



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

TESTOVÁNÍ NÁPLNÍ BARIÉROVÉHO FILTRU PRO ČIŠTĚNÍ PLYNU

TESTING OF THE BARRIER FILTER CHARGE FOR GAS CLEANING

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Věra Muzikářová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Ústav: Energetický ústav
Studentka: **Bc. Věra Muzikářová**
Studijní program: Strojní inženýrství
Studijní obor: Energetické inženýrství
Vedoucí práce: **doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.**
Akademický rok: 2020/21

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:

Testování náplní bariérového filtru pro čištění plynu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Zplyňování tuhých paliv slouží k transformaci na paliva plynná. Slabinou zplyňovacího procesu je znečištění plynu, které brání jeho další aplikaci. Pro další užití je tedy třeba plyn vyčistit. Jedna z metod čištění je bariérový filtr, kde dochází k záchytu nečistot. Na účinnost čištění má vliv konstrukce filtru, typ a rozměry výplně a složení zplyňovacího média. Náplní diplomové práce je ověření vlivu různých druhů zplyňovacích médií na účinnost čištění několika vybraných náplní pro předem stanovené provozní podmínky.

Cíle diplomové práce:

- řešerše čištění plynu od dehtu a tuhých látek bariérovými filtry se zvláštním důrazem na druh náplně,
- návrh experimentů pro ověření získaných poznatků,
- provedení experimentů,
- vyhodnocení výsledku a závěrečná doporučení.

Seznam doporučené literatury:

BASU, Pabir. Combustion and Gasification in Fluidised Beds. CRC Press 2006, 1. vyd, 470 s., ISBN 0-8493-3396-2

KLASS, Donald L. Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals. Academic Press, 1998, London, UK, 651 str., ISBN 0-12-410950-0

KNOEF, H. A. M. Handbook biomass gasification. BTG biomass technology group, Enschede, 2005. ISBN 90-810068-1-9

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S

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

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

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá problematikou znečištění generovaného plynu při zplyňování. Je tvořena ze dvou částí. První část je teoretická, kde je uvedena rešerše popisující průběh zplyňování. Dále je zde uveden přehled nečistot v generovaném plynu a popis metod vhodných pro čištění plynu. Druhá část práce je zaměřena experimentálně, kde se testují různé náplně bariérového filtru při čištění plynu.

Klíčová slova

Zplyňování, dehet, čištění plynu, dolomit, aktivní uhlí

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the issue of pollution of the generated gas during gasification. It consists of two parts. The first part is theoretical, where there is a search describing the course of gasification. There is also an overview of impurities in the generated gas and a description of methods suitable for gas purification. The second part of the work is focused experimentally, where various fillings of the barrier filter are tested during gas cleaning.

Key words

Gasification, tar, gas cleaning, dolomite, activated carbon

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

MUZIKÁŘOVÁ, Věra. *Testování náplní bariérového filtru pro čištění plynu*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132081>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Marek Baláš.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma **Testování náplní bariérového filtru pro čištění plynu** vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

.....
Datum

.....
Jméno a příjmení

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto doc. Ing. Markovi Balášovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování závěrečné práce. Poděkování rovněž patří všem, kteří se podíleli na experimentálním měření. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině, která mi poskytla velkou podporu při celém studiu.

OBSAH

ÚVOD	10
1 Zplyňování biomasy.....	11
1.1 Procesy probíhající při zplyňování.....	11
1.1.1 Sušení.....	12
1.1.2 Pyrolýza	12
1.1.3 Oxidace	12
1.1.4 Redukce	13
1.2 Typy reaktorů	14
2 Nečistoty v plynu	15
2.1 Tuhé znečišťující látky	15
2.2 Alkalické sloučeniny	15
2.3 Sloučeniny dusíku	16
2.4 Sloučeniny chloru.....	16
2.5 Sloučeniny síry	16
2.6 Dehet	17
2.6.1 Tvorba dehtu	17
2.6.2 Dělení dehtu.....	17
2.6.3 Vlastnosti dehtu	20
3 Požadavky na čistotu plynu.....	22
4 Metody čištění dehtů.....	24
4.1 Primární opatření.....	24
4.1.1 Termický rozklad.....	24
4.1.2 Katalytický rozklad.....	25
4.2 Sekundární opatření.....	25
4.2.1 Mokrý čištění	25
4.2.2 Suché čištění	26
5 Katalyzátory pro odstranění dehtu	28
5.1 Deaktivace katalyzátorů	29
5.2 Katalyzátory na bázi kovů.....	29
5.3 Přírodní katalyzátory	29
5.3.1 Dolomit.....	30
5.3.2 Olivín	31
6 Aktivní uhlí	32
6.1 Výroba aktivního uhlí.....	32

6.2	Rozdělení aktivního uhlí	33
7	Experimentální část	34
7.1	Zplyňovací zařízení.....	34
7.2	Průběh měření	35
7.3	Odběr plynu	38
7.4	Odběr dehtu.....	39
8	Výsledky.....	43
8.1	Složení plynu	43
8.2	Složení dehtu.....	45
	ZÁVĚR.....	50
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	51
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	55

ÚVOD

Mezi hlavní zdrojem energie patří spalování zemního plynu či fosilních paliv, při kterých vznikají emise skleníkového plynu CO₂, což vede k současnému globálnímu problému, který je znečišťování životního prostředí. Do popředí se tak dostávají obnovitelné zdroje energie (OZE). Jsou šetrné k životnímu prostředí, ale také šetří primární zdroje (uhlí, ropa, zemní plyn, atd.).

Mezi nejvíce využívané obnovitelné zdroje patří biomasa. Biomasu můžeme popsat jako přeměněnou sluneční energii, zachycenou rostlinami a uloženou ve formě chemické energie. Její velkou předností je její minimální vliv na množství CO₂ v ovzduší při přeměně energie.

Pro energetické účely rozeznáváme tři druhy zpracování a to spalování, zplyňování a výroba bioplynu. Pro tuto práci je podstatné zplyňování tuhých paliv, které slouží k transformaci na paliva plynná. Slabinou zplyňovacího procesu je znečištění plynu, které brání jeho další aplikaci (plynová turbína, palivové články, plynový motor). Pro další užití je tedy třeba plyn vyčistit. Jedna z metod čištění je bariérový filtr, kde dochází k záchytu nečistot.

