec Alessandro Volta. Kolem roku 1770 jím Volta bahenní plyn ze sedimentu hornoitalských jezer a konal pokusy s jeho spalováním. Anglický fyzik Faraday rovněž experimentoval s bahenním plynem a identifikoval ho jako uhlovodík. Ale teprve roku 1821 se Avogadrovi podařilo sestavit vzorec metanu (CH_4). Také slavný francouzský bakteriolog Pasteur konal roku 1844 pokusy s bioplynem, který získával z hnoje. Byl první, kdo navrhl použít koňský hnůj z pařížských povozů k výrobě plynu pro pouliční osvětlení [2].

Anaerobní vyhnívací proces dostal velmi silné podněty na konci 19. století, když se zjistilo, že touto metodou lze čistit odpadní vody. V roce 1897 bylo v jednom ústavu pro léčbu lepry v indické Bombaji postaveno první zařízení, v němž byl plyn využit ke svícení a od roku 1907 také pro pohon motorů vyrábějících elektrický proud [2].

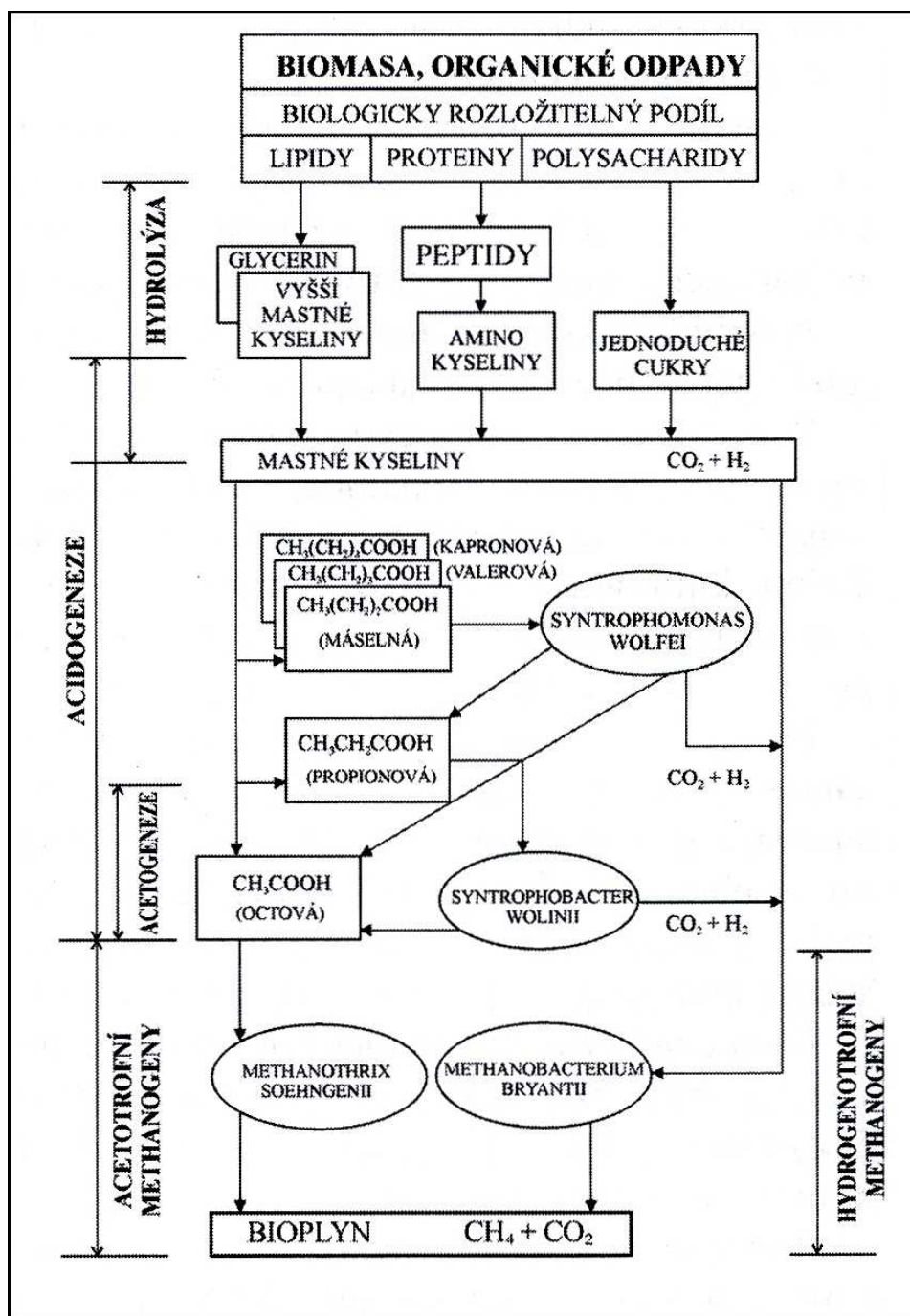
Teprve technické úspěchy získávání bioplynu z čištění splaškových odpadních vod motivovaly snahy o rozšíření aplikace i na jiné organické substráty. Tak byly aplikovány procesy anaerobní fermentace na nejrůznějších potravinářských i

zemědělských odpadech. Souběžně s vývojem reaktorových technologií pro anaerobní fermentaci organických odpadů byla v 60.-70. letech minulého století rozpoznána i nebezpečí plynoucí ze samovolné tvorby bioplynu ve skládkách komunálních odpadů. Metan se samozřejmě tvořil a ve skládkách mnohem starších, avšak teprve rozvoj konsumní společnosti přinesl ohromný nárůst produkce odpadů a s ním spojený stále se zvětšující objem skládek se stoupajícím podílem biologicky rozložitelných odpadů [1]. Impulem, rychle posunujícím vývoj těžby a zpracování skládkových plynů, se pak stala řada neštěstí způsobených plynem, migrujícím do okolních terénů z neřízených skládek odpadů. Mnozíci se případy zranění nebo usmrcení osob skládkovým plynem, ať již toto bylo způsobeno udušením, požárem anebo explozí plynu, způsobily rychlý postup technických i legislativních opatření v oboru skládkování odpadů [1]. Od 70. let minulého století se již technologie anaerobní fermentace neomezuje pouze na odpady. Je úspěšně ověřeno i biologické zplynění záměrně pěstované (tzv. energetické) biomasy, ať již se jedná o zelenou dužnatou biomasu (krmná kapusta, vodní hyacint apod.) anebo o dřevní prutovou anebo štěpkovou biomasu (většinou rychle rostoucí listnaté dřeviny).[1]

3.4 Obecné procesy vedoucí ke vzniku bioplynu

Metanová fermentace musí být chápána vždy jako soubor na sebe navazujících procesů, v nichž vlastní metanogeny představují pouze poslední článek v řetězci biochemické konverze [1].

Prvé fáze rozkladu organické hmoty nejsou uskutečňovány vlastními metanogeny a začínají často ještě v přítomnosti kyslíku. Hydrolytické rozklady makromolekulárních látek především typu polysacharidů, lipidů a proteinů mohou probíhat jak v přítomnosti, tak i v nepřítomnosti vzduchu, činností fakultativních anaerobů a později i ryzích anaerobů v tak zvané kyselinotvorné (acidogenní) fázi. Primární štěpení polysacharidů, hydrolýza triglyceridů i hydrolýza a deaminace peptidů poskytují hlavně jednoduché cukry a alifatické karbonové kyseliny. Jednoduché cukry, nižší alifatické kyseliny a alkoholy jsou pak společenstvy dalších acidogenních a tzv. syntrofních mikroorganismů dále zpracovávány na kyseliny s kratšími řetězci, alkoholy a plyny zastoupené hlavně oxidem uhličitým a vodíkem. Protože tato fáze, někdy též souhrnně nazývána jako „kyselá“, je uskutečňována mikrobiálními společenstvy, která již jsou schopna činností i ve zcela bezkyslíkatém prostředí, vytvářejí se v jejím průběhu podmínky pro současný rovnovážný rozvoj symbiotických metanogenů, přičemž i primární hydrolytické procesy se pak realizují v plně anaerobních podmínkách. Vzájemná vazba procesů a produktů při tvorbě bioplynu je znázorněna na obr. 3.1 [1].

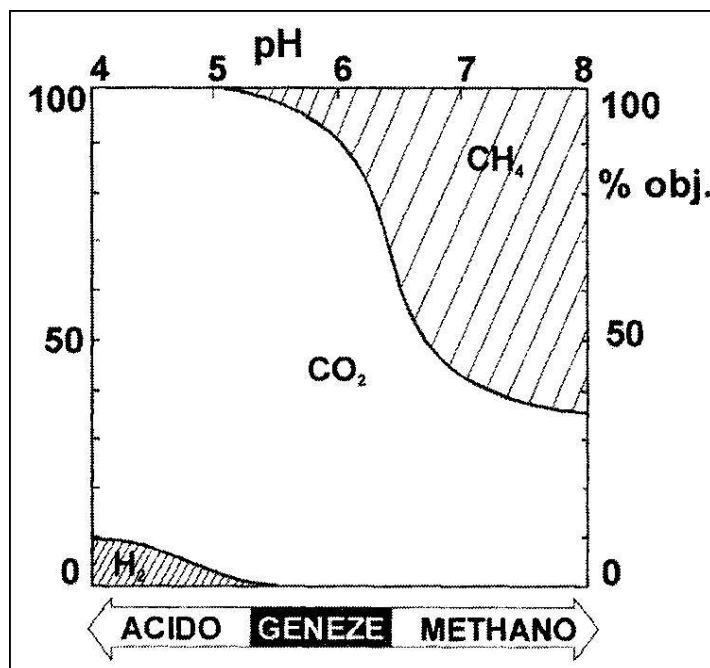


Obr. 3.1 Schéma vzniku bioplynu z biologicky rozložitelných odpadů [1]

Fakultativní anaeroby, představované početnými hydrolytickými a acidogenními mikroorganismy, schopnými činnosti v přítomnosti i nepřítomnosti kyslíku, zajistí poměrně rychle vytvoření plně anaerobního prostředí, v němž se pak mohou rozvíjet také metanogeny. Acidogeny přitom produkují oba hlavní substráty pro tvorbu metanu. Těmito substráty je jednak kyselina octová, která je zpracovávána na metan tzv. acetotrofními metanogeny a jednak směs vodíku a oxidu uhlíčitého, která je ještě rychleji konvertována na metan hydrogenotrofními metanogeny. Velmi rychle se

generující hydrogenotrofy způsobují prakticky úplné vymizení vodíku z produkovaného bioplynu (obr. 3.2) [1].

Objevení se vodíku v bioplynu vždy svědčí o narušení rovnováhy mezi acido a metanogenními procesy, které je obvykle provázeno i poklesem pH a může mít četné příčiny dané například přetížením reaktoru, nevhodnou skladbou substrátu anebo inhibicí činnosti hydrogenotrofních bakterií [1].



Obr. 3.2 Vývoj složení bioplynu při rozvoji metanogeneze [1]

Přesto, že se původně předpokládala velmi pestrá paleta látek, z nichž jsou metanogeny schopny metan produkovat, ukazují nejnovější výzkumy, že tyto mikroorganismy jsou ve výběru substrátů značně specializované. Jako prakticky majoritní zdroje metanu jsou prokázány právě jen kyselina octová (CH_3COOH) a směs CO_2 a H_2 [1].

U mnoha běžných organických substrátů, ať již jde o odpady, rostlinnou biomasu anebo různé kaly, pochází majoritní podíl metanu z rozkladu polysacharidů, většinou celulóзовých typů. Tuhy (lipidy) vynikají vysokou výtěžností bioplynu, avšak obvykle nebývají ve fermentované surovině většinově zastoupeny [1].

Proteiny jsou rovněž dobře rozkládány, avšak jejich zásadním problémem je obsah dusíku a síry v původních strukturách. Tato síra se pak dostává do bioplynu v naprosté většině jako sulfan (H_2S) a může být pak zdrojem problémů [1].

Tab. 3.2 uvádí produktivitu různých substrátů v procesu biometanizace.

	produkce bioplynu [m ³ /kg rozložené sušiny]	obsah metanu teoretický	obsah metanu prakticky nalezený
		[% obj.]	[% obj.]
polysacharidy a jednoduché cukry	0,75 - 0,90	52 - 54	50 - 58
proteiny	0,60 - 0,80		65 - 75
lipidy	1,10 - 1,60	74 - 76	70 - 85

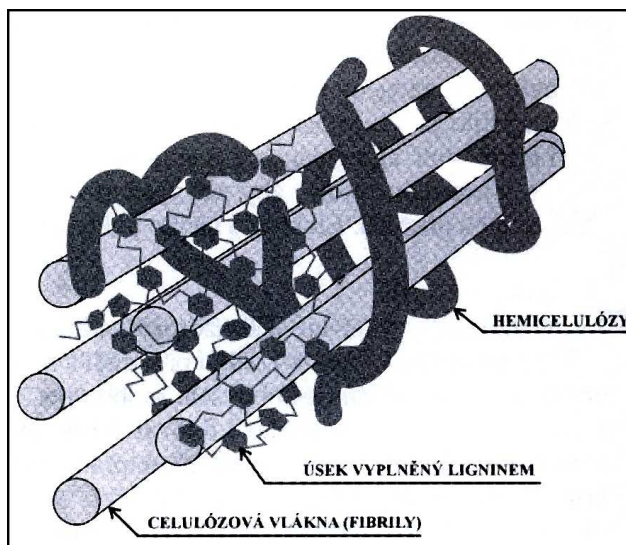
Tab. 3.2 Produktivita různých substrátů v procesu biometanizace [1]

3.5 Chemická složení substrátů pro biometanizaci

Polysacharidy, proteiny a lipidy jsou hlavní zdroje, které poskytují v biologicky rozložitelných podílech odpadů či biomasy metan. Jen v několika případech však nejsou polysacharidy zdrojem hlavním a jsou v produkci metanu méně významné než proteiny anebo lipidy. Tato situace nastává při zpracování některých druhů odpadních vod a při zpracování průmyslových odpadů, např. z jatečních výroby. Hlavním zdrojem pro vznik metanu je většinou ostatních případů skupina polysacharidů. U skládkových plynů a u anaerobní fermentace rostlinné biomasy jsou to jednoznačně polysacharidy typu celulózy a hemicelulózy [1].

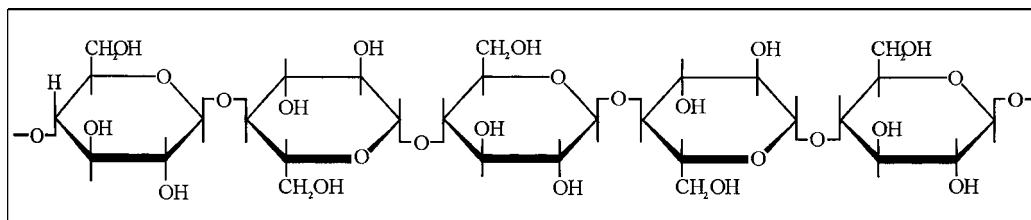
3.5.1 Polysacharidy a rostlinná biomasa

Vlastní biomasa rostlin včetně dřevin je tvořena zesílenými stěnami buněk. Buněčná struktura je kompozitní povahy, kde dlouhé řetězce celulózy vytvářejí jakousi „buněčnou armaturu“ vytvořenou z vláken – celulózových fibril [1]. Celulózová vlákna jsou obtáčena rozvětvenými řetězci hemicelulózy a struktura je jako celek zpevněna zesíťovanou výplní ligninu (obr. 3.3) [1].



Obr. 3.3 Schématické znázornění struktury rostlinné buněčné stěny [1]

Celulóza je schopna vytvářet krystalické formy a její řetězce jsou různě prostorově orientovány (spirální i lineární struktury). Základní cukernou složkou celulózy je D-glukóza. V průměrném řetězci celulózy je vázáno za sebou okolo 1000 molekul glukózy (viz. obr. 3.4). Hemicelulózy jsou oproti celulóze mnohem složitější heteropolysacharidy, jsou většinou amorfni a obsahují rozvětvené řetězce. Je-li celulóza buněčnou armaturou, pak hemicelulóza s afinitou k celulóze a se svými rozvětvenými řetězci je podpůrnou, resp. prostorovou armaturou celého systému a současně i pojícím „cementem“ [1].



Obr. 3.4 Celulóza

3.6 Chemické složení bioplynu a jeho vlastnosti

Bioplyn je svým chemickým složením jednoduchým i komplikovaným systémem současně. Jednoduché je vždy majoritní složení bioplynu. Jedná se o složky, které jsou zastoupeny v jednotkách objemových procent a výše. Reaktorové bioplyny jsou prakticky tvořeny pouze dvousložkovou směsí metanu (CH_4) a oxidu uhličitého (CO_2) v různých poměrech podle podmínek biometanizace a podle kvality substrátu. Obvykle se do majoritních složek bioplynů ještě zahrnují i další anorganické plyny přítomné v malých obsazích v desetinách objemového procenta. Velmi komplikované je ale složení stopových příměsí v bioplynech. Ve stopových složkách je též zřetelná diference mezi bioplyny reaktorovými a skládkovými [1]. Vlastnosti bioplynu jsou uvedeny v tab. 3.3.

Vlastnosti	Hlavní složky bioplynu			Směs (65% CH_4 a 35% CO_2)
	CH_4	CO_2	H_2S	
průměrný obsah [obj. %]	55 - 75	24 - 44	0,1 - 0,7	100
třaskavá směs ve směsi se vzduchem [obj. %]	5 - 15	-	4 - 45	6 - 12
zápalná teplota [$^{\circ}\text{C}$]	700	-	270	650 - 750
kritický tlak [MPa]	4,7	7,5	9,0	7,5 - 8,9
kritická teplota [$^{\circ}\text{C}$]	-81,5	31,0	100	-82,5
hustota [kg/m^3]	0,72	1,98	1,54	1,2

Tab. 3.3 Vlastnosti bioplynu [7]

3.6.1 Majoritní složky v bioplynech

Majoritní složky bioplynu jsou u kvalitních plynů pouze dvě a to metan (CH_4) a oxid uhličitý (CO_2). Obsahy veškerých dalších plynů jsou v úrovních nejvýše desetin procenta (u kvalitního bioplynu).

V majoritních složkách je poměrně velký rozdíl mezi reaktorovým a skládkovým bioplynem. Skládka odpadů, na rozdíl od reaktoru, není tělesem ideálně plynotěsným a procesy difúzní i vlivy měnicího se barometrického tlaku téměř vždy způsobí, že v plynu je naředěn zůstatek ze zreagovaného vzduchu anebo dokonce, že plyn obsahuje určitý podíl nezměněného přísátého vzduchu [1].

Zastoupení obou hlavních složek (metanu a oxidu uhličitého) v bioplynu se podle literatury liší. Množství metanu v bioplynu se pohybuje v širokých mezích a to od 50 do 85 % obj. V čem se ale různé literární prameny shodnou je, že proteiny a lipidy poskytují vyšší výtěžky a vyšší koncentrace metanu oproti polysacharidům.

Typické obsahy metanu v bioplynu produkovaném z různých technologických procesů jsou uvedeny v tab. 3.4 [4].

Bioplyn	Obsah CH_4 [obj. %]
z čištění odpadních vod	50 - 85
ze stabilizace kalů	60 - 70
z agroindustriálních odpadů	55 - 75
ze skládek	35 - 55

Tab. 3.4 Obsah metanu v bioplynu z různých technologických procesů [4]

Určení přesné hranice obsahů metanu a oxidu uhličitého v bioplynu podle použitého substrátu je dosti nereálné, neboť proces ovlivňuje mnoho dalších parametrů. Je to především skladba a stav přizpůsobení bakteriálních kultur a dále teplota, pH, typ reaktoru, zatížení reaktoru a podobné vlivy. Na těchto parametrech závisí nejen poměrné zastoupení CH_4 a CO_2 v bioplynu, nýbrž i celkový měrný výtěžek metanu vztahený na hmotnostní jednotku zpracovávaného substrátu [1].