První část této práce se bude zabývat problematikou zplyňování, popisem nečistot v plynu a následnými metodami vhodnými pro čištění generovaného plynu.

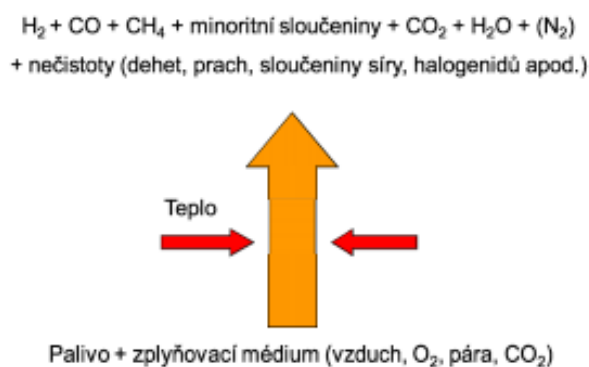
Ve druhé části bude prakticky provedena série experimentů, kde se bude porovnávat účinnost čištění pro několik vybraných náplní pro předem stanovené provozní podmínky.

1 Zplyňování biomasy

Již první zmínka o zplyňování vznikla už v 17. století, kde bylo objeveno uvolňování plynu při suché destilaci uhlí a dřeva.[1]

Je to termochemická přeměna kapalného či pevného paliva na výhřevný energetický plyn. Zplyňování probíhá při použití zplyňovacích medií, jako jsou volný či vázaný kyslík nebo vodík a působením vysokých teplot (1300–1600 °C). [2]

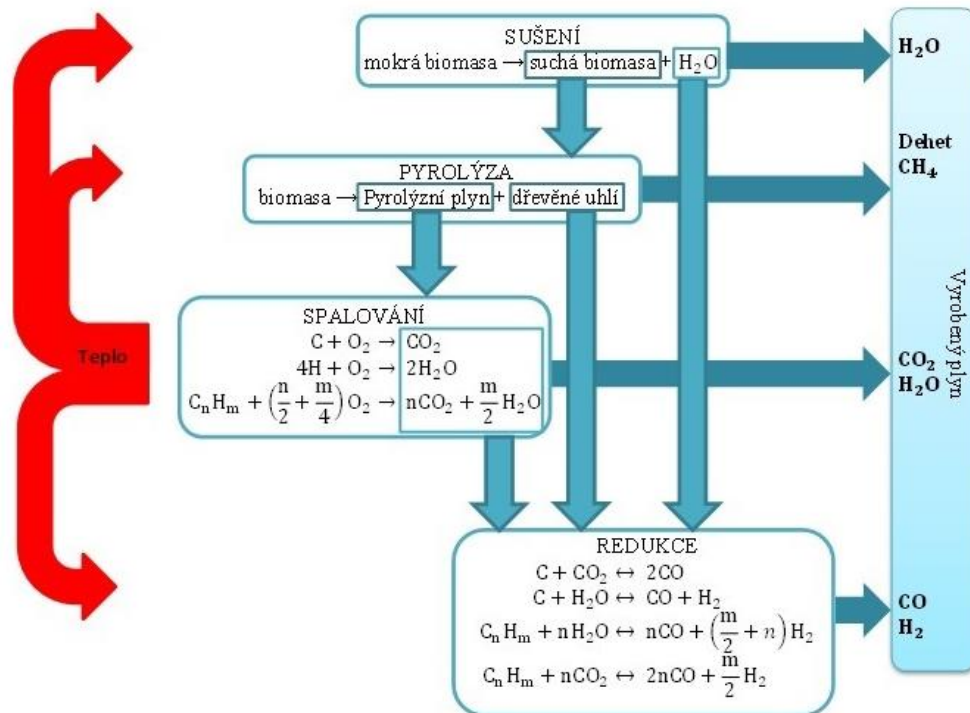
Produktem je plyn, který obsahuje výhřevné složky H_2 , CO , CH_4 a další C_xH_y , doprovodné složky CO_2 , H_2O , N_2 a znečišťující složky, jako je dehet, prach, sloučeniny síry, chlóru, alkalické sloučeniny... (viz obr. 1.1) [1,2]



Obr. 1.1 Princip zplyňování [2]

1.1 Procesy probíhající při zplyňování

Při zplyňování se využívají termochemické reakce, kde v obecném pohledu máme základní 4 procesy: sušení, pyrolýza, redukce, oxidace (spalování) viz obr. 1.2. Tyto jednotlivé procesy mohou probíhat postupně (např. sesuvné generátory) či souběžně (fluidní a hořákové generátory). [1]



Obr. 1.2 Průběh zplyňovacích procesů [1]

1.1.1 Sušení

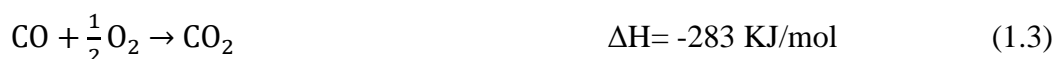
Sušení se používá, aby bylo dosaženo optimální vlhkosti paliva 15 %. Probíhá při teplotách do 200 °C a dochází při něm k odpařování vázané vody v palivu. [1]

1.1.2 Pyrolýza

Jedná se o tepelný rozklad paliva bez přístupu vzduchu. Vznikají pevné, kapalné a plynné produkty. Při teplotách 300–500 °C dochází k suché destilaci, kde probíhá štěpení řetězců z vysokomolekulárních organických látek a přeměna na kapalné a plynné organické produkty a polokoks. Při teplotách 500-700 °C jsou produkty suché destilace dále štěpeny a transformovány na plynné látky (H₂, CO, CO₂, CH₄). [1,2]

1.1.3 Oxidace

Oxidace probíhá v pásmu teplot 800–1500 °C v místě, kde se přivádí zplyňovací médium. Jedná se o exotermickou reakci, při které vzniká teplo, a to je využito pro endotermické reakce probíhající při zplyňování. Oxidace plynných produktů probíhá podle následujících rovnic [1]:





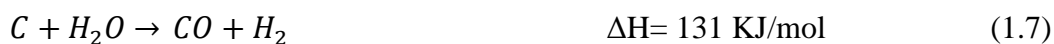
1.1.4 Redukce

Redukce probíhá bez přístupu kyslíku. Hořlavé složky plynu vznikají redukcí CO_2 a H_2O . Uhlík může dále reagovat s vodíkem, přičemž vzniká metan CH_4 . Při redukci probíhají tyto základní reakce [1]:

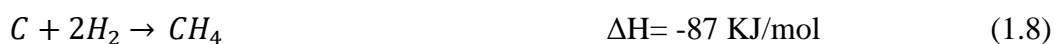
- Boudouardova reakce



- Heterogenní reakce vzniku vodního plynu



- Heterogenní vznik metanu



S těmito reakcemi probíhají současně i tyto reakce

- Homogenní reakce vodního plynu – vznik H_2 zvyšuje výhřevnost plynu



- Homogenní vznik metanu (exotermická reakce)



- Homogenní redukce oxidu uhličitého (endotermická reakce)



Sušení, pyrolýza a redukce jsou procesy endotermní (teplo spotřebovávají). Toto teplo může být získáno v reaktoru hořením (oxidací) části paliva (cca 20–25 hm. %). Jedná se zde o autotermní (přímé) zplyňování. Do reaktoru musí být přiváděn kyslík, aby docházelo ke spalování a tím k uvolňování tepla. Kyslík je většinou obsažen ve vzduchu, kde je také přiváděn dusík, což snižuje výhřevnost energoplynu. Výhřevnost plynu při tomto zplyňování se pohybuje okolo 2,5–8 MJ/m³. [4]

Pokud je teplo přiváděné do reaktoru z okolí, mluvíme o alotermním (nepřímém) zplyňování. Teplo do reaktoru se zajišťuje inetrtním materiálem (např. písek). Jako zplyňovací médium se používá vodní pára. Výhřevnost vzniklého plynu je vyšší než při autotermním zplyňování a pohybuje se až okolo 14 MJ/m³. [2]

V tabulce 1.1 můžeme vidět příklady výhřevností a složení plynů při jednotlivých zplyňováních.

Tab. 1.1 Výhřevnost a složení plynu při zplyňování dřeva ($W < 20\%$) [5]

	Zplyňování vzduchem (autotermní)	Zplyňování parokyslíkovou směsí (autotermní)	Zplyňování parou (alotermní)
Výhřevnost [MJ/m ³]	4-6	12-15	12-14
H ₂ [%]	11-16	25-30	35-40
CO [%]	13-18	30-35	25-30
CO ₂ [%]	12-16	23-28	20-25
CH ₄ [%]	3-6	8-10	9-11
N ₂ [%]	45-60	<1	<1

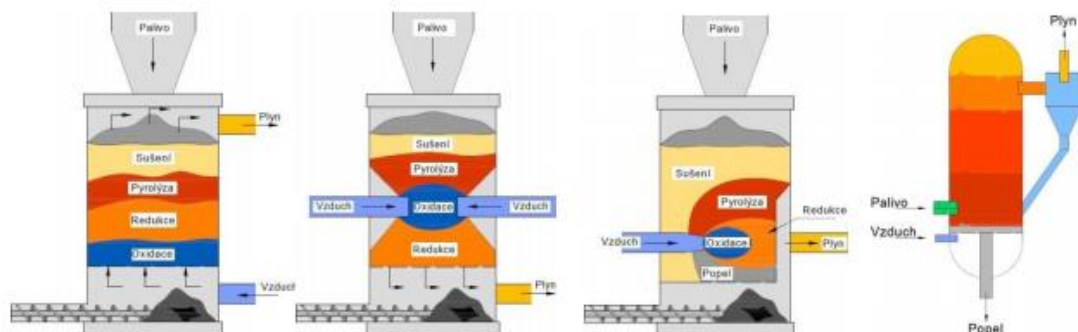
1.2 Typy reaktorů

Každý typ reaktoru je navržen pro jiné výkony, provozní tlaky a jiné využití. Dnešní moderní reaktory jsou vyvíjeny pro snížení tvorby dehtů. Pracují ve vícestupňovém a nepřímém zplyňování. Snahou je mít jednotlivé procesy oddělené, aby byly dehty spáleny v plynném stavu. [1,2]

Zplyňovací reaktory lze dělit podle konstrukce na [1]:

- S pevným ložem – souproudé, protiproudé, s křížovým tokem
- S fluidním ložem
- S unášivým proudem

Schéma jsou zobrazena na obr. 1.3.



Obr. 1.3 Schémata reaktorů – zleva: protiproudý s pevným ložem, souproudý s pevným ložem, křížový s pevným ložem, s fluidním ložem [1]

2 Nečistoty v plynu

Produkovaný plyn obsahuje výhřevné složky CO, H₂ a CH₄ a doprovodné složky CO₂, H₂O, N₂. Produkce plynu je však také spojena s tvorbou nežádoucích látek, mezi které patří tuhé znečišťující látky, kapaliny (dehet, vodní mlha) či páry a plyny. [6]

Mezi hlavní kontaminanty patří [8]:

- Tuhé znečišťující látky
- Alkalické sloučeniny
- Sloučeniny dusíku
- Sloučeniny chloru
- Sloučeniny síry
- Dehet

2.1 Tuhé znečišťující látky

Tuhé znečišťující látky (TZL) jsou definovány jako tuhé materiály. Do této skupiny patří anorganický zbytek paliva, nespálený zbytek organické části paliva, saze a nespálený uhlík.

Množství TZL v plynu závisí na konstrukci zařízení (rychlosti proudění plynu v reaktoru, velikosti částic paliva) a na obsahu popelovin v palivu.