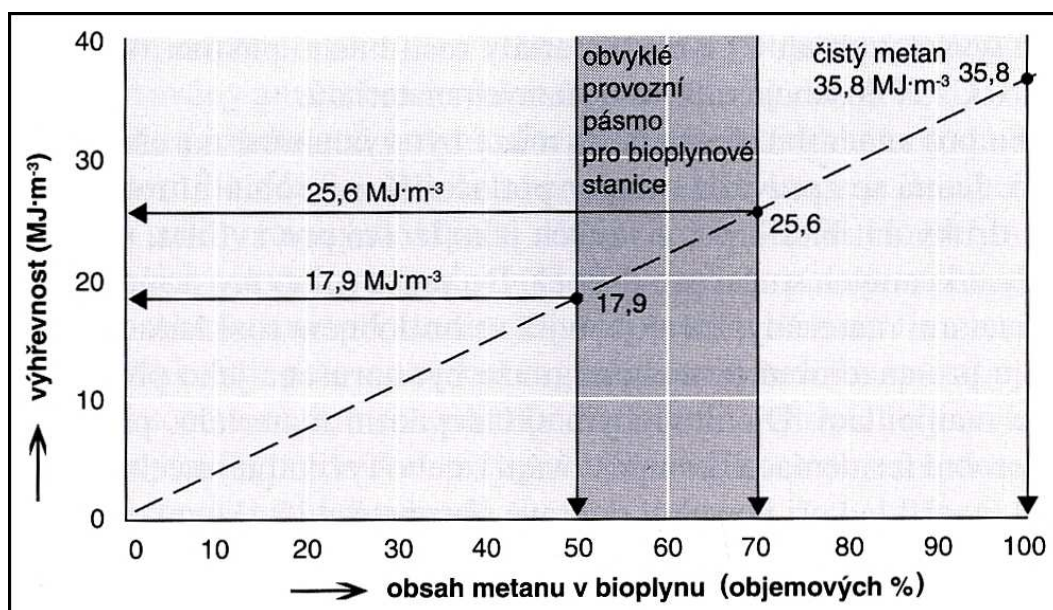
3.6.2 Minoritní složky v bioplynech

Oproti majoritnímu složení je chemická skladba minoritních komponent bioplynu velice pestrá. Chemické sloučeniny, které byly v bioplynech identifikovány a stanoveny v řádech stovek miligramů na krychlový metr a menších, se počítají na stovky v mnoha skupinách a typech derivátů. Počet identifikovaných látek lze v současnosti odhadnout na 400 – 500 [1].

Patří sem např. uhlovodíky, alkoholy a trioly, aldehydy a ketony, karbonové kyseliny, estery, halogenderiváty, aminy atd. [1].

Pro praktické účely jsou analýzy minoritních obsahů uhlovodíků téměř bezcenné, neboť tyto látky jen velmi málo přispívají k celkovému energetickému obsahu bioplynu.

Výhřevnost plynu je prakticky výlučně dána obsahem metanu [1]. Graf na obr. 3.5 vyjadřuje závislost výhřevnosti bioplynu na množství methanu.



Obr. 3.5 Výhřevnost bioplynu v závislosti na obsahu metanu [3]

3.7 Čištění bioplynu

Při všech v současné době používaných metodách využívání bioplynu je důležité odstranit halogenované uhlovodíky a sirovodík (H_2S). Fluorované a chlorované uhlovodíky jsou nebezpečné, protože nedokonalým spalováním se mohou tvořit dioxiny a dibenzofurany. H_2S vyvolává nebezpečí koroze následkem tvorby kyseliny sírové (H_2SO_4), která pak může kondenzovat ve spalovacích zařízeních. Z těchto důvodů je důležité před využíváním bioplynu odstranit z něj výše uvedené nečistoty. Míra čištění bioplynu závisí na zamýšleném způsobu jeho využití [4].

Z kapitoly 3.6 je známo složení bioplynu. Mezi majoritní složky obsažené v bioplynu patří metan (CH_4) a oxid uhličitý (CO_2) a mezi minoritní složky patří např. vodík (H_2), dusík (N_2) nebo sirovodík (H_2S , sulfan). Pokud má být zvyšována kvalita a tím výhřevnost bioplynu je nutné zvýšit podíl metanu v bioplynu. Toho lze dosáhnout snížením obsahu složek, které jsou v bioplynu zastoupeny. Těchto složek je celá řada, ale převážně se jedná o oxid uhličitý, vodu a jak už bylo zmíněno v předešlém sirovodík. Pokud se podaří tyto složky z bioplynu odstranit tak, že vyčištěný bioplyn obsahuje 95 a více % metanu, označuje se vzniklý bioplyn jako náhradní zemní plyn (SNG = Substitute Natural Gas).

Náhradní zemní plyn má složení podobné zemnímu plynu (viz tab. 3.5).

složení	vstupní surový plyn LFG	středněvýhřevný čistý plyn	vysokovýhřevný plyn SNG	zemní plyn
CH ₄ % obj.	61,0	60,8	94,9	98,2
CO ₂ % obj.	36,8	37,3	2,0	0,1
N ₂ % obj.	1,7	1,4	2,2	0,8
spal. teplo [MJ/m ³]	22,99	22,91	35,77	39,17

Tab. 3.5 Složení a spalné teplo skládkového (LFG), středněvýhřevného, vysokovýhřevného (SNG) a zemního plynu [1]

Bioplyn může být upravován na náhradní zemní plyn (SNG) následujícím sledem operací [3]:

- odstraněním vody
- odstraněním H₂S
- odstraněním CO₂
- odstraněním ostatních nečistot

3.7.1. Odstraňování vody z bioplynu

Nejdříve je zapotřebí z bioplynu odstranit nadbytečnou vlhkost. Ve většině případů však jde o prosté zadržení kapek či pěny [1]. Zadržení kapek vody nebo pěny lze dosáhnout použitím různých druhů filtrů nebo cyklónů [4]. Rozhodně je však třeba pečovat o řádné odstraňování kondenzátu z potrubí i z technologických zařízení, především z plynojemů. Plyn nasycený vodní parou při vysokých teplotách (37°C, někdy i 55°C u procesů termofilních) a nízkém tlaku nese s sebou značné množství vody, která kondenzuje jak ochlazením, tak i zvýšením tlaku [1].

Bioplyn vycházející z fermentoru je přibližně ze 100 % nasycen vodní párou a kromě toho většinou obsahuje takové množství sirovodíku, že na potrubích, armaturách, plynoměrech a plynových spotřebičích dochází ke korozi [2]. Aby se zmírnilo degradování materiálu vlivem koroze, používají se pro výrobu příslušenství nekorozivní nebo pokovené oceli.

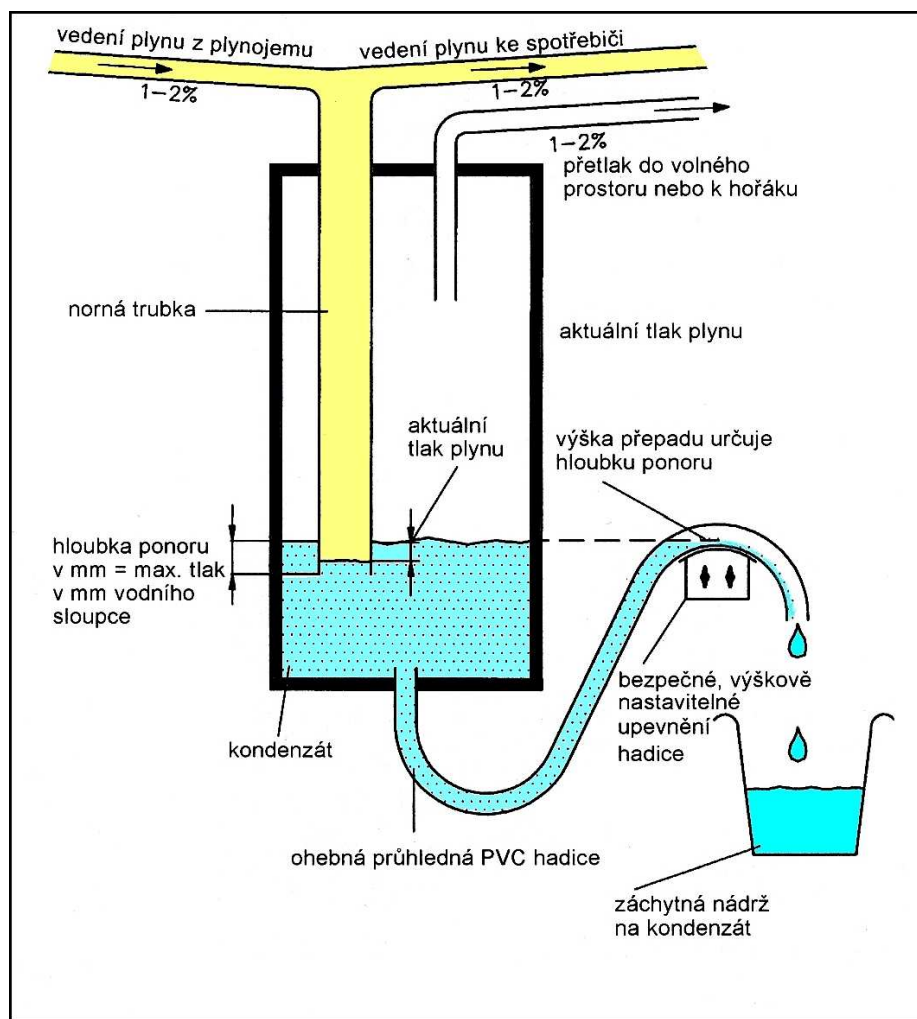
Přibližný obrázek o množství vody nesené v plynu poskytuje tab. 3.6.

Teplota [°C]	tlak nasycených vodních par [kPa]	obsah vodní páry [% obj.]	obsah H ₂ O při 100% nasycení [mg/m ³]
-25	0,0628	0,062	557
-20	0,1029	0,102	892
-15	0,1650	0,163	1 395
-10	0,2594	0,256	2 154
-5	0,4010	0,396	3 244
0	0,6100	0,602	4 846
5	0,8723	0,861	6 795
10	1,2277	1,212	9 396
15	1,7048	1,683	12 820
20	2,3377	2,307	17 290
25	3,1670	3,126	23 040
30	4,2426	4,187	30 360
35	5,6226	5,549	39 600
40	7,3756	7,280	51 140
45	9,5827	9,458	65 440
50	12,3330	12,172	82 980
55	15,7366	15,532	104 300
60	19,9147	19,655	130 200

Tab. 3.6 Absolutní vlhkost plynu za normálního tlaku [1]

Při intenzivním míchání může také docházet k vytváření aerosolů, tedy velmi jemně rozptýlených kapek kapaliny ze substrátu, které jsou pak přítomny v odčerpávaném plynu, usazují se a způsobují zarůstání trubek a jiných vnitřních prostor [2].

K prvnímu velkému odvodnění bioplynu dochází při ochlazení na teplotu okolí v zásobníku a potrubí. Trubky proto musí být uloženy v nezamrzném prostoru, nebo být dobře izolovány. Kromě toho nesmějí vytvářet sifony, tedy snížená místa, kde by se kondenzát zachytával. Naopak musí být se spádem uloženy tak, aby kondenzovaná voda mohla odtékat zpět buď do fermentoru, skladovací nádrže nebo do zásobníku, respektive do odlučovače kondenzátu [2]. Odlučovač kondenzátu je instalován na začátku tzv. plynové trasy v nezámezném prostoru (obr. 3.6). Tvoří ho barel, z něhož může odlučující se kondenzát odtékat přes sifon, aniž dochází k úniku bioplynu.



Obr. 3.6 Odlučovač kondenzátu s přetlakovou pojistkou [2]

Výška hladiny kondenzátu se většinou využívá jako vodní etalon pro nezbytnou přetlakovou pojistku. Hloubka ponoru trubky, v níž je tlak bioplynu, odpovídá přípustnému přetlaku ve fermentoru a plynojemu. U fóliových poklopů a zásobníků pracujících téměř bez tlaku musí být hloubka ponoru nastavena zvedáním a spouštěním sifonové hadice velmi jemně, aby přetlak nebyl příliš vysoký a aby se fólie nenapínala příliš silně, neroztrhla se nebo se neuvolnila z upnutí. U nezesílených polyetylén-etylén-vinyl-acetátových fólií o tloušťce 0,5 mm by hloubka ponoru neměla překročit hranici 5 až 10 mm vodního sloupce. Zesílené plachty mohou být zatíženy více. Horní hranice se zde neřídí tloušťkou materiálu, ale pevností svarů a upnutí. Ani u zesílených materiálů by však hloubka ponoru neměla překročit 20 mm vodního sloupce [2].

Plynovodní trubka, která při překročení přípustného vnitřního tlaku odvádí plyn do ovzduší nebo vytváří plynovou fakuli, musí mít velký průřez; neboť pokles tlaku při odfouknutí by měl být tak malý, aby ze sifonové trubice nebylo vytlačeno příliš mnoho kondenzované vody. Pak by totiž hladina vody v odlučovači mohla poklesnout natolik, že i po vyrovnání přetlaku se norná trubka už neponoří do vody a plyn bude stále unikat. Přetlak v plynovodním systému může vznikat v důsledku příliš rychlého načerpání

velkého množství substrátu do fermentoru, ale také následkem příliš malého odběru plynu ze zásobníku a při dlouhých přestávkách mezi míchacími cykly [2].

Přetlakový ventil mezi plynojemem a spotřebičem je nezbytný, pokud není instalována výše popsaná kombinace s odlučovačem kondenzované vody. Jako přetlaková pojistka může být zabudován mechanicky fungující ventil, ale je třeba pravidelně kontrolovat, zda náležitě těsní, zda se lehce otevírá a zda nekoroduje. Zmiňovaný odlučovač kondenzátu s přetlakovou pojistkou musí být také pravidelně kontrolován, a to na ztrátu vody odpařováním [2].

Pokud je požadováno nepřilíš hluboké vysušení bioplynu, je možno pro nejnižší úroveň odvodnění využít technologii tepelného čerpadla. Plyn je ve výměníku tepla ochlazen chladícím agregátem a odloučená voda (kondenzát) je z plynu odstraněna. Poté je plyn opět zahřát teplou (kompresní) částí chladícího agregátu. Při jednoduchém uspořádání a vyhovující spotřebě je tak plyn vzdálen od rosného bodu, což je ve většině případů požadovaný účel [1].

Je-li potřeba dosažení vysokého stupně čištění bioplynu, použijí se jiné metody. Nejčastěji se používají tyto metody:

- absorpce vody
- adsorpce vody
- chlazení plynu

1) Absorpce vody

Absorpce je realizována kapalnými sorbenty (glykoly). Absorpční sušící procesy s využitím di-nebo triethylenglykolu nejsou vhodné pokud jsou v bioplynu přítomny tepelně nestálé halogenované uhlovodíky. Chlorovodík (HCl) vzniklý z halogenovaných uhlovodíků okyseluje prací médium a způsobuje jeho polymerizaci [1].

2) Adsorpce vody

Adsorpce je realizována tuhými sorbenty (silikagel, alumin, molekulová síta). Nevýhodou adsorpčního čištění je nákladná termická regenerace adsorbentů. Dále se také při desorpci rozkládají halogenované uhlovodíky (reagují s vodou) a vzniká chlorovodík (HCl), který poškozuje adsorbenty [1].

3) Chlazení plynu

Další metodou vhodnou pro odstranění vody z bioplynu je chlazení plynu a následná kondenzace vody. Pokud je bioplyn ochlazen na teploty mezi 0 až 5 °C, tak kondenzuje největší podíl vodní páry. Při teplotě plynu okolo 35 °C a 100 % obsahu vlhkosti se odlučuje cca 35 g vody na 1 m³ bioplynu. Spolu s vodní párou se odlučují také ve vodě rozpustné stopové plyny, jako čpavek (NH₃, amoniak), sirovodík (H₂S) a aerosoly [2].

Vhodnou metodou může být také kombinace chlazení a vypírání glykoly, kde při nízkých teplotách ($-23\text{ }^{\circ}\text{C}$) se halogenované uhlovodíky nerozkládají a nevzniká chlorovodík (HCl). Obsah vody v bioplynu dosahuje hodnot až 56 g/m^3 , obsah vody v SNG by neměl přesahovat $0,1\text{ g/m}^3$ [1].

3.7.2 Odstraňování H_2S z bioplynu

Odsíření bioplynu je vedle vysušení nejdůležitějším opatřením ke snížení koroze [2]. Obsah síry v živých organismech je v průměru kolem 10% v sušině. Liší se podle typu rostliny nebo bakterie [4].

Síra je v bioplynech většinou pouze minoritní složkou. Za jistých situací se může stát složkou majoritní, a to v podobě sulfanu (H_2S , sirovodíku). Sulfan je také jedinou formou síry, která může v bioplynu narůst do významných obsahů. V bioplynu byly stanoveny i další formy organicky vázané síry, tyto složky jsou však vždy nalézány jen v minoritních obsazích [1].

Sulfan je chemicky velmi reaktivní, ve vodném prostředí, kde je vyvíjen, způsobuje černé zbarvení sedimentů, protože tvoří sirník železnatý z materiálů obsahujících železo. Jako reduktant H_2S reaguje s kyslíkem (O_2) a může být přeměněn na síru. H_2S je toxický pro rostliny, zvířata i člověka [4].

Množství sulfanu, které v plynu nalezneme, je přednostně určováno složením reakčního substrátu (tab. 3.7) [1].

druh substrátu	obsah H_2S v bioplynu [mg/m^3]
dřevní biomasa, papír, celulóza, rostlinný odpad	do 100
kaly z čištění městských splaškových vod	300 - 1500
živočišné odpady (skot)	500 - 800
živočišné odpady (drůbež, vepř)	4000 - 6000
potravinářské odpady s vysokým obsahem proteinů	

Tab. 3.7 Obsah sulfanu v bioplynu z různých substrátů [1]

Nejvíce síry obsahují proteiny – hlavně s cysteinem a metioninem – zde je síra v nejredukovanější formě [4]. Kromě proteinů může být vstupním zdrojem síry i anorganický síran, neboť ve složitých a samovolně se vyvíjejících společenstvech bakterií se vyskytují i sulfát – redukující druhy. Většinou však lze za hlavní zdroj síry považovat právě látky bílkovinné povahy. Vsázkové substráty na bázi rostlinné biomasy obsahují obvykle proteinů jen velmi málo, zvláště jde-li o biometanizaci dřevní hmoty, papíru anebo celulózy. Obsah síry v bioplynu je tedy zcela úměrný tomu, kolik jí je obsaženo v substrátu v biologicky zpracovatelné formě [1].

Odsířování je obzvláště důležité při použití bioplynu jako paliva v kogeneračních jednotkách, kdy výrobci požadují maximální obsah sulfanu do 1500 mg/m^3 bioplynu. Odsířování znamená další zvýšení investičních a provozních nákladů.

Některé druhy bioplynů mohou mít tak vysoké obsahy sulfanu, že jeho odstranění bývá velmi podstatné. Pro odsíření bioplynů lze samozřejmě navrhnout celou řadu čistících postupů prověřených za dlouhá léta v provozech karbonizačních i tlakových plynáren anebo v provozech zpracování vysoce sirných rop. Přesto, že některé odsiřovací metody byly z uhelného či ropného plynárenství přeneseny do procesů výroby bioplynu, není to cesta obvyklá. Technologie vypírek H_2S umožňují často i významná snížení obsahů CO_2 a byly by tak pro využití v případě bioplynu velmi zajímavé. Bohužel je většina těchto procesů příliš složitá a nákladná a jejich realizaci tak brání vysoké investiční a provozní náklady [1].