Dalším zdrojem TZL mohou být nečistoty v palivu, jako je písek, zemina nebo kamení, které v průběhu zplyňování zmenšují svůj objem a po dosažení prachových hodnot jsou unášeny s proudem plynu. Tyto nečistoty představují v plynu problém, neboť způsobují abrazi a při kombinaci s kondenzujícím dehtem vytváří lepivé, těžko odstranitelné nánosy. Z tohoto důvodu je nutné za reaktor zařadit čistící mechanismus (cyklony, pračky plynu, elektrostatické odlučovačky, bariérové filtry, textilní filtry, náplňové filtry atd.). [7,8]

2.2 Alkalické sloučeniny

U alkalických sloučenin záleží hlavně na jejich složení, které ovlivňuje fyzikální vlastnosti popelovin, jako je bod měknutí, tání a odpařování popele. Například u biomasy je obsaženo velké množství alkalických solí, zejména draslíku (K) a sodíku (Na), který je důležitý pro rychlý růst stébelnin. [9]

Soli draslíku a sodíku se vypařují okolo teplot 700 °C a tento odpar zůstává v plynu a nelze ho odstranit běžnou filtrací. Při odpařování těchto solí vznikají různé sloučeniny (hydroxid draselný KOH a chlorid draselný KCL), které dobře reagují s chlórem a sírou. [11]

Při poklesu teploty pod 650 °C jsou soli dobře tavitelné a vytváří nánosy na teplosměnných plochách. Tento problém se týká především výměníků tepla, spalovacích motorů a plynových turbín. Přítomnost těchto sloučenin může také zapříčinit vysokoteplotní korozi kovových konstrukčních materiálů. Soli mohou mít dále za následek deaktivaci některých katalyzátorů pro separaci dehtu.

Problém usazování alkalických solí se řeší ochlazením plynu pod 600 °C a odstraněním jemných částic, na kterých soli kondenzují. Pro odstranění těchto částic se používají elektrostatické a rukávové filtry nebo mokré pračky plynu. [7,11]

2.3 Sloučeniny dusíku

Dusík se ve vyrobeném plynu převážně vyskytuje ve formě molekuly N_2 a také ve sloučeninách. V menší míře se vyskytuje jako kyanovodík HCN. Nejčastěji je však ve sloučenině amoniaku NH_3 . Tato sloučenina vzniká přeměnou proteinu a dalších sloučenin dusíku v biomase. Mezi suroviny s vysokým obsahem proteinu patří živočišné odpady. Amoniak vzniká převážně zplyňováním při vysokých tlacích a při pyrolýze díky redukčnímu prostředí.

Přítomnost NH_3 je nežádoucí při následném používání plynu v hořácích nebo spalovacích motorech, a to především díky tvorbě emisí NO_x , které jsou dány emisními limity.

Pro odstranění sloučenin dusíku se používají katalyzátory pro redukci NO_x nebo se používají před spalováním niklové katalyzátory pro rozklad dehtu, kde probíhá i rozklad amoniaku na N_2 a H_2 . Není vhodné používat mokré vypírky kvůli vysoké rozpustnosti sloučenin ve vodě. Voda se postupně sloučeninami nasytí a není pak schopná dále je absorbovat. [7,8]

2.4 Sloučeniny chloru

Chlor je v biomase obsažen v malých koncentracích, avšak při zplyňování nejčastěji reaguje s vodíkem a tvoří kyselinu chlorovodíkovou HCl. Tato kyselina je hlavní příčinou koroze kovových materiálů a omezuje reaktivitu některých katalyzátorů. Díky reakci chloru s uhlíkem vznikají perzistentní organické látky (PCDD – polychlorované dibenzo-dioxiny, PDDF – polychlorované dibenzo-furany), které ve vyšších koncentracích mají negativní vliv na lidské zdraví. Některé sloučeniny chloru (převážně HCl) lze odstranit mokrou vypírkou či některými bariérovými filtry (teflonové, keramické, tkaninové). [9]

2.5 Sloučeniny síry

U biopaliv je koncentrace síry velmi nízká (v dřevinách 0,1 hm.% a u stébelnin 0,4 hm.%). [11] Při zplyňování vzniká sulfan H_2S nebo SO_x . Množství těchto látek závisí na provozních podmínkách v reaktoru. Díky malému obsahu síry palivu je produkce H_2S pod hranicí měřitelnosti. Síru je však potřeba odstraňovat, protože spolu s chlorem, fluorem a alkalickými solemi působí korozivně na kovové materiály a může tak docházet k provozním komplikacím. Problém může nastat i u některých typů katalyzátorů, kde síra může způsobit otravu katalyzátoru.

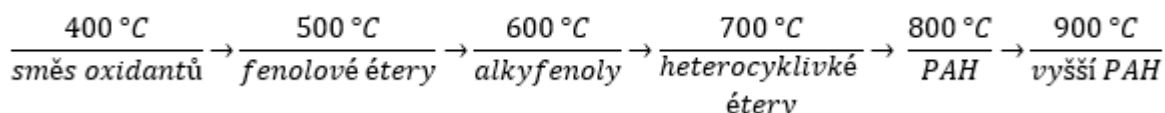
Pro odstranění síry z plynu se využívá mokré vypírky s aditivy, což je velice nákladné, proto se častěji využívají reakce s vhodným sorbentem. [7,10]

2.6 Dehet

Jedná se organické látky s bodem varu vyšším než benzen (80,1 °C). Vzniká jako vedlejší produkt během pyrolýzy při uvolňování prchavé hořlaviny. Vznik dehtu závisí na typu a druhu paliva, druhu reaktoru, rychlosti ohřevu, době zdržení a teplotě v reaktoru. Dehty vzniklé v protiproudém generátoru s pevným ložem jsou tvořeny především směsí oksylicovadel a fenolických éterů, protože zplyňování probíhá při mírných teplotách a koncentrace dehtu v plynu se pohybuje okolo 100 g/m³. U reaktorů s fluidním ložem, kde probíhá zplyňování při vyšších teplotách, obsahuje dehet heterocyklické étery a polyaromatické uhlovodíky. Zde se koncentrace dehtu pohybuje okolo 10 g/m³. Více dehtu se vyskytuje u protiproudého reaktoru s pevným ložem nebo i reaktoru s fluidním ložem. U reaktorů s unášivým proudem je tvorba dehtu minimální. [7,8,12,13]