Mezi nejpoužívanější metody odstraňování sirovodíku z bioplynu patří:

- Dávkování solí železa do substrátu
- Odstranění sirovodíku chemickou oxidací
- Adsorpce sirovodíku na plynárenské hmotě
- Adsorpce sirovodíku na aktivním uhlí
- Mokrý vypírka sirovodíku
- Biologický způsob odstranění sirovodíku

1) Dávkování solí železa do substrátu

Pro technologické aplikace jsou vždy nejlépe přijímány takové procesy, které nevyžadují téměř žádné anebo dokonce vůbec žádné přídavné aparáty. Takovým postupem mohou být odsiřovací procesy prováděné přímo v reaktoru. K reagující suspenzi je přidána železitá anebo železnatá sůl, která reaguje se vznikajícím H_2S . Vysrážený sulfid železa je zachycen na tuhém zbytku a tak se síra dostává do kompostového substrátu a to v nerozpustné formě, snadno biologicky využitelné [1].

Jako zdroje železa lze použít chlorid železitý (FeCl_3), chlorsulfát železnatý (FeClSO_4) nebo vodárenské kaly z čiření při úpravě pitné vody [4].

Touto metodou lze snížit obsah H_2S v bioplynu až na hodnoty 12 až 35 mg/m^3 [4].

Jiná literatura uvádí, že obsah H_2S v bioplynu lze snížit na hodnotu okolo 100-150 mg/m^3 [1].

2) Odstranění sirovodíku chemickou oxidací

Nepříjemné důsledky přítomnosti sulfanu a sulfidů, jako je již zmíněná toxicita a zápach, lze omezit jejich chemickou oxidací. Mezi nejběžnější oxidační činidla použitelná pro tento účel patří chlor (Cl), peroxid vodíku (H_2O_2) a manganistan draselný (KMnO_4). Oxidační reakce ve všech případech probíhají dvěma směry v závislosti na pH prostředí. Při pH nižším než 7,5 probíhá oxidace sulfidů na elementární síru, při pH v zásadité oblasti nad 7,5 probíhá oxidace až na kyselinu sírovou. S tím také souvisí množství oxidačního činidla.

Teoretickou dávku činidla potřebnou na oxidaci 1 g H₂S uvádí tabulka 3.8. Ve skutečnosti je pro úplné odstranění sulfidů potřebná dávka 2-3 krát vyšší [4].

Činidlo	pH < 7,5	pH > 7,5
Cl ₂	2,1 g	8,4 g
H ₂ O ₂	1,0 g	4,0 g
KMnO ₄	3,3 g	13,2 g

Tab. 3.8 Teoretická dávka oxidačních činidel na oxidaci 1 g H₂S [4]

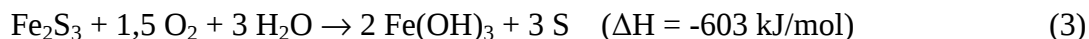
3) Adsorpce sirovodíku na plynárenské hmotě

Odsíření bioplynu mimo reaktor je možné uskutečnit s využitím klasického sorpčního postupu [1].

Jedná se o běžnou metodu odsiřování používanou v plynárenství. Principem je adsorpce (reakce) H₂S na tzv. suché plynárenské hmotě jejíž hlavní součástí je hydratovaný oxid železitý (Fe(OH)₃) [4]. Proces probíhá dle chemické stechiometrie (2).



Regenerace se provádí okysličením:



Čistící hmota při úplném nasycení může obsahovat až 15 % hm. síry. U bioplynů lze předpokládat spíše zpracování sírou bohatého sorbentu do kompostů než jeho regeneraci náročnými extrakčními procesy [1].

4) Adsorpce sirovodíku na aktivním uhlí

Úspěšné aplikace byly potvrzeny i pro využití dalšího historického postupu – odsíření při adsorpci na aktivním uhlí. Pokud je sorbován i desorbován plyn bez přítomnosti kyslíku, je možno z uhlí odhánět nezreagovaný sulfan. V přítomnosti kyslíku však na aktivních površích zachycené sulfidy rychle podlehnou oxidaci na elementární síru v exotermní reakci (4) [1].



Síra se pak koncentruje na povrchu aktivního uhlí. Takto nasycené uhlí je třeba buď regenerovat extrakčně (např. aromáty nebo sirouhlíkem) anebo termicky za teplot nejmeně 450-500 °C. Při nižších teplotách je desorpce síry velmi zdoluhavá a neúplná.

Tato desorpce musí probíhat v inertním plynu, aby síra nebyla spalována na oxid siřičitý (SO_2). Výhodou je však získání velmi čisté elementární síry [1].

Provozní demonstrace tohoto způsobu odsíření ukázala, že lze bioplyn o koncentracích 500-5000 $\text{mg H}_2\text{S/m}^3$ vyčistit až na úroveň pod 1 $\text{mg H}_2\text{S/m}^3$. Kolísání obsahů H_2S v plynu přitom neovlivní negativně proces desulfurace. Po desorpci síry horkým plynem zbývá ještě na uhlí síra v množství okolo 40 kg S/m^3 , což však neovlivní proces opětovného nasazení, neboť stále je zde ještě sorpční kapacita 150-200 kg S/m^3 . Síra získaná při regeneraci uhlí je žluté barvy s čistotou lepší než 95 % hm. a je dobře prodejná. Tento postup odsíření je možno aplikovat i pro vysoce zasiřené plyny s obsahy 10-15 $\text{g H}_2\text{S/m}^3$ [1].

5) Mokrý vypírka sirovodíku

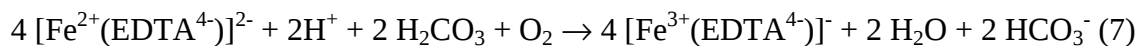
Z mokrých způsobů odsířování plynů jsou nejpoužívanější [4]:

- *praní alkalickými roztoky* (roztoky uhličitanu sodného- Na_2CO_3 , uhličitanu draselného- K_2CO_3 , fosforečnanu tridraselného- K_3PO_4 , soli slabých organických kyselin, monoetanolamin, dietanolamin, aj.)
- *praní suspenzemi sloučenin těžkých kovů* v alkalickém roztoku (suspenze Fe_2O_3 v roztoku Na_2CO_3) nebo roztoky solí těžkých kovů (roztoky solí Fe^{3+} , Cu^{2+})
- *praní organickými rozpouštědly* (metanol, dimethylformamid)
- *praní oxidovanou formou redoxního systému* jež vylučuje z H_2S přímo síru a regeneruje se vzduchem (organické systémy na bázi fenolů, chelatonát železito-sodný)

Z uvedených metod pro odsířování bioplynu nejlépe vyhovuje praní roztokem chelatonátu (etylendiamintetraacetátu) železito-sodného, jehož pH a tlumivá schopnost jsou upraveny přidáním hydrogenuhličitanu sodného. Tento roztok se připravuje ze Syntronu B (čtyřsodné soli kyseliny etylendiamintetraoctové – EDTA), síranu železnatého a uhličitanu sodného. Uhličitan sodný se reakcí s oxidem uhličitým, který je obsažen v bioplynu, převede na hydrogenuhličitan. Při zachycování H_2S probíhají reakce (5) a (6) [4]:



Výsledkem je prakticky okamžité vylučování síry v amorfní formě. Reakce může probíhat až do úplného vyčerpání železa s oxidačním číslem 3. To se projeví změnou barvy z kovově červené na žlutozelenou. Vyčerpaný pracovní roztok se pak regeneruje pomocí vzdušného kyslíku (7) [4]:

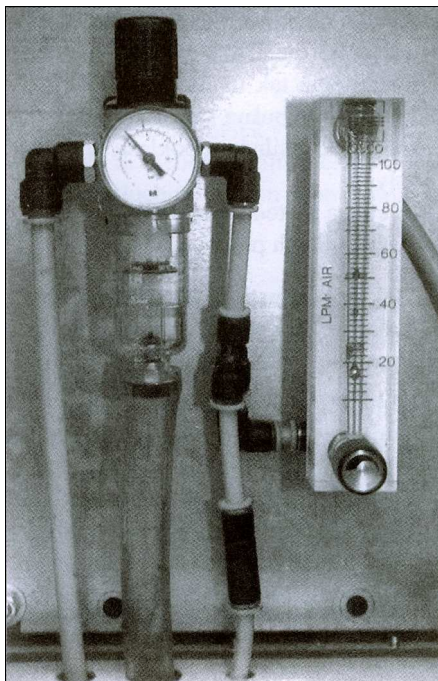


Celý proces odsiřování probíhá v protiproudé dvoustupňové pračce. V prvním stupni je bioplyn propírán pracovním roztokem, přičemž se vylučuje síra, která se usazuje na dně kolony. V druhém stupni je pracovní roztok regenerován vzduchem. Účinnost odsíření závisí na pH a na teplotě a dosahuje až 99% [4].

Při vypírání H_2S lze také často významně snížit obsah CO_2 v bioplynu. Většina těchto procesů je příliš nákladná a složitá a jejich realizaci tak brání vysoké náklady. Toto platí například o metodě vypírky plynu hluboce zchlazeným metanolem, kdy lze prakticky odstranit veškerý H_2S a současně i téměř libovolný podíl CO_2 (systém Rectisol). Poněkud méně nákladné jsou čistící postupy, které nevyžadují aplikaci hlubokého chlazení pracího média (např. proces Sulfinol s vypírkou vodným roztokem tetrahydrothiofendioxidu, procesy Alkazid s roztokem solí derivátů kyseliny aminoocetové anebo proces Selexol, který byl použit pro úpravy skládkových plynů). Přesto všechno nejsou odsiřovací postupy s kontinuální regenerací pracího média pro bioplyny hromadně uplatňovány, a to z již zmíněných ekonomických důvodů [1].

6) Biologický způsob odstranění sirovodíku

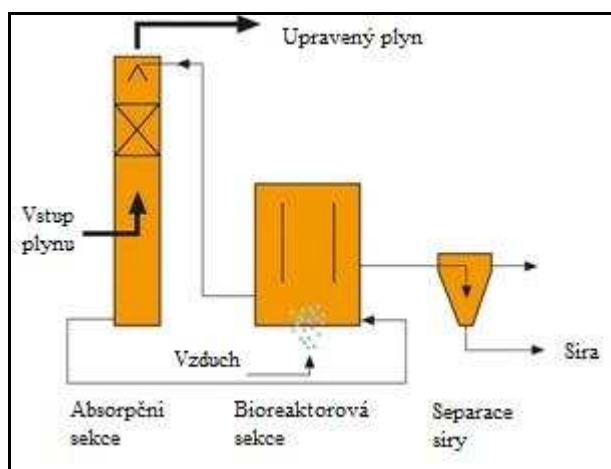
Metoda je založena na principu, že sirné bakterie (*Thiobacillus* sp.) ve vodním prostředí za aerobních podmínek oxidují H_2S na elementární síru a sírany v závislosti na teplotě a pH. Do reaktoru s fixovanou biomasou se přivádí současně bioplyn a vzduch (kyslík). Množství přidávaného vzduchu (kyslíku) je regulováno tak, aby bioplyn vycházející z reaktoru neobsahoval žádný kyslík. Je důležité dodržet vhodný poměr $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$, tak aby veškerý kyslík zoxidoval se sirovodíkem [4]. Vzduch je vháněn malým kompresorem, například membránovým pístovým kompresorem nebo šnekovým kompresorem. Pomocí regulátoru na obr. 3.7 lze vzduch kompresorem přesně dávkovat. Při správném dávkování je dosaženo odsíření až na 95%. Dávky vháněného vzduchu jsou tak malé, že nevzniká zápalná nebo výbušná směs, ani když dočasně dojde k silnému poklesu produkce bioplynu. Množství přiváděného vzduchu by mělo činit 3 až 5% přítomného množství bioplynu [2]. Při vyšších koncentracích kyslíku dochází ke snížení výtěžnosti metanu. Tímto způsobem lze dosáhnout snížení koncentrace H_2S v bioplynu na 200 ppm. Metoda je použitelná pro systémy s produkcí bioplynu v rozsahu od 20 do 560 m^3/h . [4].



Obr. 3.7 Regulátor vzduchu [2]

Technologických variant biochemické oxidace sulfanu na síru je celá řada. Principiálně lze rozlišit dva základní postupy a to přímé dmýchání vzduchu do anaerobního reaktoru anebo vypírka H_2S alkalickými medii a biooxidace zakoncentrovaných sulfidů v aerovaném reaktoru (např. systém Thiopaq) [1].

Technologie Thiopaq byla vyvinuta pro hluboké ostraňování H_2S z bioplynu. Schéma metody je na obr. 3.8. Je to spolehlivá, dostupná a nízkonákladová metoda. Thiopaq funguje při teplotě 30-40 °C a atmosférickém tlaku. Lze jí zpracovávat 50 až 3500 $\text{m}_\text{N}^3/\text{h}$ bioplynu. Této metody lze použít až do tlaku bioplynu 90 bar (proces Paques firmy Shell - obsah sirovodíku v bioplynu je menší než 4 ppm) [14],[15].



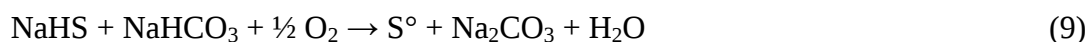
Obr 3.8 Schéma procesu Thiopaq [15]

Princip metody spočívá v tom, že bioplyn obsahující H_2S vstupuje do absorpční kolony, kde je skrácen kapalinou. Kapalina je zásadité povahy (např. uhličitán sodný Na_2CO_3 , soda) a absorbuje sirovodík obsažený v bioplynu. Z bioplynu odcházejícího vrchem kolony je prakticky odstraněn veškerý sirovodík. Sulfid obsahující kapalina je odváděna spodem kolony do bioreaktoru, kde dochází k oxidaci sulfidu bakteriemi ze vzduchu. Síra je z bioreaktoru odváděna a kapalina zbavená sulfidu je opět použita pro skrácení bioplynu v absorpční koloně [14],[15].

Absorpce sirovodíku uhličitánem sodným probíhá podle chemické rovnice (8).



Následná reakce hydrogensulfidu sodného (NaHS) s hydrogenuhličitánem sodným (NaHCO_3 , jedlá soda) a kyslíkem za vzniku síry, vody a uhličitánu sodného je dána stechiometrií (9).



Je uváděno, že tyto metody nejsou vhodné pro koncentrace sirovodíku nad $200 \text{ mg/m}_\text{N}^3$ (nad 132 ppm). Účinnost odstranění sirovodíku dosahuje hodnot 80 až 95 % [8].

Další metodou biologického odstraňování H_2S z bioplynu je sorpce na „biofiltru“. Bioplyn je vháněn do uzavřeného reaktoru, který je naplněn biologicky aktivním médiem na kterém dochází k zachycení a oxidaci sulfanu. Jako náplně – biologicky aktivního média se používá rašelina, kůrový kompost, chrastí nebo kombinace těchto materiálů. Vlastnosti tohoto média se mohou značně měnit, proto je potřebná dobrá adaptace na požadované podmínky [4].

3.7.3 Odstraňování CO_2 z bioplynu

Bioplyn, po metanu, obsahuje nejvíce oxid uhličitý. Proto, pokud má být zvýšen obsah metanu v bioplynu je nutné z něj oxid uhličitý odstranit. Pokud je z bioplynu odstraněn prakticky veškerý oxid uhličitý lze vyčištěný bioplyn používat jako SNG (Substitute Natural Gas), který obsahuje cca 95 a více % metanu.

Je nutné, aby obsah dusíku v bioplynu byl minimální. Odstraňování dusíku (N_2) je nepraktické a neekonomické [1].

Ne vždy je však kvalita SNG požadována a již velmi staré aplikace biometanizačního procesu byly vybaveny vodní vypírkou CO_2 , která při kompresi bioplynu nahrazovala mezistupňový chladič [1].

Pro odstraňování CO₂ z bioplynu jsou používány tyto postupy:

- absorpce
- adsorpce na molekulových sítích
- membránová separace
- kryogenní postupy

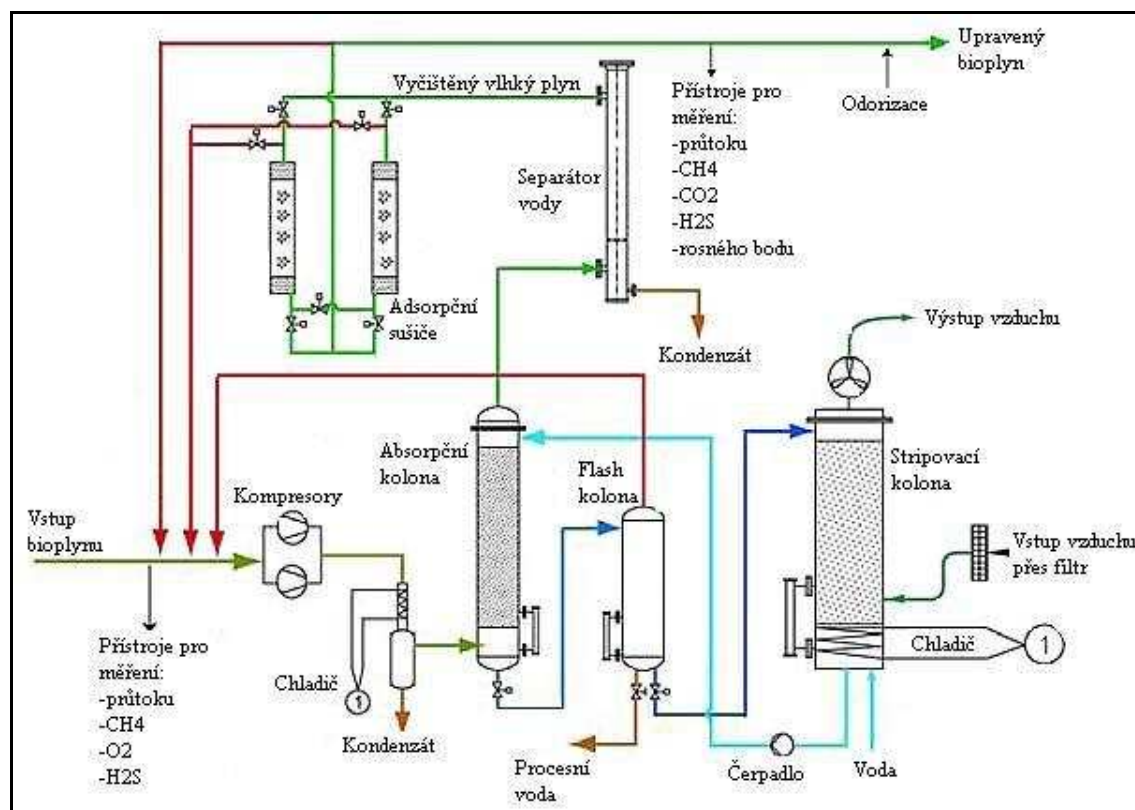
1) Absorpce

Absorpce CO₂ je využívána v průmyslu ke komerční výrobě CO₂. K absorpci se ve většině případů využívá vypírání v absorpčních kolonách. Absorpci můžeme obecně rozdělit na: **fyzikální, chemickou a kombinovanou.**

Při **fyzikální absorpci** je použito rozpouštědla pro absorbování CO₂, H₂S a organických sirných sloučenin. Fyzikální rozpouštědla lze použít s výhodou pro velké objemové průtoky plynu, pokud jsou mírnější požadavky na kvalitu vyčištěného plynu a tam, kde parciální tlak znečišťujících látek je vysoký (okolo 10 bar). Fyzikální rozpouštědla také absorbují značné množství uhlovodíků, což je nevýhodné [16]. Mezi nejpoužívanější fyzikální rozpouštědla patří [17]:

- voda
- Dimethyl Eter-Polyetylen Glykol (zkratka DEPG) – (proces Selexol)
- Metanol (zkratka MeOH) – (proces Rectisol)
- N-Metyl-2-Pyrolidon (zkratka NMP) – (proces Purisol)
- Propylen Karbonát (zkratka PC) – (proces Fluor)

Nejjednodušším způsobem odstranění CO₂ z bioplynu je vypírka tlakovou vodou [4]. Je-li bioplyn komprimován na tlaky 1 MPa a vyšší, lze s celkem dobrým výsledkem použít tlakovou vodní vypírku pro zvýšení obsahu metanu na 87-97% obj. [1]. V říjnu 2004 společnost Svensk Växtkraft prezentovala možnost využívání bioplynu jako paliva pro autobusy. Společnost pro úpravu bioplynu použila právě vypírku tlakovou vodou. Schéma vypírání CO₂ z bioplynu je na obr. 3.9 [9].