2.6.1 Tvorba dehtu

Tvorba dehtu spočívá v ohřátí, případně vysušení paliva a uvolněním prchavé hořlaviny. Při pyrolýze vzniká primární dehet, který je tvořen směsí oxidantů (estery, kyseliny). Jelikož je primární dehet nestabilní, tak při vyšších teplotách v reaktoru je transformován na sekundární. Primární dehet se rozloží na stabilnější aromatické sloučeniny, kyslíkaté deriváty a alkeny. Princip formování dehtu je stručně na obrázku 2.1. Při transformaci dehtu dochází ke snížení koncentrace dehtu v plynu. [9]



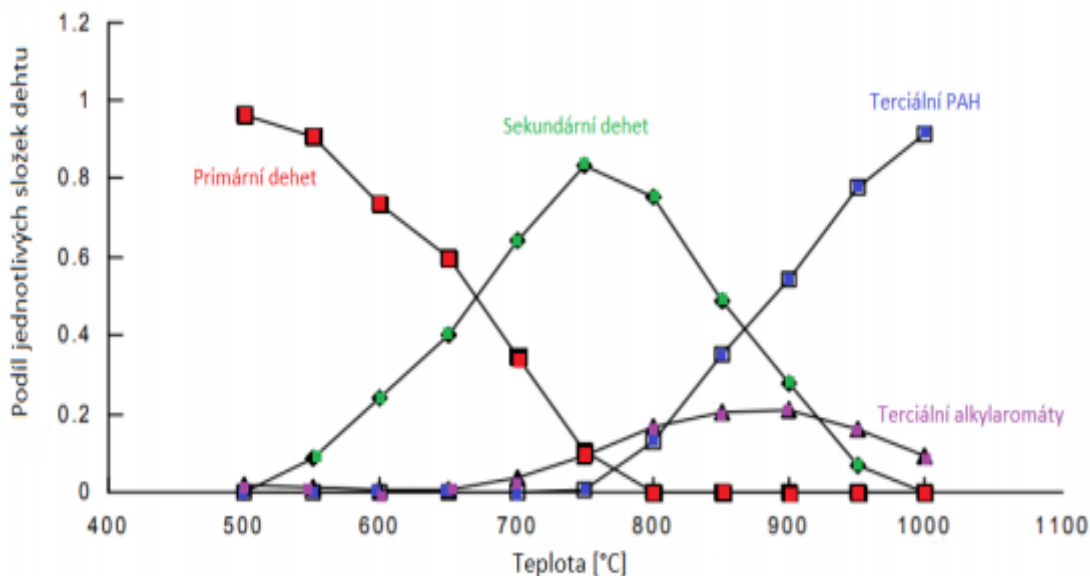
Obr. 2.1 Tvorba dehtu během zplyňování s ohledem na teplotu [10]

2.6.2 Dělení dehtu

Z hlediska podobných chemicko–fyzikálních vlastností lze dehet rozdělit do třech základních skupin [9,12]:

- **Primární dehet** – vzniká nejvíce při teplotách okolo 500 °C, je termicky nestálý a patří sem přímé produkty pyrolýzy, kyseliny, alkoholy, uhlovodíky, aldehydy, furany atd.
- **Sekundární dehet** – vzniká transformací primárního dehtu při teplotách 500–1000 °C. Maximální koncentrace dosáhne zhruba při teplotách 750 °C. Patří sem fenoly a olefiny
- **Terciální dehet** – Vzniká při teplotách nad 650 °C. Je termicky nejstabilnější. Řadíme sem alkylaromáty (xylen, toluen, etylbenzen, styren) a polyaromatické uhlovodíky – PAH (naftalen, pyren, metylnaftalen, inden)

Závislost jednotlivých složek dehtu je na obr. 2.2.



Obr. 2.2 Jednotlivé složky dehtu v závislosti na teplotě [10]

Další dělení dehtu lze provést podle ECN (Energy research Centre of the Netherlands), které je stanoveno na základě schopnosti kondenzace a rozpustnosti ve vodě jednotlivých složek dehtu. [14]

Toto dělení je vhodné pro sekundární a terciální dehty a je zobrazeno v tabulce 2.1. Obsah dehtu v plynu se většinou určuje chromatografickou plynovou metodou (GC) a lze tímto způsobem obvykle určit kolem 80 % dehtů. Zbytek většinou tvoří materiál s vysokou molární hmotností (více než 350 g/mol). [15]

Tab. 2.1 Dělení dehtu dle ECN [16,17]

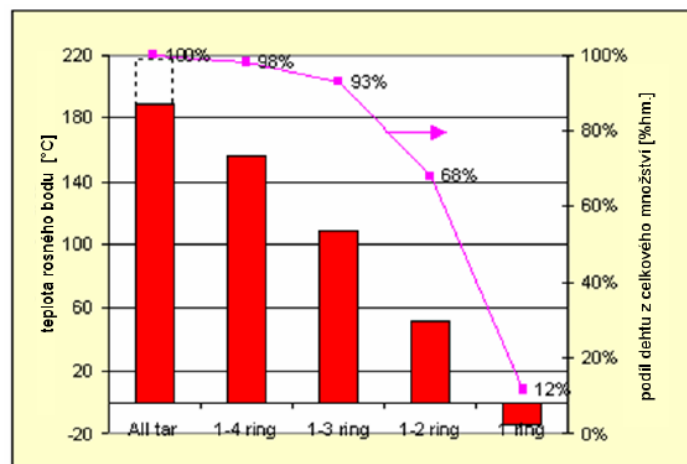
Třída	charakteristika		Příklady jednotlivých složek
1	Dehty nezjistitelné GC	Při nízkých koncentracích vysoká teplota kondenzace	Fragmenty biomasy, nejtěžší dehet (smůla)
2	Heterocyklické sloučeniny	Vysoká rozpustnost ve vodě, která způsobuje kontaminaci odpadních vod	Fenol, cresol, quinolin, pyridin
3	Aromatické uhlovodíky	Nízký rosný bod, plyny zůstanou v plynné formě, jsou důležité z hlediska cest reakcí dehtů, ale ne příliš z hlediska kondenzace a rozpustnosti	toulen, xylen, ethylbenzen, styren
4	Lehké polyaromatické uhlovodíky (2–3 kruhová PAH)	Při nízkých koncentracích v plynné formě, ve vyšších koncentracích a při středních teplotách způsobují usazování a zanášení funkčních ploch	Naftalen, inden, bifenil, anthracen, fluoren, methyl-naftalen, fenantren
5	Těžké polyaromatické uhlovodíky (4–7 kruhové PAH)	I při nízkých koncentracích a vysokých teplotách může docházet k jejich kondenzaci. Dochází k tvorbě jemných aerosolů, které na sebe vážou další dehty	Fluoranthren, pyren, cysen, benzo-perylen, benzo-pyren, benzo – anthracen,
6	Zjistitelné, ale neidentifikovatelné dehtové frakce pomocí GC	-	neznámé

2.6.3 Vlastnosti dehtu

Mezi hlavní vlastnosti dehtu patří kondenzace a rozpustnost ve vodě jednotlivých složek dehtu.

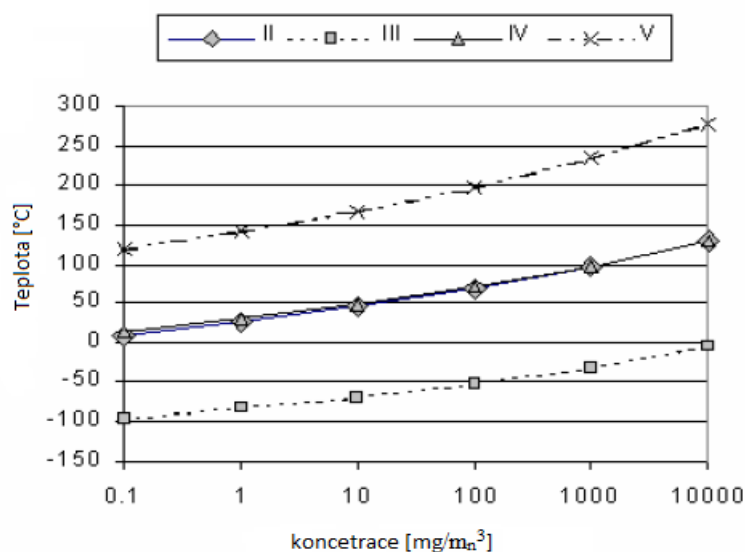
- **Kondenzace** – pro kondenzaci je velice důležitá veličina rosný bod. Je to teplota, při které je celkový parciální tlak dehtu v rovnováze s tlakem nasycených par dehtu. Jakmile okamžitá hodnota teploty plynu klesne pod teplotu rosného bodu, dehet může kondenzovat. Pokud děj bude pomalý, dehet nemusí zkondenzovat a může dojít k přesycení plynu [14].

Na obr. 2.3 je znázorněna závislost teploty rosného bodu na jednotlivých složkách dehtu. Lze vidět, že při odstraňování těžkých složek dehtu klesá teplota rosného bodu.



Obr. 2.3 Závislost teploty rosného bodu na jednotlivých složkách dehtu [14]

Na následujícím obrázku je závislost rosného bodu na koncentraci pro jednotlivé třídy dehtu dle dělení viz tabulka 2.1.



Obr. 2.4 Závislost rosného bodu jednotlivých tříd dehtu na jejich koncentraci [17]

- **Rozpustnost ve vodě** – důležité především pro volbu prací kapaliny při čištění plynu mokrou vypírkou. Rozpustnost pro každou dvojici rozpustná látka–rozpouštědlo se však liší. Rozpustnou látkou rozumíme dehty a za rozpouštědlo považujeme prací kapalinu. [18]
- **Toxicita** – důležitá vlastnost z hlediska likvidace dehtu jako odpadu. Dehet obsahuje některé toxické látky jako jsou polyaromatické uhlovodíky. Tyto látky mohou způsobit mutagenní účinky na živé organismy. [9]

3 Požadavky na čistotu plynu

Generovaný plyn má veliký rozsah využití, které je však omezeno jeho znečištěním prachem a dehtem. Nejčastější využití je v následujících aplikacích, avšak každá má jiné požadavky na čistotu plynu.

- **Spalování v hořácích** – je to nejméně náročný proces pro čistotu plynu. Omezení je pouze na požadavcích hořáků a dodržení emisních limitů. V hořácích dochází, při dodržení vysokých teplot plamene, k úplnému spálení dehtu. Při rozvodu plynu v dlouhém potrubí musí být dodržena teplota 300–350 °C, aby nedocházelo ke kondenzaci dehtu a k následnému nánosu dehtu a prachových částic na stěny. [19]
- **Plynová turbína** – dehet obsažený v plynu není hlavním problémem, musí mít však dostatečnou teplotu, aby zůstal v plynném stavu a musí být dokonale spálen. Problém však nastává při kondenzaci dehtu a obsahu prachových částic, což způsobuje erozi na lopatkách. Nežádoucí jsou také alkalické kovy a sloučeniny síry a chloru, které mohou vytvářet na studenějších površích nánosy a při teplotách nad 800 °C mohou způsobovat vysokoteplotní korozi. [7,10]
- **Spalovací motor** – zde je vyžadována vysoká kvalita čištění plynu od prachu a dehtu, aby nedocházelo k opotřebení pohyblivých částí. Při kondenzaci dehtu se tvoří stabilní aerosoly, které se při nedokonalém spalování, vlivem nízkých teplot a přebytku vzduchu, transformují na saze. Jestliže při delším zatěžování dochází k cyklickému kolísání teplot, tvoří se pevné nánosy, které jsou přetvářeny na koks. Požadavky na čistotu plynu se u motorů liší dle výrobce. [15]
- **Palivové články** – využití plynu je zde jako zdroj vodíku. Vyžaduje vysokou kvalitu plynu, zejména odstranění sirných látek (H₂S), což je ale velice nákladné. S rostoucí teplotou roste odolnost palivového článku vůči zauhlikování. Výhodnější jsou palivové články SOFC (s tuhým elektrolytem), které jsou odolnější vůči lehkým dehtům. [2,3]