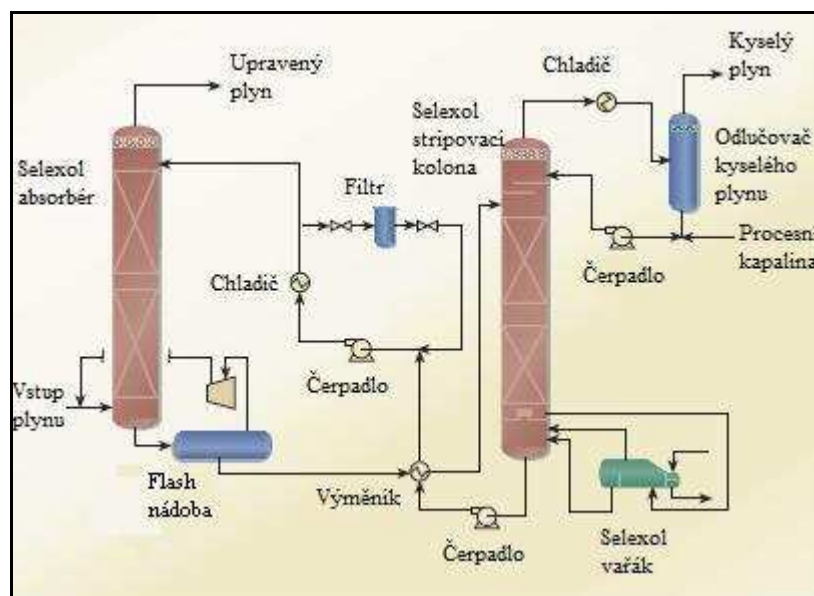


Obr. 3.9 Schéma vypírání CO₂ pomocí tlakové vody [9]

Do procesu firmy vstupuje 150-550 m³/h surového bioplynu. Jeho složení je 60-70% CH₄, 30-40% CO₂ a H₂S je v bioplynu méně než 2000 ppm. Surový bioplyn je pomocí kompresoru stlačován na tlak 10-12 bar. Je možné do procesu zařadit dva kompresory v paralelním zapojení, pro zvýšení účinnosti komprese. Plyn dále postupuje přes chladič, kde zkondenzuje vodní pára obsažená v bioplynu, do pračky plynu. Tam je plyn zkrápěn vodou o tlaku 10 bar. V pračce dochází k rozpuštění CO₂ a jiných nečistot obsažených v bioplynu (H₂S, aj.). Vypraný bioplyn prochází filtrem, kde se separuje voda v něm obsažená. Voda, která odchází spodem pračky, je vedena do flash kolony, kde dojde k uvolnění tlaku na 2-4 bary a metan, který byl vyprán společně s nečistotami, je odváděn vrchem kolony zpět do proudu surového bioplynu. Nakonec je voda vedena do stripovací kolony, kde za atmosférického tlaku dochází k uvolňování vypraných nečistot z vody. Nečistoty jsou následně odváděny na biologický filtr a voda je chlazená a znovu použita do procesu ke zkrápění bioplynu. Protože při praní bioplynu je část vody bioplymem odváděna, je nutné přivádět do procesu novou vodu (méně než 1 m³/h). Na výstupu z tohoto procesu je 100-400 m³/h vyčištěného bioplynu, který obsahuje více než 97% CH₄ a H₂S méně než 23 mg/m³. Protože je samotný metan bez zápachu, je nutné vyčištěný bioplyn odorizovat pomocí ethyl-merkaptanu [9].

Proces Selexol byl zaveden do praxe v 60. letech jako energeticky méně náročná technologie. Je používán pro plyny s vysokým obsahem CO_2 a nízkým obsahem H_2S . Pracovním médiem je zde fyzikální rozpouštědlo tvořené směsí dimetyleteru a polyetylenglykolu ($\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_3$, n je mezi 2 a 9). Tato technologie je již ve více jak 55 jednotkách (ke květnu 2002) používána k odstraňování kyselých plynů – CO_2 a H_2S , merkaptanů, amoniaku i těžších uhlovodíků z různých plynných směsí (zemního plynu, syntézního plynu, skládkového plynu, aj.). U procesu Selexol je důležité odstranit co nejvíce vody a uhlovodíků před vlastní vypírkou [1], [17], [18].

Při procesu je rozpouštědlo obohacené CO_2 a H_2S odváděno spodem absorberu. Snížením tlaku nebo stripováním párou, se kyselé plyny z rozpouštědla uvolní. Proces Selexol dále umožňuje rozdělení kyselého plynu na dva samostatné plyny H_2S a CO_2 , což ale vyžaduje zapojení dalších aparátů do procesu [18]. Schéma procesu Selexol je uvedeno na obr. 3.10.



Obr. 3.10 Schéma procesu Selexol [18]

Charakteristiky a výhody Selexolu jsou tyto [1]:

- nekorozivní materiály umožňují využití nízkolegovaných ocelí
- málo reaktivní médium netvoří úsady a rozkladné produkty
- použité materiály jsou netoxické a biologicky odbouratelné
- nízký tlak par média vyúsťuje v jeho velmi malé ztráty
- komerční médium nevyžaduje úpravy nebo předzpracování

- činidlo je schopné vypírat kyselé plyny a chlorované uhlovodíky až na hladiny jednotek ppm
- malá nebo žádná spotřeba tepla na regeneraci

Rectisol

Proces Rectisol se nejčastěji používá k čištění syntézního plynu (převážně vodíku a oxidu uhelnatého), vyrobeného zplyňováním uhlí nebo těžkých uhlovodíků. Tímto procesem lze snížit obsah síry na 0,1 ppm (včetně sulfidu karbonylu COS) a obsah CO_2 na jednotky ppm [19].

Proces Rectisol je založen na absorpci kyselých plynů pomocí studeného metanolu (-40°C) při relativně vysokých tlacích, obvykle 400 až 1000 psia (2,76-6,89 MPa). Stejně jako u Selexolu je rozpouštědlo obohacené CO_2 , H_2S odváděno a buď poklesem tlaku nebo stripovací párou dochází k uvolňování kyselých plynů. Opět lze při této metodě separovat jednotlivé kyselé plyny jako samostatné proudy [17].

Zatímco metanol je levné rozpouštědlo ve srovnání s rozpouštědlem pro proces Selexol, je proces Rectisol složitější a vyžaduje vyšší náklady na chlazení k udržení nízkých teplot v procesu [19]. Na obr. 3.11 je jednotka Rectisol postavená v Šanghaji (Čína).



Obr. 3.11 Jednotka Rectisol v Šanghaji [19]

Fluor

Proces Fluor používá jako rozpouštědlo propylen karbonát (PC), chemické označení $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. Proces je vhodný pro plyny s vysokým obsahem CO_2 a s nízkou koncentrací H_2S . Do procesu je potřeba přivádět surový plyn pod vysokým tlakem 200-3000 psia (2,07-13,8 MPa). Parciální tlak CO_2 by měl být v rozmezí 53-645 psia (0,37-4,2 MPa). Teplota vstupního plynu bývá kolem 60°F ($15,6^\circ\text{C}$). Vstupní plyn je nejdříve v TEG (trietylen glykol) jednotce zbaven veškeré vody. Tímto se dosáhne toho, že se

The diagram illustrates a CO₂ capture process using a TEG. The process involves several key components and flow streams:

- Input Gas Stream:** Vstupní plyn (Input gas) enters the system.
- TEG (Thermal Energy Generator):** A red box labeled TEG, which receives water (Voda) and produces condensate (Kondenzát).
- Absorber:** A vertical column where the input gas is treated. It receives cooling water (Chladicí voda) and is cooled by a heat exchanger (Chladič).
- Pressure Stages:** The gas flows through three pressure stages: LP (Low Pressure), MP (Medium Pressure), and HP (High Pressure).
- Flash Column:** A vertical column where the gas is flashed, leading to a vacuum stage (Vac) and an atmospheric stage (Atm).
- CO₂ Release:** The final product is CO₂, which is released from the system.
- Recirculation and Turbines:** A recirculation compressor (recykl kompresor) and hydraulic turbines (Hydraulické turbíny) are used to manage the flow and energy within the system.
- Flash Column and Vacuum Stage:** The flash column (Flash kolony) and vacuum stage (Vakuové čerpadlo) are used to separate the CO₂ from the gas stream.
- Atmospheric Stage:** The atmospheric stage (Atm) is part of the separation process.
- Condensate and Water Flows:** The TEG produces condensate (Kondenzát) and water (Voda) flows are managed throughout the process.
- Chladič (Cooler):** A heat exchanger used to cool the gas stream.
- Chladicí voda (Cooling Water):** Water used for cooling the absorber.
- Výčištěný plyn (Cleaned Gas):** The final output of the process.
- Cirkulační čerpadlo (Circulation Pump):** A pump used to circulate the gas stream.

Purisol

Brno 2009

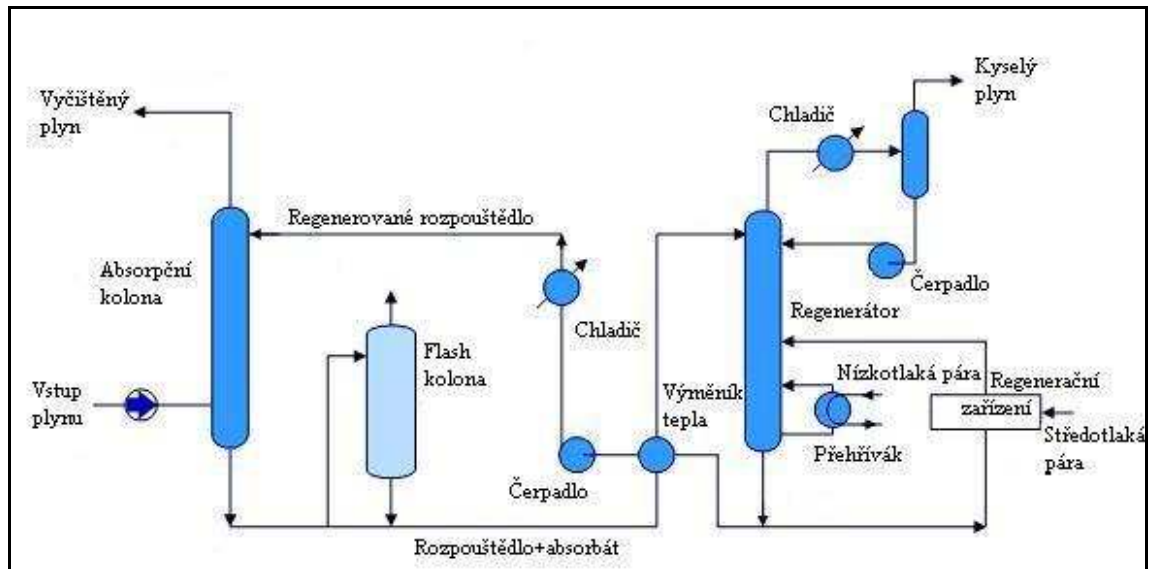
(DEPG) nebo Fluor (PC) je tlak čištěného plynu vyšší [17], [22]. Proces Purisol je podle fy Fluor Corp. pro čištění LFG nevhodný [1].

Při **chemické absorpci** se chemicky absorbuje CO_2 a určité množství COS (sulfidu karbonylu) chemickými rozpouštědly na slabě vázané meziprodukty. Z těchto meziproduktů jsou pak regenerovány původní rozpouštědla a uvolňováno CO_2 . Látky obsahující organickou síru chemicky nereagují s rozpouštědlem. Pokud dojde k chemické reakci mezi rozpouštědlem a CO_2 , je energie potřebná pro regeneraci větší než u fyzikálních rozpouštědel. Častým případem jsou aminové procesy, které používají vodné roztoky alkanolaminů např. monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA), diglykolamin (DGA), trietanolamin (TEA), metyldietanolamin (MDEA), diisopropanolaminu (DIPA) a Flexsorb. Jsou používány i uhličitánové procesy, kde je rozpouštědlem horký uhličitán draselný (např. Benfield proces). Chemické rozpouštědla se používají při relativně nízkých parciálních tlacích znečišťujících látek a pokud má být koncentrace znečišťujících látek v upraveném plynu velmi malá. Plyny upravované chemickou absorpcí by neměly obsahovat H_2S , O_2 a uhlovodíky [1], [11], [16].

Kombinovaná absorpce (hybridní) spojuje nejlepší charakteristiky fyzikální a chemické absorpce. Jako rozpouštědla se používá směsi fyzikálních a chemických rozpouštědel. Jeden z nejznámějších procesů je proces Sulfinol, který používá směsi sulfolanu (tetrametylen sulfon, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$), vody a diisopropanolaminu (DIPA) nebo metyldiethanolaminu (MDEA). Jednou ze silných stránek procesu Sulfinol je schopnost současně odlučovat CO_2 , H_2S a COS, které nelze odstranit pouhou chemickou absorpcí [16], [17].

Sulfinol

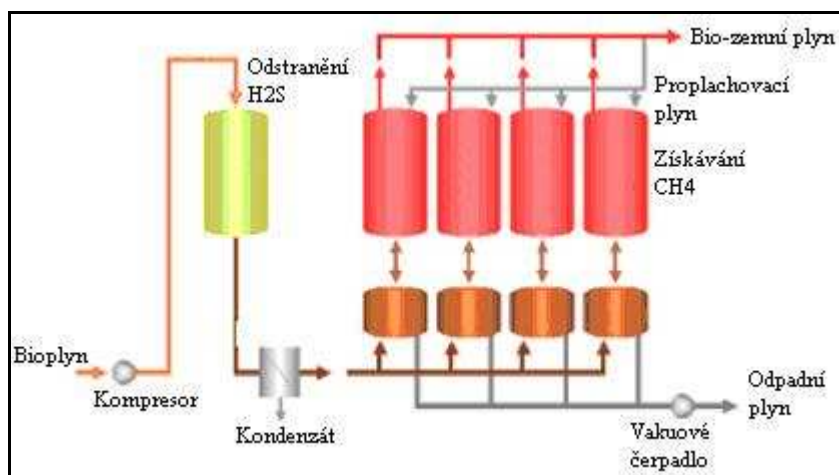
Proces Sulfinol je podobný procesu Rectisol. Nástřik plynu do absorpční kolony je v opačném směru jako je přívod rozpouštědla. Regenerované rozpouštědlo je přiváděno do horní části absorberu. Rozpouštědlo s absorbovanými látkami odchází spodem kolony do výměníku tepla, kde přijímá teplo od již zregenerovaného rozpouštědla a dále je vedeno do vrchní části regenerátoru. Tam dojde k dalšímu ohřevu rozpouštědla a k uvolnění kyselých plynů. Kyselé plyny odstraněné z rozpouštědla jsou ochlazovány vzduchem nebo vodou. Část vodní páry, která obsahuje kyselé plyny je zkondenzována a kondenzát se vrací zpět do systému jako reflux. Kyselý plyn je pak dále různými technologiemi zpracováván na elementární síru. Schéma procesu Sulfinol je zobrazeno na obr. 3.13 [16], [23].



Obr. 3.13 Schéma procesu Sulfinol [23]

2) Adsorpce na molekulových sítích

Adsorpce na molekulových sítích se pro účely čištění bioplynu využívá od roku 1973. Jde o tzv. proces PSA (Pressure Swing Adsorption) s vakuovou desorcí (zjednodušené schéma PSA procesu viz. obr. 3.14). Molekulová síta jsou většinou tvořena zeolity (oxid hlinitý, křemičitan hlinitý (aluminosilikát)). Bioplyn je komprimován na tlak 0,5 až 1 MPa a je vháněn na molekulová síta, na nichž je adsorbován CO_2 . Vycházející plyn je tak obohacen metanem. Regenerace molekulového síta se pak provádí pouhým uvolněním tlaku po krátkou dobu (v řádu sekund). U molekulových sítí je třeba přepětlivě dbát na vyloučení průniku vody, sirovodíku, butanů a těžkých sloučenin na adsorbent, což by drasticky ovlivnilo sorpční kapacity síta. Prakticky využitelná zátěž síta je pouze asi 50-60% teoretické kapacity dané adsorpčními izotermami. Ztráty metanu činí asi 10 až 25%, což může významně ovlivnit ekonomiku procesu [1], [4], [12]. Nejvhodnější se zdá být síto Linde 13x ve srovnání se síty 4A nebo AW500 [1].



Obr. 3.14 Zjednodušené schéma procesu PSA s vakuovou desorcí [13]

3) Membránová separace

Polopropustné membrány jsou relativní novinkou v odstraňování CO₂. Díky různé permeabilitě se CH₄ a CO₂ mohou oddělit na vhodné membráně. Pro tento typ reverzní osmózy se používají tři typy membrán: spirální balená, válcová a dutá vlákna. Nejvíce jsou doporučovány membrány z dutých vláken. Reverzní osmóza je citlivá na provozní teplotu, přičemž membrány samy snesou teploty jen okolo 70°C. Teploty komprimovaného plynu však mohou být i vyšší. Plyn se komprimuje na tlak 2 až 4 MPa. Při tomto procesu se 22 až 28% metanu ztrácí v odplyn, což není zanedbatelné množství. Zanedbatelný není ani přísný požadavek na velmi nízký obsah tuhých částic v plynu [1], [4].

Výhodou membránových procesů jsou nízké provozní náklady. Nevýhodou jsou vysoké pořizovací náklady a pokles výkonu během separace vlivem zanášení membrány.

4) Kryogenní postupy

Při kryogenní separaci CO₂ se bioplyn ochladí na velmi nízkou teplotu (bod varu CO₂ při atmosférickém tlaku je -78,5°C) a tekutý nebo tuhý se oddělí od plynné fáze. Touto metodou lze dosahovat účinnost odstranění CO₂ téměř 100 %. Tato metoda má ovšem velké energetické nároky na dosažení kryogenní teploty [11].

3.7.4 Odstraňování ostatních nečistot z bioplynu

Halogeny

Pokud se v reaktorových vsázkách neobjevují organohalogenové nečistoty, nehrozí ani žádné významné průniky halogenů do vynášeného plynu. Chloridové ionty nejsou v prostředí biometanizace vytěšňovány do plynu a setrvávají ve vodném prostředí. Technologické postupy pro sorpci anebo vypírku halogenvodíků ani pro odstranění halogenových derivátů uhlovodíků se u reaktorových bioplynů neaplikují [1].

Křemík

Procesy pro odstraňování organokřemičitých sloučenin z bioplynu nejsou často využívány. Teoreticky by bylo nutno plyn vypírat hluboce chlazenými uhlovodíky a nasycená rozpouštědla pak rektifikací regenerovat. Tyto procesy jsou však velmi nákladné a neekonomické. Častěji než absorpční postupy jsou pro odstranění křemíku z bioplynu aplikovány postupy adsorpční, běžně jako neregenerovatelné filtry s aktivním uhlím [1].

Tuhé nečistoty

Protože bioplyn je téměř vždy transportován z výroby ve stavu blízkém rosnému bodu skrze vlhká potrubí a z reaktoru, kde vzniká z vodné fáze, je přítomnost prachu prakticky vyloučena. Nelze však vyloučit strhávání kapek kondenzátů s obsahem tuhých korozních zplodin anebo bakteriálních povlaků. Povlaky bakteriálních kolonií mohou pokrývat i dlouhé úseky potrubí a v plynových cestách mohou stržené gely narušovat funkce vestavných zařízení, např. regulátorů tlaku. Pokud se do cesty plynu vkládají filtry pro zachycení nečistot, je třeba dbát na to, aby bylo možno průběžně kontrolovat tlakovou diferenci přes filtr alespoň na místním měřidle. Také výměna anebo vyčištění filtru by měly být snadnou a rychlou záležitostí. Tvorba gelů v bioplynových potrubích je pomalá a úměrná tomu, jak málo živin a substrátů může plyn v podobě mikrokapek přinášet. Gelové nečistoty jsou však velmi nebezpečné pro některé typy plynoměrů a pro regulátory tlaku [1].

Olej

Olejové kapénky bývají poměrně častou nečistotou nalézanou v bioplynu. Dostávají se sem jen z čerpacích systémů mazaných olejem. Některé typy dmychadel na bioplyn mají poměrně vysoké spotřeby oleje a vznikající ztráta je vždy pouze rozprášení maziva do čerpaného plynu. Zaolejovaný bioplyn nemůže být v žádném případě čištěn na regenerujících se sorbentech ani na membránách. Pokusy o vyčištění bioplynu na papírových filtrech od strženého oleje jsou krátkodobě úspěšné. Pokud však filtr není po (někdy velmi rychlém) promaštění okamžitě vyměněn, funguje jako precipitátor mikrokapek a na výstupní straně filtru se do plynového potrubí dostává pramének oleje nebo velké kapky [1].

3.7.5 Shrnutí metod pro čištění bioplynu

Shrnutí použitelnosti nejběžnějších metod pro odstraňování a separaci různých látek z bioplynu je uvedeno v tab. 3.9.

Metoda	Přítomné látky v bioplynu					
	H ₂ O	H ₂ S (sloučeniny síry)	CO ₂	uhlovodíky	pevné částice	ztráty metanu CH ₄
fyzikální absorpce vodou	x	o	o	x	x	
fyzikální absorpce glykoly (např. Selexol)	o	o	o	o	x	8 – 10 %
chemická absorpce aminy (např. MEA, DEA, DGA, MDEA, apod.)	x	x	o	x	x	
adsorpce na molekulových sítích (např. PSA s vakuovou destilací)	x	x	o	o	x	10 – 25 %
membránová separace	x	x	o	x	x	22 – 28 %
kryogenní postupy	o	o	o	o	x	
adsorpce na hydratovaném oxidu železitým	x	o	x	x	x	
chemická absorpce (např. alkalickými roztoky, suspenzemi sloučenin těžkých kovů, organickými rozpouštědly, oxidovanou formou redoxního systému)	x	o	x	x	x	
adsorpce na aktivním uhlí nebo zeolitech	x	x	x	o	x	
adsorpce na silikagelu	o	x	x	x	x	
chlazení a kondenzace	o	x	x	x	x	
filtrace	x	x	x	x	o	

Tab. 3.9 Použitelnost nejběžnějších metod pro čištění bioplynu

4. Výběr a popis zvolené metody pro čištění bioplynu

Pro čištění bioplynu, který je vyprodukován z vyhnívacích nádrží laboratoře pro zpracování biologicky rozložitelných odpadů (BRO) při ÚPEI, byla zvolena metoda vypírky tlakovou vodou. Tato metoda je poměrně jednoduchá a nenáročná na vypírací médium. I tak se může touto metodou vyprodukovaný bioplyn vyčistit až na kvalitu SNG. Jedná se vlastně o absorpci nečistot obsažených v bioplynu do vody. Tento děj je ve většině případů uskutečněn v absorpčních věžích (kolonách). Je nutné počítat s tím, že spolu s nečistotami se ve vodě rozpustí i určité množství metanu.

Absorpce je proces, při kterém se plynná směs uvádí do styku s kapalným rozpouštědlem, při čemž se jedna, či více složek z plynné směsi v rozpouštědle rozpustí. Absorpce není ekvimolární proces, protože se počet molů plynné fáze zmenšuje a počet

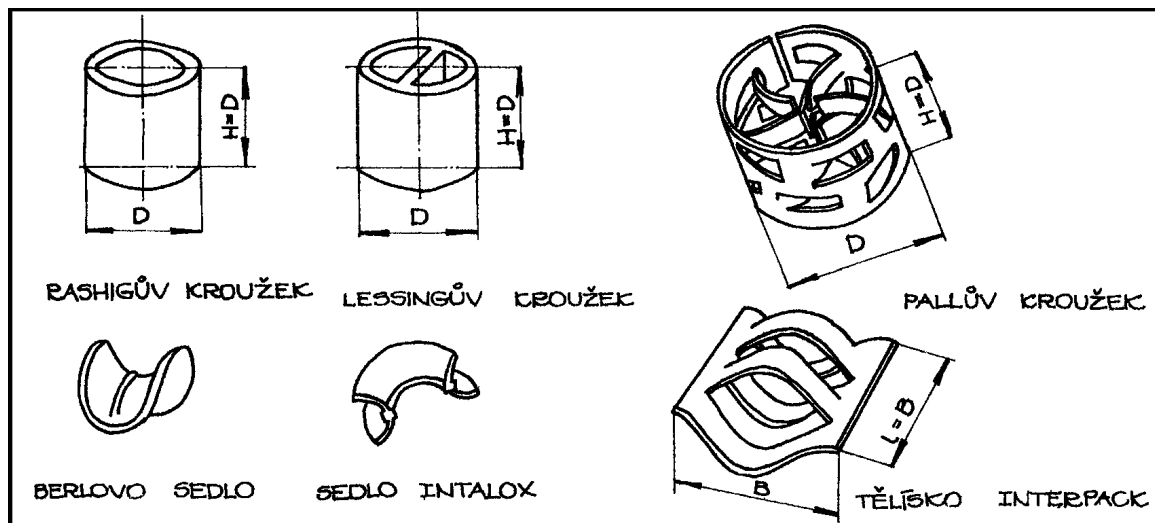
molů kapalné fáze se vlivem rozpouštění zvětšuje. Linearizace bilance si proto vyžádá zavedení relativních molových poměrů pro vyjadřování koncentrací.

Rozpuštěné složky se mohou následně uvolnit desorpčí. Desorpce nastane změnou stavových veličin (tlaku nebo teploty), často samovolně. Úplnou desorpci lze zajistit např. varem.

Technologické schéma procesu úpravy surového bioplynu je v příloze 6 (označování měřících a regulačních čidel viz. příloha 1). Bioplyn ze zásobníku bude komprimován kompresorem se suškou na tlak 10 bar. Současně bude v kompresoru docházet ke kondenzaci vodní páry obsažené v bioplynu. Kondenzát z kompresoru bude odváděn do kondenzační nádoby. Bioplyn bude dále přiváděn potrubím na spodek absorpční kolony, kde bude zkrápěn tlakovou vodou. Voda bude rozstříkávána po celém průřezu kolony tryskou umístěnou ve vrchní části kolony a bude mít teplotu 5 °C a tlak 10 bar (typ a parametry trysky viz. příloha 5). Pro zvýšení účinnosti absorpce je v koloně vytvořena nehybná vrstva pevných částic. Tato vrstva je tvořena výplňovým materiálem s definovanou geometrií. Vyčištěný bioplyn odchází vrchem kolony do kondenzátoru, kde je odstraněna voda, kterou bioplyn po vypírce obsahuje. Spodem kolony je odváděna znečištěná voda do stripovací kolony, kde dojde k poklesu tlaku na atmosferický tlak a nečistoty se z vody odloučí. Voda je ve stripovací koloně ochlazená na požadovanou teplotu, případně je dopuštěna nová voda a čerpadlem je čerpána opět do absorpční kolony.

5. Návrh absorpční kolony

Absorpční kolona je zařízení, ve kterém dochází ke styku dvou fází (kapalina x plyn). Jedná se tedy o dvoufázový tok dvou médií rozdílných vlastností přes porézní přepážku. Porézní přepážka obvykle vznikne vyplněním určitého objemu částicemi partikulární látky. I když dojde ke vzájemným kontaktům mezi částicemi, existuje vždy určitá volná část objemu, který může být při průtoku tekutiny vyplněn spojitou fází. Porézní přepážka tedy představuje určitou nehybnou vrstvu pevných částic (výplňových tělísek) [5]. Nejznámější výplňová tělíska jsou znázorněna na obr. 5.1. Jako materiál se nejčastěji používá keramika, kamenina, sklo, kov nebo plastické hmoty. S nutnou modernizací a zvyšováním účinnosti absorpčních kolon se neustále vyvíjejí nové tvary výplňových tělísek [5].



Obr. 5.1 Příklady typů výplňových tělísek

Smáčivá kapalina při průtoku porézní přepážkou ulpívá na povrchu pevných částic, na kterých vytváří kapalinový film. Tím se zmenšuje volný průřez vrstvy. V krajním případě může dojít až k takovému stavu, že protékající kapalina zcela vyplní volný objem vrstvy. Nesmáčivá fáze-plyn neulpívá na povrchu pevných částic a volnými průduchy proudí buď souproudě nebo protiproudě porézní přepážkou. Souproudý průtok porézní přepážkou nastane, když kapalná a plynná fáze proudí stejným směrem. Protiproudý průtok porézní přepážkou nastane, proudí-li kapalina a plyn proti sobě [5]. Absorpční kolony můžou být buď patrové nebo výplňové. U patrových kolon je důležité určit teoretický počet rovnovážných pater. Teoretický počet stupňů souvisí s koncentračním spádem na jednotlivých patrech. U výplňových kolon je zase důležité určit výšku výplně.

Návrh absorpční kolony byl rozdělen do několika fází:

- výpočet průměru a výšky výplně absorpční kolony
- výpočet množství vody potřebné pro absorpci
- hydraulický výpočet absorberu

5.1 Výpočet průměru a výšky výplně absorpční kolony

Pro účely absorpčních výpočtů používáme dva způsoby vyjadřování koncentrace v kapalně a plynné fázi:

- molový zlomek: v kapalně fázi: x v plynné fázi: y

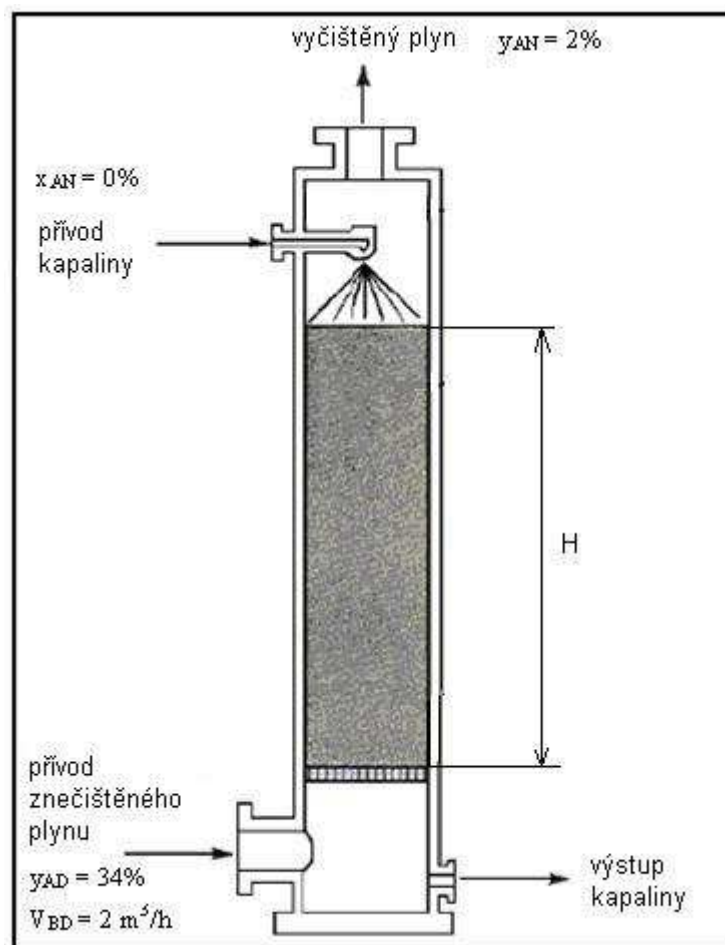
Je to poměr počtu molů dané látky k celkovému počtu molů směsi.

- relativní molový zlomek: v kapalně fázi: X v plynné fázi: Y

Je to poměr počtu molů dané látky k počtu molů inertu (látek, které se absorpce neúčastní) ve směsi.

Jak už bylo uvedeno v předešlém textu, absorpce není ekvimolární proces, proto jsou ve výpočtu použity relativní molové zlomky pro vyjádření koncentrací.

Je-li při výpočtu použito relativních molových zlomků, je celkové množství kapalně fáze vztaženo pouze na rozpouštědlo (v našem případě voda) a celkové množství plynné fáze pouze na inert (v našem případě methan). Bilanční rovnice se tímto zjednoduší.



Obr. 5.2 Absorpční kolona [8]

Význam indexů:	A...CO ₂ B...bioplyn D...dole (spodek absorpční kolony) N...nahore (vrch absorpční kolony)	
Zadané hodnoty:	Objemový průtok bioplynu Koncentrace CO ₂ na vstupu Teplota bioplynu na vstupu Teplota v absorpční koloně	$\dot{V}_{BD} = 2 \text{ m}^3/\text{h}$ $y_{AD} = 34\% \text{ obj.}$ $T_1 = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$
Zvolené hodnoty:	Koncentrace CO ₂ na výstupu Koncentrace CO ₂ ve vypírací vodě Teplota vody na vstupu Rychlost proudění bioplynu Koeficient prostupu hmoty Výplňová tělíska kolony Specifický povrch částic	$y_{AN} = 2\% \text{ obj.}$ $x_{AN} = 0\%$ $T_2 = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ $v_G = 0,1 \text{ m/s}$ $K\gamma = 8,5 \cdot 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ kroužky (typ 2H-BCN 009) $a = 836 \text{ m}^2/\text{m}^3$

Protože se jedná o experimentální měřicí jednotku, bylo zakoupeno více druhů výplňových materiálů odlišného tvaru a s různou hodnotou specifického povrchu (viz. příloha 2).

Pro zjednodušení výpočtu byla jako bioplyn vzata směs pouze dvou majoritních složek a to metanu a oxidu uhličitého, která v tomto případě tvořila 97% bioplynu. Dalším zjednodušením bylo, že jsme tuto směs uvažovali jako ideální plyn a v daném rozmezí koncentrací CO₂ lze předpokládat, že rovnovážný tlak CO₂ nad roztokem je roven 0 (tzn. veškerý CO₂ se absorbuje v kapalině).

Nejdříve je nutno převést molové zlomky na relativní molové zlomky:

$$Y_{AD} = \frac{y_{AD}}{1 - y_{AD}} = \frac{0,34}{1 - 0,34} = 0,515 \text{ kmol CO}_2 / \text{kmol CH}_4 \quad (10)$$

$$Y_{AN} = \frac{y_{AN}}{1 - y_{AN}} = \frac{0,02}{1 - 0,02} = 0,020 \text{ kmol CO}_2 / \text{kmol CH}_4 \quad (11)$$

Výpočet počtu kilomolů plynného inertu (CH₄):

$$N_B = \frac{\dot{V}_{BD}}{22,414} \cdot (1 - y_{AD}) = \frac{2}{22,414} \cdot (1 - 0,34) = 0,05889 \text{ kmol/h} = 58,89 \text{ mol/h} \quad (12)$$

Čistý průřez absorpční kolony lze vypočítat ze stavové rovnice pro ideální plyn:

$$\frac{p \cdot Aq \cdot v_G}{n \cdot R \cdot T} = \frac{p \cdot \dot{V}_{BD}}{n \cdot R \cdot T_0} \Rightarrow Aq \quad (13)$$

$$Aq = \dot{V}_{BD} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{1}{v_G} = \frac{2}{3600} \cdot \frac{293,15}{273,15} \cdot \frac{1}{0,1} = 0,005962 \text{ m}^2 \quad (14)$$

Čistý průřez absorpční kolony lze také vypočítat ze vztahu:

$$Aq = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad (15)$$

Z rovnice (15) lze čistý průměr kolony vyjádřit jako:

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot Aq}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,005962}{\pi}} = 0,0871 \text{ m} = 87,1 \text{ mm} \quad (16)$$

Na základě normalizovaných rozměrů plastových polotovarů, ze kterých bude kolona vyráběna, byl zvolen čistý průměr absorpční kolony 90 mm.

Výpočet výšky výplně absorpční kolony:

Výška výplně absorpční kolony je dána součinem výšky převodové jednotky a počtem převodových jednotek.

$$H = H_G \cdot N_G \quad (17)$$

$$\text{výška převodové jednotky: } H_G = \frac{N_B}{a \cdot Aq \cdot K_Y} \quad (18)$$

$$\text{počet převodových jednotek: } N_G = \int_{Y_{AN}}^{Y_{AD}} \frac{dY_A}{Y_A - Y_A^*} \quad (19)$$

Rovnovážnou čáru lze zjednodušit na rovnovážnou přímku a tím se zbavit integrálu pro výpočet počtu převodových jednotek.

$$N_G = \frac{Y_{AD} - Y_{AN}}{(Y_A - Y_A^*)_{l.s.}}, \quad (20)$$

kde $Y_A - Y_A^*$... využitelný koncentrační spád

l.s....logaritmický střední spád

$$(Y_A - Y_A^*)_{l.s.} = \frac{Y_{AD} - Y_{AN}}{\ln \frac{Y_{AD}}{Y_{AN}}} = \frac{0,515 - 0,020}{\ln \frac{0,515}{0,020}} = 0,153 \quad (21)$$

Po dosazení hodnot do rovnice (20) je počet převodových jednotek:

$$N_G = \frac{0,515 - 0,020}{0,153} = 3,235$$

Molekulová hmotnost směsi plynů ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$):

$$MW_B = \sum_{i=1}^2 c_i \cdot MW_i = c_{\text{CH}_4} \cdot MW_{\text{CH}_4} + c_{\text{CO}_2} \cdot MW_{\text{CO}_2} \quad (22)$$

$$MW_B = 0,66 \cdot 16,042 + 0,34 \cdot 44,01 = 25,55 \text{ kg/kmol} = 0,02555 \text{ kg/mol}$$

kde MW_i molární hmotnost složky i [kg/mol]

c_i molární zlomek složky i [-]

(pozn.: U ideální plyné směsi platí, že objemové zlomky jsou rovny molárním zlomkům.)

Přepočet koeficientu prostupu hmoty:

$$K_Y = \frac{K_\gamma}{MW_B} = \frac{0,85}{0,02555} = 33,27 \text{ mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1} \quad (23)$$

Dosazením vypočtených hodnot do rovnice (18) je výška převodové jednotky rovna:

$$H_G = \frac{58,89}{836 \cdot 0,005962 \cdot 33,27} = 0,355 \text{ m} \quad (24)$$

Výška výplně absorpční kolony tedy bude:

$$H = H_G \cdot N_G = 0,355 \cdot 3,235 = 1,15 \text{ m} \quad (25)$$

5.2 Výpočet množství vody potřebné pro absorpci

Velkou roli v úpravě bioplynu hraje jeho původní obsah dusíku. Plyny, jejichž obsahy dusíku překračují hranice 3-5% obj. jsou vypírkou jen velmi obtížně upravitelné na kvalitu náhradního zemního plynu. Pro potřeby hlubší vypírky CO₂ stoupá spotřeba energie buď na chlazení prací vody anebo na kompresi plynu, případně na obojí [1]. Pro počáteční představu byl použit příklad vodní vypírky modelového skládkového bioplynu z knihy [1]:

Tlak plynu ve vodní pračce 1,5 MPa, teplota prací odplyněné vody na vstupu +5 °C, teplota nasycené vody na výstupu +10 °C, oběh prací vody 63 t/1000 m³ praného plynu[1].