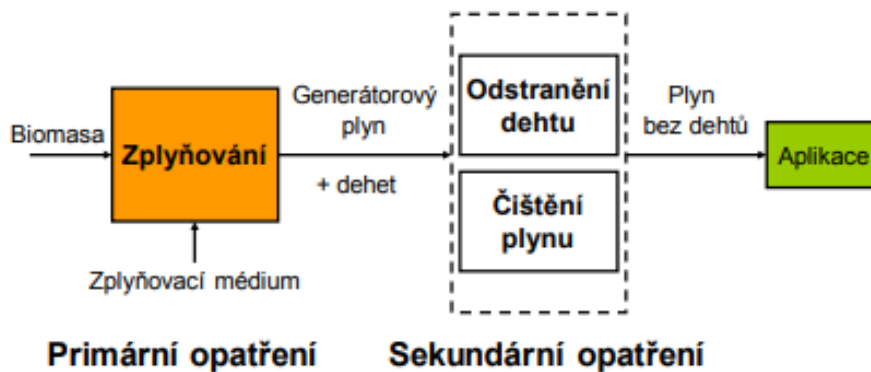
V tabulce 3.1 je zobrazeno shrnutí požadavků na čistotu plynu pro jednotlivá zařízení [3]

Tab. 3.1 Požadavky na čistotu plynu pro jednotlivá zařízení

Zařízení	TZL	dehet	Sloučeniny síry	Sloučeniny dusíku	Sloučeniny chloru	alkálie
Spalování v hořáku	Bez omezení					
Plynová turbína	<30 mg/m _n ³	<50 mg/m _n ³	<20 ppmV	<50ppmV	<0,02ppmV	<1ppmV
Spalovací motor	<50 mg/m _n ³	<100 mg/m _n ³	SO _x dle emisních limitů	NO _x dle emisních limitů		
Palivový článek (SOFC)	<1ppmV	Desítky- stovky ppmV	Jednotky ppmV		1ppmV	Jednotky ppmV

4 Metody čištění dehtů

Při zplyňování získaný plyn obsahuje různé nečistoty, jako jsou pevné částice, dehet, sloučeniny dusíku (NH_3 , HCN), síry (H_2S , COS , SC_2) a jiné, které je nutné z plynu odstranit pro následující použití plynu, aby nedocházelo k abrazím, nánosům na povrchu zařízení, korozi atd. K čištění se používají obecně dva různé přístupy, primární a sekundární, které se vzájemně doplňují (viz obr. 4.1).



Obr. 4.1 Schématické znázornění čištění dehtu [2]

4.1 Primární opatření

Toto opatření se týká přímo zplyňování uvnitř reaktoru. Zvyšuje celkovou účinnost přeměny energie a omezuje potřebu odstraňovat dehet mimo reaktor, čímž se sníží investiční a provozní náklady.

Hlavními opatřeními je termický a katalytický rozklad. Hlavním principem je rozštěpení dehtu na lehčí uhlovodíky, které mají nižší teplotu kondenzace, tím pádem nekondenzují na chladnějších plochách a nevytváří se nánosy.

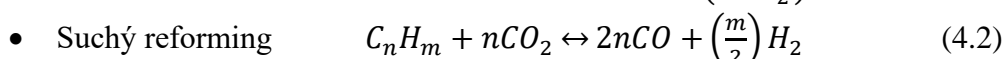
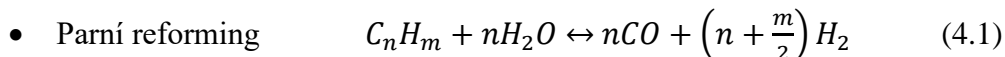
4.1.1 Termický rozklad

Dochází zde ke štěpení molekul dehtu teplem. Teploty pro štěpení bez požití katalyzátorů se pohybují nad $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (ideálně tak $1250\text{ }^\circ\text{C}$), což ale klade vysoké nároky na použitý materiál. Minimální teplota není přesně určena, závisí však na typu dehtu, který vzniká v reaktoru. U protiproudého reaktoru například degradace nastává při teplotách okolo $900\text{ }^\circ\text{C}$ a při zvyšujících teplotách se zlepšuje. K částečné degradaci dochází i při delším setrvání na zplyňovací teplotě, ale zvláště účinná je při teplotách nad $1300\text{ }^\circ\text{C}$ při zplyňování kyslíkem, který je často obsažen ve vzduchu. Při přivádění primárního a sekundárního vzduchu dochází k částečnému shoření plynu a tím se zvýší teplota. Probíhá zároveň také reakce molekul dehtu s kyslíkem a jejich následný rozpad. Pokud by přiváděného vzduchu bylo hodně, mohlo by nastat vychlazení reakční zóny a došlo by k poklesu štěpení, případně k hoření dehtu. Se vzduchem je přiváděn také dusík, kde jeho spálení způsobuje pokles výhřevnosti plynu až o 30 %.

V případě stébelnin mohou nastat při vyšších teplotách problémy s tavením popele, což by mohlo mít za následek zanášení palivových cest. Teplota tavení popelovin se u stébelnin pohybuje kolem $800\text{ }^\circ\text{C}$. [7,16]

4.1.2 Katalytický rozklad

Do reaktoru je dávkován přídavný materiál (katalyzátor), který mění rychlost chemické reakce, aniž by sám reagoval. Urychluje se tím rozpad složitých dehtů na jednodušší uhlovodíky. Katalytický rozklad probíhá při nižších teplotách než u termického rozkladu, a to v rozmezí teplot 750–900 °C, čímž se zvedá i účinnost redukčních reakcí. Redukce dehtu probíhá buď za přítomnosti vodní páry nebo CO₂ dle následujících rovnic [20]:



Katalyzátorem mohou být různé materiály jako je olivín, dolomit, křemenný písek či jiné minerální nebo kovové materiály. Katalyzátor lze aplikovat v pevném stavu přímo do lože nebo pomocí mokrého nanášení na palivo. Z hlediska dostupnosti je nejlepší použít vápenec CaCO₃, dolomit CaMg(CO₃)₂ či olivín (FeMg)₂SiO₄, který má proměnlivý podíl hořčíku a železa. Olivín má mnohem lepší mechanické vlastnosti i za vyšších teplot a je odolnější proti otěru. Jeho nevýhodou je nerovnoměrný geografický výskyt.