V našem případě bude bioplyn komprimován na tlak 1 MPa. Teploty vody se měnit nebudou a průtočné množství bioplynu bude 2 m³/h.

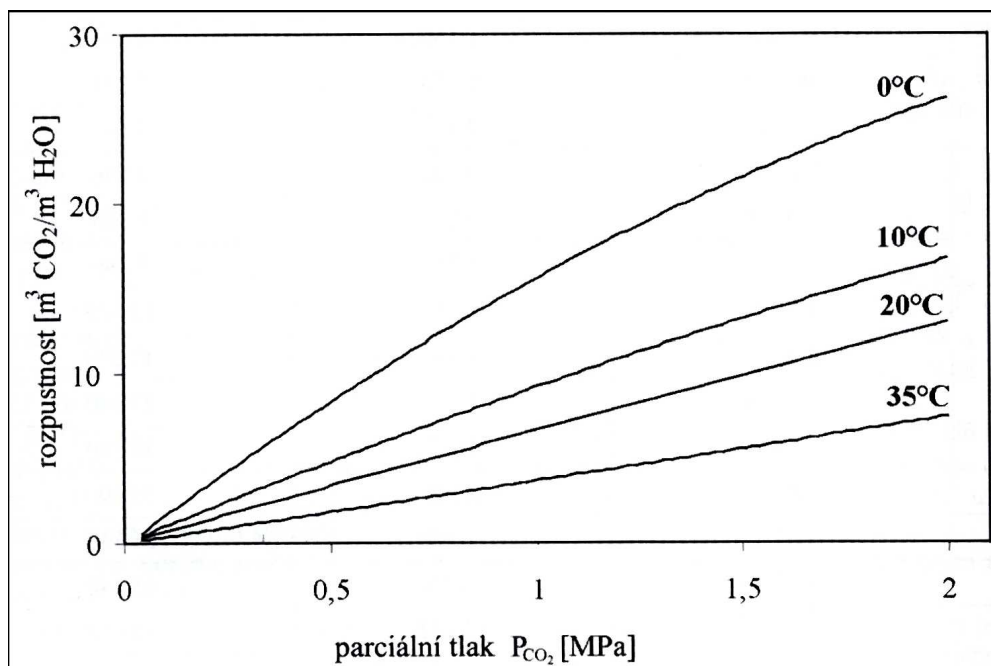
Potřebné množství prací vody na 1 m³ bioplynu tedy bude:

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{63 \cdot 1000}{1000} = 63 \text{ kg H}_2\text{O/m}^3 \text{ bioplynu} = 63 \text{ l H}_2\text{O/m}^3 \text{ bioplynu} \quad (26)$$

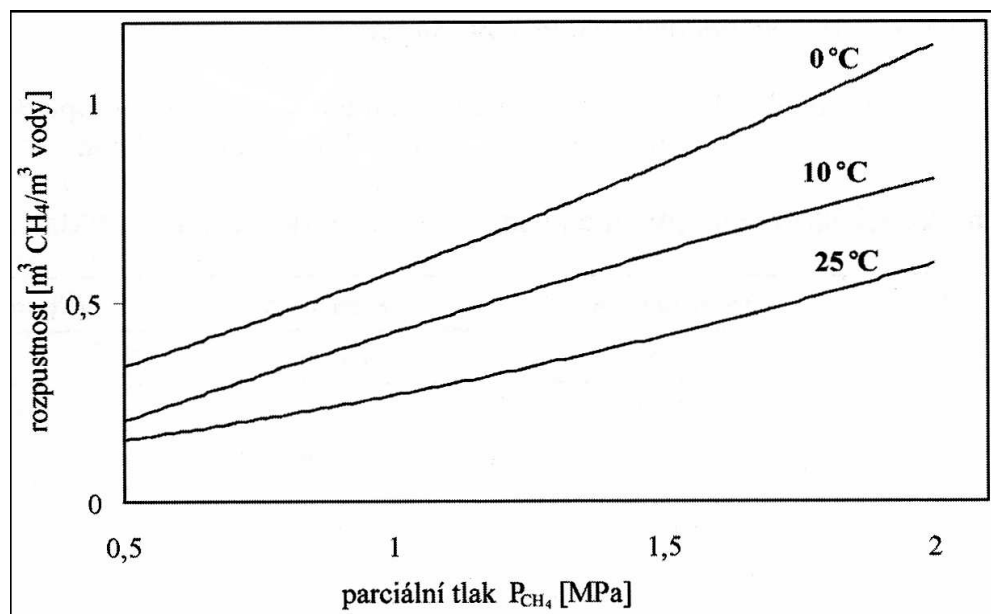
Na 2 m³ bioplynu bude tedy potřeba dvojnásobek prací vody, tedy 126 l/h.

Výsledek 126 l/h je pouze teoretický. Ve skutečnosti bude potřeba mnohem víc vypírací vody, protože tlak bioplynu v naší koloně je pouze 1 MPa (rozpustnost plynů se s rostoucím tlakem zvětšuje).

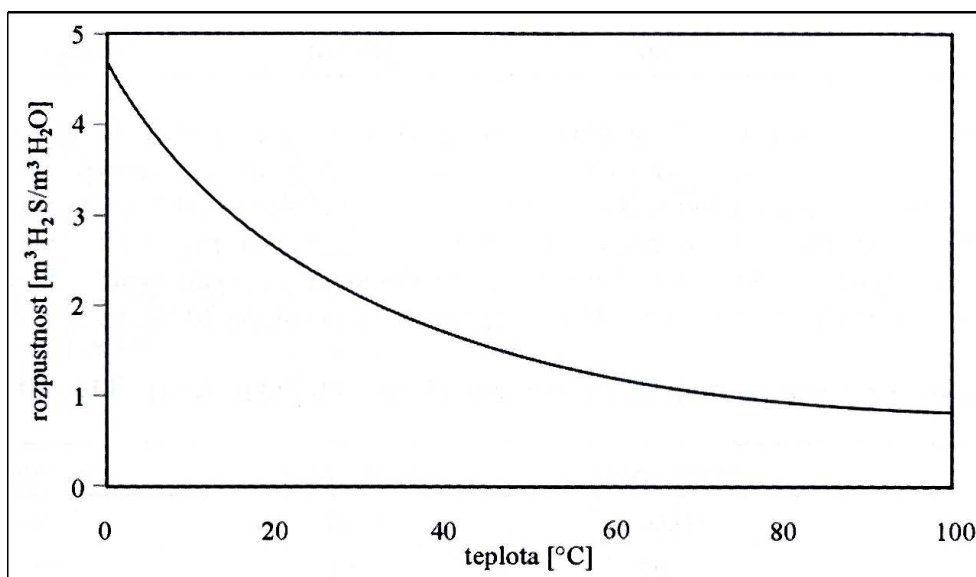
Další možností, jak lze zjistit teoretické množství vypírací vody, je použití grafické závislosti rozpustnosti dané látky na parciálním tlaku této látky. Rozpustnost různých plynů ve vodě za různých tlaků a teplot ukazují obr. 5.3 – 5.5.



Obr. 5.3 Rozpustnost CO₂ ve vodě [1]



Obr. 5.4 Rozpustnost CH₄ ve vodě [1]



Obr. 5.5 Rozpustnost H₂S ve vodě za různých teplot při parciálním tlaku 101,325 kPa [1]

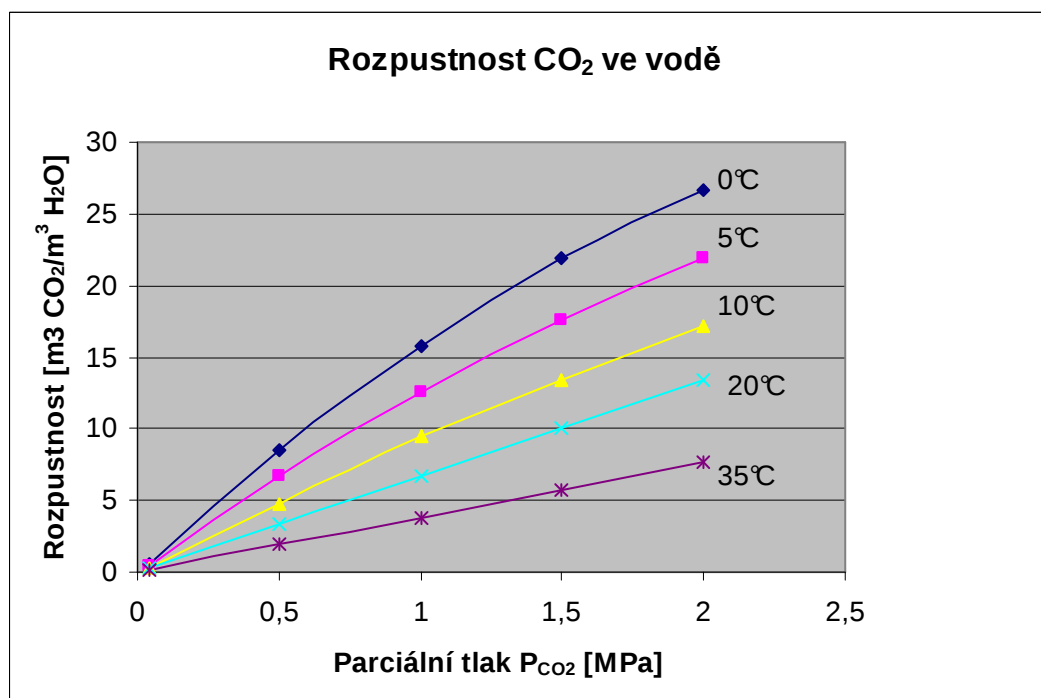
K našemu výpočtu bylo použito grafické závislosti z obr. 5.3 [1], závislost rozpustnosti m³ CO₂ v m³ H₂O na parciálním tlaku CO₂. Z grafu je patrné, že s vyšší teplotou prací vody se výrazně snižuje rozpustnost CO₂ ve vodě. Naopak se vzrůstajícím tlakem se rozpustnost látek ve vodě zvyšuje. Snahou tedy bude použít při procesu absorpce chladnější vodu a bioplyn komprimovaný na vysoký tlak, aby účinnost vodní vypírky byla co největší.

Jelikož zvolená teplota vypírací vody byla 5°C, bylo nutné sestavit z grafu na obr. 5.3 tabulku a neznámé hodnoty rozpustností pro teplotu vody 5°C dopočítat.

Rozpustnost [m ³ CO ₂ / m ³ H ₂ O]					
Parciální tlak P _{CO2} [MPa]	Teplota H ₂ O				
	0°C	5°C	10°C	20°C	35°C
0,042	0,524	0,476	0,333	0,238	0,143
0,5	8,571	6,667	4,762	3,333	1,905
1	15,714	12,619	9,524	6,667	3,81
1,5	21,905	17,619	13,333	10	5,714
2	26,667	21,905	17,143	13,333	7,619

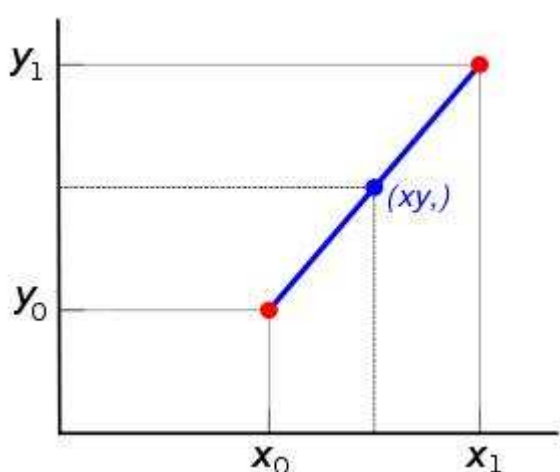
Tab. 5.1 Rozpustnost CO₂ ve vodě

Na základě této tabulky mohl být sestaven jiný graf (obr. 5.6), ze kterého pak byla vypočtena hodnota rozpustnosti CO₂ při daném parciálním tlaku CO₂ a teplotě vypírací vody 5°C.



Obr. 5.6 Rozpustnost CO₂ ve vodě

Výpočet byl opět zjednodušený, jako bioplyn byla uvažována směs jeho majoritních složek a to metanu a oxidu uhličitého. Z grafu je patrné, že závislosti rozpustnosti na parciálním tlaku nejsou lineární. Dalším zjednodušením tedy bylo, že křivky v intervalech daných krajními hodnotami parciálních tlaků jsou úsečky. Pro výpočet rozpustnosti byla použita lineární interpolace mezi dvěma známými krajními body (obr. 5.7).



$$y = y_0 + (x - x_0) \cdot \frac{(y_1 - y_0)}{(x_1 - x_0)} \quad (27)$$

Obr. 5.7 Lineární interpolace

Množství bioplynu ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$): $2 \text{ m}^3/\text{h}$
Tlak bioplynu: 1 MPa
Teplota vypírací vody: 5°C
Složení bioplynu a parciální tlaky složek:

Látka	[% obj.]	Množství [m^3/h]	Parciální tlak [MPa]
CH_4	66	1,32	0,66
CO_2	34	0,68	0,34
Celkem	100	2	1

Na základě znalosti teploty vypírací vody a parciálního tlaku CO_2 lze z tab. 5. 1 odečíst následující hodnoty:

Nejbližší vyšší parciální tlak $x_1 = 0,5 \text{ MPa}$
Nejbližší nižší parciální tlak $x_0 = 0,042 \text{ MPa}$
Nejbližší vyšší rozpustnost $y_1 = 6,667 \text{ m}^3\text{CO}_2 / \text{m}^3\text{H}_2\text{O}$
Nejbližší nižší rozpustnost $y_0 = 0,476 \text{ m}^3\text{CO}_2 / \text{m}^3\text{H}_2\text{O}$
Požadovaný parciální tlak $x = 0,34 \text{ MPa}$

Z rovnice (27) rozpustnost CO_2 ve vodě:

$$z = 0,476 + (0,34 - 0,042) \cdot \frac{(6,667 - 0,476)}{(0,5 - 0,042)} = 4,504 \text{ m}^3\text{CO}_2 / \text{m}^3 \text{H}_2\text{O}$$

Potřebný objemový a hmotnostní průtok vypírací vody:

$$\dot{V}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\dot{V}_{\text{CO}_2}}{z} = \frac{0,68}{4,504} = 0,151 \text{ m}^3/\text{h} \quad (28)$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = \dot{V}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 1000 = 0,151 \cdot 1000 = 151 \text{ kg/h} = 151 \text{ l/h} \quad (29)$$

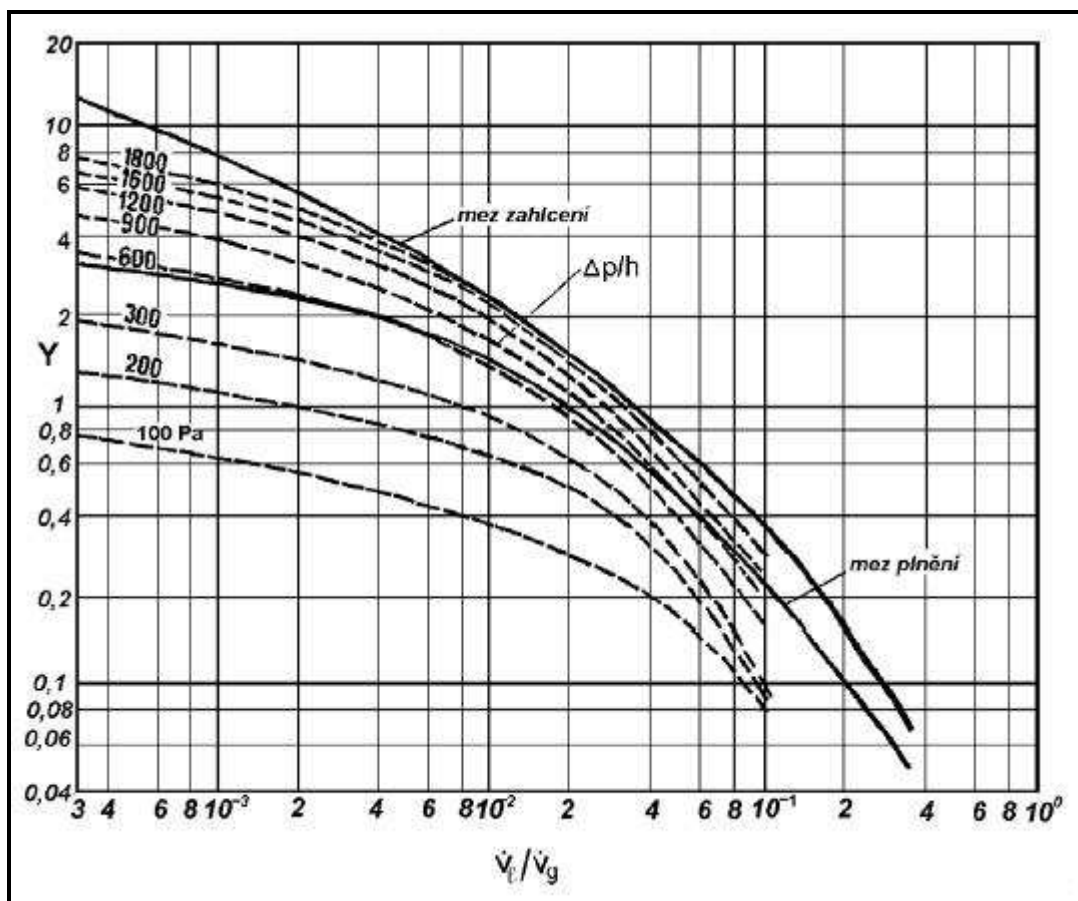
Dle výpočtu vyšlo, že do procesu je nutné přivádět 151 l/h vody. Tzn., že na vyčištění surového bioplynu s obsahem CO_2 34 % obj. na bioplyn s obsahem CO_2 2 % obj. je potřeba zkrápět 151 l/h vody. Tato hodnota nemůže být brána jako konečná a definitivní. V praxi, při řešení problematiky hydrauliky porézní přepážky, kterou je například vrstva výplňových tělísek, jsou zavedeny pojmy saturace, mez plnění a mez zahlcení.

Saturace S (zaplnění, zádrž, nasycení) udává, jaká část volného objemu přepážky je zaplněna smáčivou kapalinou. Zaplněný objem se většinou vztahuje k celkovému volnému objemu. Mohou nastat tyto extrémní případy. Volný objem je zcela zaplněn smáčivou kapalinou a tím je zabráněno průtoku plynu. V takovém případě je $S=100\%$ a jedná se o jednofázový tok kapaliny. Volný objem přepážky je zcela volný, přepážka má maximální průtočný průřez, kterým může proudit plyn. Pak je $S=0$ a jedná se o jednofázový tok plynu [5].

Mez plnění nebo také počátek zádrže kapaliny nastává pokud kolonou protéká konstantní množství kapaliny a malý průtok plynu. Malý průtok plynu neovlivní rozložení rychlostí ve stékajícím kapalinovém filmu a maximální rychlost kapaliny je na rozhraní fází [5].

Mez zahlcení výplňové kolony je dána maximálním průtokem plynu, který může ještě kolonou protéci při daném průtoku kapaliny. Pokud by došlo ke zvýšení průtoku plynné fáze, došlo by k zamezení proudění vody. Při dalším zvyšování průtoku plynu bude kapalina strhávána ve směru průtoku plynu, což je nežádoucí. Nastane-li extrémní průtok plynu, může se stát, že zcela ustane průtok kapaliny, resp. začne kapalina proudit s protékajícím plynem souproudě [5].

Optimální pracovní režim při protiproudém dvoufázovém průtoku je těsně pod mezí zahlcení. Řada autorů se snažila především z experimentálně naměřených údajů sestavit podmínky pro zahlcení přepážky. Jsou to empirické vztahy, uváděné buď v algebraické formě, nebo v grafickém zpracování. Jako možné řešení lze vzít v úvahu grafické zpracování podle Ramma (obr. 5.8) [5].



Obr. 5.8 Rammův diagram

Podle tohoto diagramu lze zjistit v jaké pracovní oblasti se porézní přepážka nachází. Naopak, pokud jsou známy nebo zvolené hodnoty pro výpočet souřadnice Y, lze stanovit vhodný poměr skrápění (souřadnice X), definovaný poměrem hmotnostních průtoků obou fází. Poměr skrápění může být dán buď bilancí procesu nebo se volí v rozmezí $X = \langle 0,5; 2,5 \rangle$. Nižší hodnoty se volí pro rektifikační kolony, vyšší pro kolony absorpční [5].

Výpočet souřadnice Y:

$$Y = C \cdot \left(\frac{\bar{c}_g^2}{g \cdot d_p} \right) \cdot \left(\frac{\eta_k}{\bar{c}_g \cdot d_p \cdot \rho_g} \right)^{0,1} \cdot \left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_k} \right)^2 \cdot \left(\frac{\rho_g}{\rho_{vzd}} \right)^{0,85} \quad (30)$$

kde	C	konstanta tabelovaná pro různé typy výplní [-]
	$\bar{c}_g$	mimovrstvová rychlost plynu [m/s]
	d_p	charakteristický rozměr výplňových částic [m]
	η_k	viskozita skrápěcí kapaliny [Pa.s]
	ρ_g	hustota plynu při pracovních podmínkách v koloně [kg/m ³] (p=1000 kPa, T=293,15 K)
	ρ_{H_2O}	hustota vody při pracovních podmínkách v koloně [kg/m ³]
	ρ_k	hustota skrápěcí kapaliny při pracovních podmínkách v koloně [kg/m ³]
	ρ_{vzd}	hustota vzduchu při pracovních podmínkách v koloně [kg/m ³]

Konstanta C je tabelovaná pro různé typy výplní. Její hodnota závisí na specifickém povrchu výplňového materiálu. Se vzrůstající hodnotou specifického povrchu roste i hodnota konstanty C. Jelikož pro současné moderní výplňové materiály není konstanta C určena, byla pro výpočet uvažována hodnota C=1, která odpovídá Raschigovým kroužkům (pozn. pro Berlova sedla je C= 0,471; pro koks je C= 2,75). Charakteristický rozměr výplňových částic d_p , je v tomto případě průměr výplňových kroužků ($d_p=0,009m$). Viskozita skrápěcí kapaliny (vody) je při teplotě 293,15 K rovna 0,001 Pa.s. Viskozita se zvyšuje s rostoucím tlakem jen nepatrně, takže vliv tlaku je obvykle zanedbatelný. Molární hmotnost vzduchu za normálních podmínek je 28,96 kg/kmol.

Výpočet hustoty bioplynu při pracovních podmínkách v koloně:

$$\rho_g = \frac{p \cdot MW_B}{R \cdot T} = \frac{1000 \cdot 25,55}{8,314 \cdot 293,15} = 10,486 \text{ kg/m}^3 \quad (31)$$

kde	R	univerzální plynová konstanta (R=8,314 J/mol.K)
-----	---	---

Stejným způsobem se určí hustota vzduchu při pracovních podmínkách:

$$\rho_{vzd} = \frac{p \cdot MW_{vzd}}{R \cdot T} = \frac{1000 \cdot 28,96}{8,314 \cdot 293,15} = 11,88 \text{ kg/m}^3 \quad (32)$$

Výpočet souřadnice Y podle rovnice (30):

$$Y = 1 \cdot \left(\frac{0,1^2}{9,81 \cdot 0,009} \right) \cdot \left(\frac{0,001}{0,1 \cdot 0,009 \cdot 10,486} \right)^{0,1} \cdot (1)^2 \cdot \left(\frac{10,486}{11,88} \right)^{0,85} = 0,081$$

Souřadnice X je dána jako podíl objemového průtoku kapaliny a objemového průtoku plynu.

$$X = \frac{\dot{V}_k}{\dot{V}_g} \quad (33)$$

Z Rammova diagramu (obr. 5.8) byla podle známé souřadnice Y odečtena hodnota souřadnice X tak, aby pracovní bod daný souřadnicemi [X, Y] ležel mezi křivkou plnění a křivkou zahlcení.

Po upravení vztahu (33) pro výpočet souřadnice X, je možné vypočítat jaký má být objemový průtok skrápěcí kapaliny.

$$\dot{V}_k = X \cdot \dot{V}_g = 0,27 \cdot 2 = 0,54 \text{ m}^3/\text{h} = 540 \text{ l/h} \quad (34)$$

Jak už bylo zmíněno konstanta C není pro moderní výplňové materiály tabelována. Pro výpočet bylo uvažováno s hodnotou konstanty C odpovídající Raschigovým kroužkům (C=1). Konstanta C závisí na velikosti specifického povrchu výplňového materiálu. Kroužky (typ 2H-BCN 009), které byly použity, mají specifický povrch poměrně veliký ($a = 836 \text{ m}^2/\text{m}^3$), lze tedy předpokládat, že konstanta C bude větší, v důsledku čehož se změní i průtok skrápěcí kapaliny.

$$C = 1,5 \quad Y = 0,122 \quad X = 0,23 \quad \dot{V}_k = 460 \text{ l/h}$$

$$C = 2 \quad Y = 0,163 \quad X = 0,18 \quad \dot{V}_k = 360 \text{ l/h}$$

Podmínky při nichž dochází k zahlcení porézní vrstvy (náplně kolony) byly sledovány řadou autorů (Sherwood, Loba, Kafarov, Planovskij, Žavoronkov). Ze všech těchto prací vyplynulo, že stav zahlcení je možno popsat funkční závislostí mezi dvěma bezrozměrnými argumenty [10].

$$\pi_1 = f(\pi_2) \quad (35)$$

$$\text{kde} \quad \pi_1 = \frac{a \cdot \bar{c}_g^2 \cdot \rho_g}{\varepsilon^3 \cdot g \cdot \rho_k} \cdot \left(\frac{\eta_k}{\eta_{H_2O}} \right) \quad (36)$$

$$\pi_2 = \frac{\bar{c}_k \cdot \rho_k}{\bar{c}_g \cdot \rho_g} \cdot \left(\frac{\rho_g}{\rho_k} \right)^{0,5} \quad (37)$$

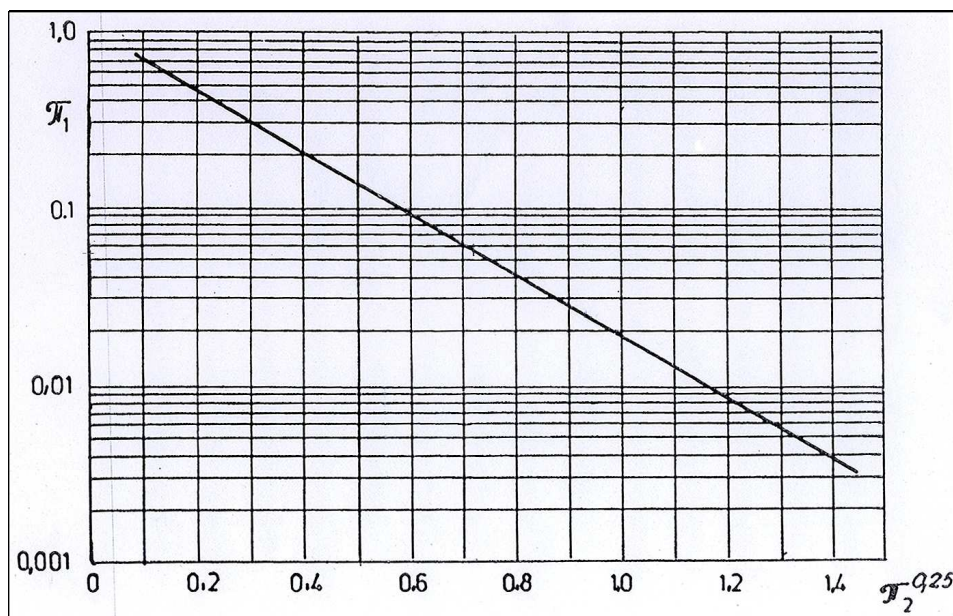
Konkrétně má rovnice tvar:

$$\log \pi_1 = A - B \cdot \pi_2^\alpha \quad (38)$$

Kde A, B, α jsou pokusně zjištěné konstanty pro něž uvádí např. Planovskij a Kafarov hodnoty [10]:

$$A=0,022 \quad B=1,75 \quad \alpha=0,25$$

Grafické znázornění rovnice $\log \pi_1 = 0,022 - 1,75 \cdot \pi_2^{0,25}$ je na obr. 5.9. Aby nedošlo k zahlcení kolony musí pracovní bod ležet pod přímkou.



Obr. 5.9 Grafické znázornění rovnice $\log \pi_1 = 0,022 - 1,75 \cdot \pi_2^{0,25}$

Hodnota mezerovitosti ε byla určena na základě experimentálního měření. Je známo, že mezerovitost se udává jako podíl volného objemu V_ε a celkového objemu přepážky V. Do laboratorní nádoby o objemu 800 ml (objem přepážky V) byl nasypán výplňový materiál tak, aby byl vyplněn celý objem nádoby. Nádoba s výplňovým materiálem byla zvážena na digitálních vahách a hodnota hmotnosti byla zaznamenána. Poté se nádoba doplnila vodou a byla opět zvážena. Z těchto hodnot a ze známé hustoty vody ($\rho=1000 \text{ kg/m}^3$) pak mohl být vypočítán volný objem přepážky.

Hodnoty hmotností:	hmotnost nádoby s kroužky	$m_1=430 \text{ g}$
	hmotnost nádoby s kroužky a vodou	$m_2=1060 \text{ g}$

$$\text{Volný objem: } V_\varepsilon = \frac{m_2 - m_1}{\rho_{H_2O}} = \frac{1,060 - 0,430}{1000} = 0,00063 \text{ m}^3 \quad (39)$$

$$\text{Mezerovitost výplňového materiálu: } \varepsilon = \frac{V_\varepsilon}{V} = \frac{0,00063}{0,0008} = 0,7875 \quad (40)$$

Výpočet parametru π_1 z rovnice (36) :

$$\pi_1 = \frac{836 \cdot 0,1^2 \cdot 10,486}{0,7875^3 \cdot 9,81 \cdot 1000} \cdot \left(\frac{0,001}{0,001} \right)^{0,16} = 0,018297655$$

Z definice $\log \pi_1 = 0,022 - 1,75 \cdot \pi_2^{0,25}$ lze vyjádřit parametr π_2 :

$$\pi_2 = \left(\frac{0,022 - \log \pi_1}{1,75} \right)^{1/0,25} = \left(\frac{0,022 - \log 0,018297655}{1,75} \right)^4 = 1,061015986 \quad (41)$$

Z rovnice (37) lze vyjádřit rychlost proudění kapaliny $\bar{c}_k$:

$$\bar{c}_k = \frac{\pi_2 \cdot \bar{c}_g}{\left(\frac{\rho_g}{\rho_k} \right)^{0,5}} \cdot \frac{\rho_g}{\rho_k} = \frac{1,061015986 \cdot 0,1 \cdot 10,486}{\left(\frac{10,486}{1000} \right)^{0,5} \cdot 1000} = 0,011 \text{ m/s} \quad (42)$$

Množství vypírací vody lze pak vypočítat ze vzorce pro rychlost proudění kapaliny:

$$\bar{c}_k = \frac{\dot{V}}{S} = \frac{4 \cdot \dot{V}}{\pi \cdot d^2} \Rightarrow \dot{V} \quad (43)$$

$$\dot{V} = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot \bar{c}_k}{4} = \frac{\pi \cdot 0,09^2 \cdot 0,011}{4} = 0,000069978 \text{ m}^3/\text{s} = 252 \text{ l/h} \quad (44)$$

Určit vhodný poměr průtoku plynu a skrápěcí kapaliny je pro návrh absorpční kolony velmi důležité. Pro výpočet byly použity jak modelové příklady z praxe, tak výpočtové vztahy z různých publikací. Výsledky byly rozdílné, ale ve své podstatě reálně splnitelné. Je tedy nutné na příváděcí potrubí kapaliny nainstalovat regulační prvek, kterým se při zkušebních měřeních bude dát regulovat průtok kapaliny a tak docílit optimálního průtoku kapaliny kolonou.

5.3 Hydraulický výpočet absorpční kolony

Rammův diagram (obr. 5.8) může také sloužit k určení tlakové ztráty při dvoufázovém protiproudém toku. Stanovený pracovní bod [X, Y] leží vždy na určité parametrické křivce a lze tedy odečíst hodnotu jednotkového tlakového spádu $\Delta p/h$. Skutečnou tlakovou ztrátu mokré přepážky lze vypočítat jako součin jednotkového tlakového spádu a výšky výplně absorpční kolony [5]:

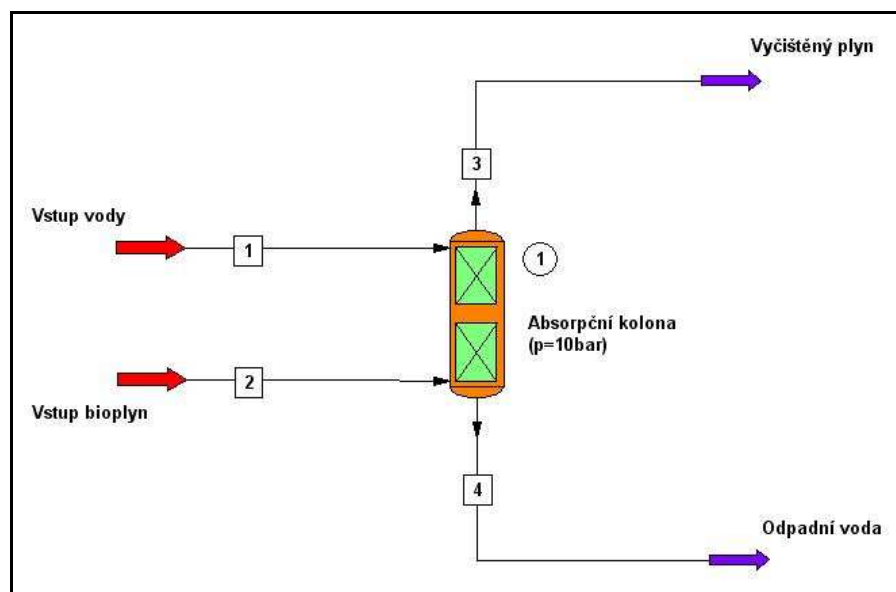
$$\Delta p_m = \frac{\Delta p}{h} \cdot H = 1600 \cdot 1,15 = 1840 \text{ Pa} \quad (45)$$

Tlaková ztráta 1,84 kPa je v porovnání s pracovním tlakem v koloně zanedbatelná. Na základě vypočtených hodnot byla navržena a vyrobena absorpční kolona, která bude sloužit jako experimentální měřicí zařízení v laboratoři ÚPEI. V příloze 3 je ukázka 3D pohledů na kolonu vymodelovanou v programu SolidWorks, v příloze 4 jsou fotografie již vyrobené absorpční kolony podle dané výkresové dokumentace a v příloze 7 je kompletní výkresová dokumentace.

6. Ověření vypočtených výsledků programem CHEMCAD

Program CHEMCAD slouží k simulování chemických procesů. Nelze pomocí něj navrhnout průměr absorpční kolony, výšku výplně nebo množství skrápěcí vody, ale lze jím ověřit účinnost již navržené absorpční kolony.

Nejdříve bylo nutné sestavit schéma absorpčního procesu (obr. 6.1) a poté zadat ke vstupním proudům jejich vstupní parametry (teplotu, tlak, průtok, složení). Při zadávání vstupního složení bioplynu již nemuselo být uvažováno zjednodušení ve formě dvousložkové směsi $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, ale mohlo být použito složení bioplynu, které bylo naměřeno pracovníky ÚPEI v laboratoři.



Obr. 6.1 Schéma procesu vytvořené v programu CHEMCAD

Vstupní proud [1] (voda): teplota 5°C, tlak 10 bar, objemový průtok 252 m³/h,
objemové složení: H₂O=100%

Vstupní proud [2] (bioplyn): teplota 37°C, tlak 10 bar, objemový průtok 2 m³/h,
objemové složení: CH₄=64%, CO₂=34%, N₂=1,562%, O₂=0,4%, H₂S=0,038%

Přehled všech složek a iontů v systému:

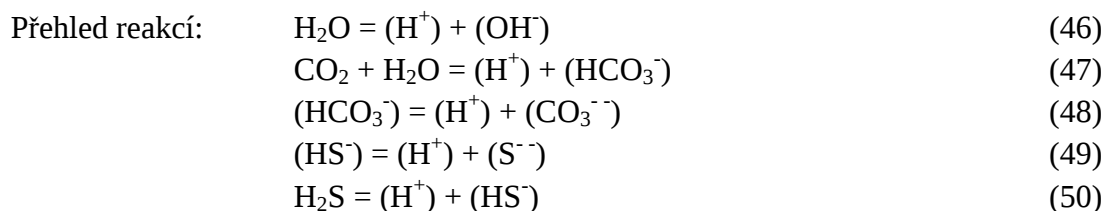
- H₂O
- CH₄
- CO₂
- O₂
- H₂S
- N₂
- H⁺
- OH⁻
- CO₃²⁻
- HCO₃⁻
- HS⁻
- S²⁻

(pozn.: + kationty, - anionty)

Metoda výpočtu elektrolytů: **Pitzer**

(Pitzerovy rovnice slouží k výpočtu Gibbsovi energie roztoků elektrolytů. Pitzer použil van Laarovu rovnici a Cruz a Renon NRTL (non-random two liquid) model. Výsledné rovnice s několika málo nastavitelnými parametry uspokojivě vyjadřují

termodynamické chování mnoha elektrolytů ve velmi širokém rozmezí koncentrací [24].)



Po nastavení požadovaných parametrů absorpční kolony a charakteristických vlastností použitého výplňového materiálu mohl být spuštěn výpočet celého procesu. Výsledky výpočtu jsou uvedeny v tab. 6.1.

Proud	Číslo	1	2	3	4
Název		voda	bioplyn	vyčištěný plyn	odpadní voda
Molární průtok [kmol/h]		13,9883	0,0892	0,0595	14,0180
Hmotnostní průtok [kg/h]		251,9997	2,3076	1,1185	253,1888
Teplota [°C]		5,0000	37,0000	5,1931	5,6026
Tlak [Pa]		1000000,0000	1000000,0000	1000000,0000	1001840,0003
Reálný průtok [m ³ /h]		0,2521	0,2252	0,1345	0,2538
Objemové složení [%]					
Metan		0,000000	63,587427	88,201994	0,030347
Oxid uhličitý		0,000000	34,013611	8,303176	0,180949
Voda		100,000000	0,000000	0,093975	99,787241
Kyslík		0,000000	0,400160	0,559851	0,000171
Dusík		0,000000	1,960784	2,839969	0,000426
Sirovodík		0,000000	0,038015	0,001035	0,000238
H ⁺		0,000000	0,000000	0,000000	0,000316
HCO ₃ ⁻		0,000000	0,000000	0,000000	0,000316

Tab. 6.1 Výsledky výpočtu programu CHEMCAD

Nejvíce nás zajímá složení proudu číslo 3, což je vyčištěný plyn. Obsah metanu se zvýšil o téměř 25% na celkových 88% obj. Tento výsledek je pozitivní, lze z něj usoudit, že při návrhu procesu bylo postupováno správně, ale vyčištěný plyn nelze označit jako náhradní zemní plyn.

7. Závěr

Diplomová práce se zabývá problematikou zpracování bioplynu. Bioplyn jako jeden ze zdrojů obnovitelné energie by neměl být opomíjen, protože tvorba metanu na Zemi je nedílnou součástí každodenních procesů. Proto by měla být tato surovina maximálně využívána spalováním v kogeneračních jednotkách, jako dálkovodní zemní plyn nebo

k získávání surové síry nebo CO₂. V diplomové práci je rozebrána problematika čištění bioplynu na kvalitu zemního plynu. Jsou zde uvedeny dostupné metody úpravy bioplynu, jejich popisy a schémata procesu.

Úprava surového bioplynu na zemní plyn není ve světě moc rozšířena. Známé jednotky jsou realizovány většinou v USA. Podle analýz firmy Waste Management of America (WM) je pro ekonomicky výhodnou výrobu SNG potřeba skládka s výkonem alespoň 5900 m³/h a takových je ve světě jen velmi málo. Dalším problémem, který výrobu SNG omezuje v rozšíření, je příliš vysoká cena zařízení i vysoké provozní náklady [1]. Někteří provozovatelé tak dokonce považují za levnější častější výměnu oleje a poškozených částí kogeneračních jednotek, než provádět odsiřování bioplynu [4].

Výpočet výplňových kolon pouze na teoretickém základě není možný, protože kapalina a plyn proudí zcela nekontrolovatelně. Jedinou možností je experimentální výzkum a jeho případné zobecnění [5]. Proto bylo na základě získaných poznatků sestaveno technologické schéma procesu čištění bioplynu a poté byl proveden návrhový výpočet absorpční kolony. Některé parametry kolony a skrápěcího systému byly vypočteny několikrát, podle různých metod, aby bylo možné výsledky porovnat.

Čistý průměr absorpční kolony je 90 mm a výška kolony je 1509 mm. Výška výplňového materiálu je 1150 mm. Byly pořízeny 3 typy výplňových kroužků (2H-BCN 007, 2H-BCN 009 a 2H-BCN 012 KLL viz. příloha 2). Kroužky jsou vyrobeny ze stejného materiálu (HDPE – polyetylen s vysokou hustotou), ale mají různé tvary a parametry. Tryska je vyrobena z kvalitní oceli a v případě zanesení ji lze rozmontovat a vyčistit. Množství vody potřebné pro zkrápění se liší podle zvoleného výpočtu. Je v rozmezí od 126 l/h do 540 l/h. Při ověřování výsledků programem CHEMCAD bylo zadáno množství vody 252 l/h a bioplyn po vypírce obsahoval 88,2% metanu (při množství vody 540 l/h obsahoval bioplyn 93,2% metanu). Všechny tyto výsledky a různé druhy výplňových kroužků mají sloužit k dosažení optimálního chodu absorpční kolony a k dosažení maximálního vyčištění bioplynu.

8. Seznam použité literatury

- [1] Straka F. a kol.: Bioplyn. II. rozšířené a doplněné vydání. Praha: GAS s.r.o., 2006. 706 s. ISBN 80-7328-090-6.
- [2] Schulz, H., Eder, B.: Bioplyn v praxi, Základy – Plánování - Stavba zařízení – Příklady. 1. české vydání. Ostrava: HEL, 2004. 168 s. ISBN 80-86167-21-6.
- [3] Pastorek, Z., Kára, J., Jevič, P.: Biomasa obnovitelný zdroj energie. Praha: FCC PUBLIC 2004, ISBN 80-86534-06-5.
- [4] Dohányos M. a kol.: Anaerobní čistírenské technologie. Brno: NOEL, 1998, ISBN 80-86020-19-3.
- [5] Medek, J.: Hydraulické pochody. 4. vyd. Brno: VUT Brno, 2004. 339 s. ISBN 80-214-2640-3.

- [6] Šebor, G., CSc., Pospíšil, M., Žákovec, J.: Technicko-ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě, Praha 2005.
- [7] WR ATV/VKS, Recovery, Processing and Utilization od Biogas, Working report of ATV/VKS Expert Comitee 3.8 „biogas“, Korreesponz Abwasser, 36, 153-164 (1989).
- [8] European IPPC burelu: Reference Document on the Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management System in Chemical Sector. Brussels, 2003. [cit. 5. března 2009]. Dostupné z <<http://eippcb.jrc.es>>.
- [9] Svensk Vaxtkraft – Presentation of a system for the use of biogas as fuel for buses and cars. Vasteras, Svensk, October 2004.
- [10] Dohnal, J.: Základní pochody chemické a potravinářské výroby, pochody hydraulické. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1964. 266s.
- [11] European IPPC Bureau: Reference Document on the Best Available Techniques for Large Combustion Plants. Brussels, 2005. [cit. 11. března 2009]. Dostupné z <<http://eippcb.jrc.es>>.
- [12] Persson M., Evaluation of Upgrading Techniques for Biomas. 2003. [cit. 4. dubna 2009]. Dostupné z <<http://www.sgc.se/uk/index.asp>>.
- [13] Aufwind Achmack GmbH Neue Energie, Biometanová stanice v obci Pliening, Pliening, Německo, 2006.
- [14] Benschop, A., Ghonim, Z., Wolschlag, L., Seriwala, M., Gijs van Heeringen: Biological Process Removes Sulfur from Three Refinery Streams [online]. Presentováno dne 16. listopadu 2004, Praha. [cit. 15. května 2009]. Dostupné z <<http://www.uop.com/objects/Thiopaq%20ERTC%20%202005.pdf>>.
- [15] Paques. *Paques* [online]. Netherlands, c2007. [cit. 15. května 2009]. Dostupné z <<http://www.paques.nl/?pid=57>>.
- [16] Klinkenbijl, J. M., Dillon, M. L., Heyman, E. C.: Gas Pre-Treatment and their Impact on Liquefaction Processes [online]. Presentováno dne 2. března 1999, Nashville. [cit. 15. května 2009]. Dostupné z <<http://www.ipt.ntnu.no/~jsg/undervising/naturgass/dokumenter/GasPreTreatment.pdf>>.
- [17] Burr, B., Lyddon, L.: A Comparison of Physical Solvents for Acid Gas Removal [online]. Texas, USA. [cit. 15. května 2009]. Dostupné z <<http://www.bre.com/portals/0/technicalarticles/A%20Comparison%20of%20Physical%20Solvents%20for%20Acid%20Gas%20Removal%20REVISED.pdf>>.
- [18] UOP LLC. *UOP* [online]. USA, c2002. [cit. 15. května 2009]. Dostupné z <<http://www.uop.com/objects/97%20Selexol.pdf>>.
- [19] Linde Engineering. *Linde* [online]. Deutschland, c2005. [cit. 16. května 2009]. Dostupné z <http://www.linde-engineering.com/process_plants/hydrogen_syngas_plants/gas_processing/rectisol_wash.php>.
- [20] Ebenzer, S. A.: Removal of Carbon Dioxide from Natural Gas for LNG Production [online]. Zveřejněno v prosinci 2005, Trondheim. Semester Project Work on Norwegian University of Science and Technology, Supervised by Prof. J. S. Gudmundsson. [cit. 16. května 2009]. Dostupné z <<http://www.ipt.ntnu.no/~jsg/student/prosjekt/Salako2005.pdf>>.

- [21] Mak, J., Wierenga, D., Nielsen, D., Graham, C.: New Physical Solvent Treating Configurations for Offshore High Pressure CO₂ Removal [online]. Presentováno dne 5.-8. května 2003, Houston, Texas. [cit. 16. května 2009]. Dostupné z <<http://e-book.lib.sjtu.edu.cn/otc-03/pdf/files/papers/otc15354.pdf>>.
- [22] Lurgi GmbH. *Lurgi* [online]. Frankfurt am Main, c2009. [cit. 17. května 2009]. Dostupné z <http://lurgi.info/website/fileadmin/user_upload/1_PDF/2_Technologie/englisch/15_Purisol-E.pdf>.
- [23] Jacobs. *Jacobs* [online]. Pasadena, USA, c2009. [cit. 17. května 2009]. Dostupné z <<http://www.jacobs.com/projects.aspx?txID=394>>.
- [24] Kodýtek, V.: Termodynamika roztoků elektrolytů. *Chemické listy*, 1999, roč. 93, Issue 3, s. 154-172.

Seznam příloh:

Příloha 1:

Označování měřících a regulačních čidel

1. Označení podle druhu čidla		
Označení měřené veličiny	Význam	Poznámka
P	Tlak	Pressure
T	Teplota	Temperature
F	Průtok	Flow
L	Hladina	Level
Q	Analýza	Quality

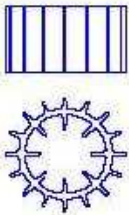
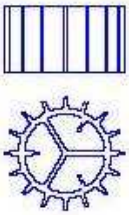
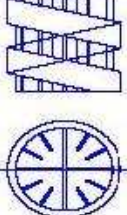
2. Podle způsobu indikace		
Označení měřené veličiny	Význam	Poznámka
I	Indikuje okamžitou hodnotu	Indicate
R	Záznam hodnot (pro eventuální následné zpracování dat a zpětné hodnocení situace)	Record, register (buď formou zapisovače nebo ve stanovených intervalech se zaznamenává do paměti počítače)

3. Podle formy návazného využití signálu		
Označení měřené veličiny	Význam	Poznámka
C	Návazná regulační vazba	Control (vazba s ovládaným elementem je označena čárkovaně)
A	Varovný signál	Alarm
	H- při nastavené horní hranici	
	L- při nastavené spodní hranici	
Z	Nouzová záložní funkce	určitá souvislost s "C", ale zde je ještě nouzové řešení

4. Podle přístupu k informaci (umístění displaye nebo ukazatele)	
Označení měřené veličiny	Význam
bez lomítka	jen místní informace
lomítko /	přenos informace do řídicího místa (velín, počítač, apod.)

Příloha 2:

Druhy a specifikace výplňových materiálů

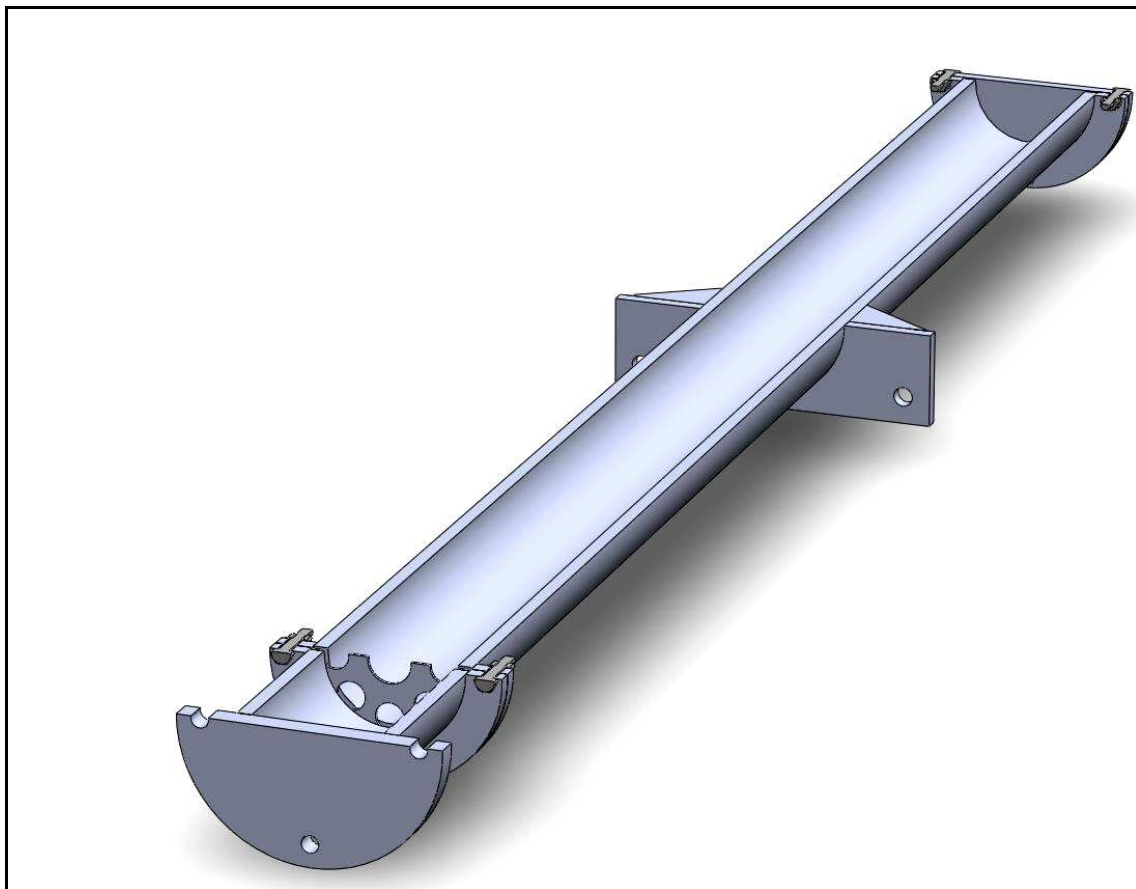
			
Material	HDPE	HDPE	HDPE
Hmotnost [kg/m³]	160	165	150
Spec. povrch [m²/m³]	884	836	859
Typ	2H-BCN 007	2H-BCN 009	2H-BCN 012 KLL
			

Polyethylen (PE) – je termoplast, který vzniká polymerací ethenu.

HDPE – je polyethylen s vysokou hustotou.

LDPE – je polyethylen s nízkou hustotou.

Příloha 3: Absorpční kolona vymodelovaná v programu SolidWorks



Příloha 4:

Fotografie absorpční kolony a jejích částí





Příloha 5:

Typy trysek a jejich parametry

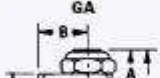
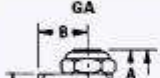


(zvolená tryska, její parametry a rozměry jsou v červených rámečcích)

PERFORMANCE DATA																							
Nozzle Inlet Conn. NPT or BSPT	Nozzle Type							Capacity Size	Orifice Dia. Nom. (mm)	Max. Free Passage Dia.* (mm)	Capacity (liters per minute)										Spray Angle		
	Standard Type			Wall Mounted		Angle																	
	Conn. F	Conn. M		Conn. F	Conn. M	Conn. F	Conn. M																
	G	GG	HH	GD	GGD	GA	GGA																
1/8	•	•	•	•	•			1	.79	.64	—	.38	.54	.62	.74	.85	.94	1.0	1.1	1.3	—	58°	53°
	•		•					1.5	1.2	.64	.49	.57	.81	.93	1.1	1.3	1.4	1.5	1.7	1.9	52°	65°	59°
	•	•	•	•	•	•	•	2	1.2	1.0	.65	.76	1.1	1.2	1.5	1.7	1.9	2.0	2.2	2.6	43°	50°	46°
	•	•	•	•	•	•	•	3	1.5	1.0	.98	1.1	1.6	1.9	2.2	2.5	2.8	3.1	3.3	3.9	52°	65°	59°
	•	•	•	•	•	•	•	3.5	1.6	1.3	1.1	1.3	1.9	2.2	2.6	3.0	3.3	3.6	3.9	4.5	43°	50°	46°
						•	•	3.9	2.0	1.0	1.3	1.5	2.1	2.4	2.9	3.3	3.7	4.0	4.3	5.1	77°	84°	79°
	•	•	•	•	•	•	•	5	2.0	1.3	1.6	1.9	2.7	3.1	3.7	4.2	4.7	5.1	5.5	6.5	52°	65°	59°
1/4						•	•	6.1	2.3	1.3	2.0	2.3	3.3	3.8	4.5	5.2	5.7	6.2	6.7	7.9	69°	74°	68°
	•	•	•	•	•	•	•	6.5	2.4	1.6	2.1	2.5	3.5	4.0	4.8	5.5	6.1	6.7	7.1	8.4	45°	50°	46°
	•		•		•	•	•	10	3.2	1.6	3.3	3.8	5.4	6.2	7.4	8.5	9.4	10.2	11.0	13.0	58°	67°	61°
						•	•	12.5	3.2	1.6	4.1	4.8	6.8	7.7	9.3	10.6	11.8	12.8	13.7	16.2	69°	74°	68°
3/8	•	•	•	•	•	•	•	9.5	2.6	2.4	3.1	3.6	5.1	5.9	7.1	8.1	8.9	9.7	10.4	12.3	45°	50°	46°
	•	•	•	•	•	•	•	15	3.6	2.4	4.9	5.7	8.1	9.3	11.2	12.7	14.1	15.4	16.5	19.4	64°	67°	61°
						•	•	20	4.0	2.8	6.5	7.6	10.8	12.4	14.9	17.0	18.8	20	22	26	76°	80°	73°
	•	•	•			•	•	22	4.5	2.8	7.2	8.4	11.9	13.6	16.4	18.7	21	23	24	28	87°	90°	82°
1/2	•	•		•	•	•	•	16	3.5	3.2	5.2	6.1	8.7	9.9	11.9	13.6	15.1	16.4	17.6	21	48°	50°	46°
	•			•	•	•	•	25	4.6	3.2	8.2	9.5	13.5	15.4	18.6	21	24	26	27	32	64°	67°	61°
	•	•	•			•	•	32	5.2	3.6	10.4	12.2	17.3	19.8	24	27	30	33	35	41	72°	75°	68°
	•					•	•	40	6.2	3.6	13.1	15.2	22	25	30	34	38	41	44	52	88°	91°	83°
						•	•	50	6.7	4.0	16.3	19.1	27	31	37	42	47	51	55	65	91°	94°	86°

Rozměry trysky

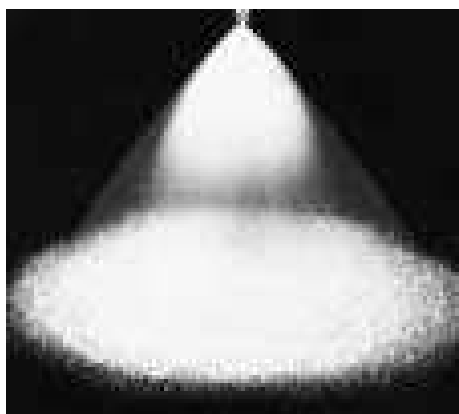
ANGLE TYPE

	Nozzle Type (Conn.)	Nozzle Inlet Conn. NPT or BSPT	A (mm)	B (mm)	C (mm)	D (mm)	L (mm)	Net Weight (kg)
GA (F)	1/8	17.5	16	14.3 sq.	24.5	23	.04	
	1/4	22	20	17.5 sq.	31	29.5	.06	
	3/8	25.5	22	20.6 sq.	36.5	32.5	.09	
	1/2	30	27	25.4 sq.	51.5	40	.18	
 GGA (MI)	1/8	17.5	16.5	14.3 sq.	24.5	24	.04	
	1/4	22	20.5	17.5 sq.	32	29.5	.06	
	3/8	25.5	23	20.6 sq.	36.5	33.5	.09	
	1/2	30	28.5	25.4 sq.	51.5	41.5	.18	

MATERIALS

Material	Material Code	Nozzle Type						
		G	GG	HH	GD	GGD	GA	GGA
Brass	(none)	•	•	•	•	•	•	•
Mild Steel	I	•	•	•	•	•	•	•
303 Stainless Steel	SS	•	•	•	•	•	•	•
316 Stainless Steel	316SS	•	•	•				
Polyvinyl Chloride	PVC	•	•	•				

Ukázka rozstříku trysky



Příloha 6:

Technologické schéma procesu čištění bioplynu

Viz. kapsa na zadní straně desek.

Příloha 7:

Výkresová dokumentace absorpční kolony

Viz. kapsa na zadní straně desek.

Příloha 8:

CD obsahující zdrojová data