V reaktoru s fluidním ložem, kde jsou vysoké teploty a turbulentní proudění, probíhají reakce intenzivně, ale dochází k většímu otěru a k následné deaktivaci katalyzátoru. U reaktoru s pevným ložem může nastat, že katalyzátor nemá dostatečný kontakt s dehtem, a proto není rozklad kompletní. Více v kapitole 5.[7,21,22]

4.2 Sekundární opatření

Zde dochází k dodatečnému odstranění dehtu mimo zplyňovací reaktor. Tyto metody čištění lze rozdělit na dva druhy – mokré a suché.

U mokrého čištění dochází ke kontaktu plynu s kapalinou. Jedná se o nízkoteplotní čištění, kde se teplota plynu pohybuje v rozmezí 20–60 °C.

U suchého čištění jsou nečistoty odstraňovány pomocí sorpčních a katalytických metod. Jedná se o vysokoteplotní čištění, kde se teplota pohybuje okolo 500 °C. Patří sem cyklony, elektrostatické odlučovačky, adsorbéry a bariérové filtry. [23]

4.2.1 Mokré čištění

Toto čištění je vhodné, jelikož odstraňuje TZL i dehet. Metoda spočívá v absorpci plynných složek dehtu v čistícím médiu. Díky snadné dostupnosti bývá nejčastěji čistícím médiem voda. U biomasy se často používají organické kapaliny, protože většina dehtu z biomasy není ve vodě rozpustná. [16]

Velkou nevýhodou tohoto čištění je snížení účinnosti zařízení. Do poměrně chladné čistící kapaliny přechází citelné teplo plynu. Problémem je také produkce znečištěné vody, která představuje ekologickou zátěž.

4.2.2 Suché čištění

- **Katalytické čištění** – používají se katalyzátory kovové na bázi niklu, kobaltu, rtuti, olova, ale také přírodní (dolomit, vápenec, olivín). Princip a vlastnosti katalyzátoru jsou popsány v kapitole 4.1.2.
- **Cyklony** – jsou vhodné především pro odstranění TZL hrubší frakce (10 μm). Pro odstranění jemné frakce TZL a kapiček dehtu, jejichž průměr je menší než 1 μm , nejsou zcela účinné. Princip spočívá v tom, že plyn je přiváděn tangenciálně, čímž je vytvořen šroubovicový pohyb, který na základě setrvačných sil odloučí tuhé částice. Výhodu tohoto zařízení je, že je konstrukčně jednoduché, snadné na údržbu a má nízké provozní náklady. [24, 25]
- **Elektrostatický odlučovač** – zachycuje nejjemnější frakce TZL a jemné kapky zkonzenzovaného dehtu o průměru menším než 0,1 μm s účinností 99 %. Mezi elektrodami prochází plyn, který je ionizován a nabitě kapičky dehtu jsou přitahovány k opačně nabitě sběrné ploše. Plocha musí být periodicky oklepávána a omývána, aby nedocházelo k zanášení. Nevýhodou tohoto zařízení je, že mu musí být dodávána energie, což snižuje celkovou účinnost zařízení. Z ekonomického hlediska se toto zařízení vyplatí používat převážně u větších zplyňovacích zařízení. [20, 24]
- **Adsorbéry** – využívá se adsorpce na aktivním uhlí, které je velice účinnou filtrační látkou. Jedná se o průmyslově vyráběný produkt, který má pórovitou strukturu a velký vnitřní objem. Principem je hromadění částic plynu na povrchu fázového rozhraní účinkem mezipovrchových přitažlivých sil. Adsorpce na začátku probíhá velice rychle, zpomalí se až tehdy, když se tenze par adsorbované složky v aktivním uhlí blíží parciálnímu tlaku složky v plynu. Se zvyšujícím se bodem varu a molekulovou hmotností roste schopnost adsorpce. Reakcí nežádoucích příměsí (H_2S , NH_3) na povrchu aktivního uhlí, může docházet k ucpání jednotlivých pórů a k následné deaktivaci. Více v kapitole 6. [26]

- **Bariérové filtry** – zachycují velký rozsah částic (0,5 – 100 μm). Jako filtrační materiál slouží keramika, případně filtrační tkanina, která je schopna vydržet vysoké teploty plynu. V těchto případech nastává provozní problém při kondenzaci dehtu, na který se lepí prach a ucpává tak filtrační plochy. Nevýhodou také je, že po čase užívání se na filtrační ploše vytvoří tzv. koláč, který je nutné odstranit, aby se zachovala funkčnost filtru. K odstraňování dochází oklepáváním nebo zpětným profukem.

Pro odstranění dehtu je vhodné využít náplňové filtry s ložem zrnitého materiálu, jako je písek, dřevní štěpka, piliny. Maximální teplota je limitována vlastnostmi zrnitého materiálu. K odstranění nejhrubších částic dochází zachytáváním přímým nárazem na zrnitý materiál, menší částice jsou zachycovány vlivem elektrostatických sil a nejmenší částice jsou zachycovány působením difúze. Jak částice postupně pronikají do lože, mění strukturu nasypaného materiálu a vzniká tzv. filtrační koláč. Se zvětšujícím se nánosem roste lineárně tlaková ztráta. Složky dehtu na filtrační podložce kondenzují a tvoří mastné nánosy, které by oklepáváním či zpětným profukem nešly odstranit. V tomto případě se musí zrnitý materiál postupně z filtru odvádět a nahrazovat novým, z čehož plyne nevýhoda velkého množství odpadního materiálu.

V praxi jsou převážně využívány dva typy náplňových filtrů. Sesuvné filtry zachycující prachové částice uvnitř lože zrnitého materiálu, které se diskontinuálně pohybují v protisměru proudícího plynu. Druhým typem jsou panelové filtry, které jsou tvořeny řadou lamel, na kterých volně sypaný materiál vytváří filtrační plochu. [7, 10, 27]

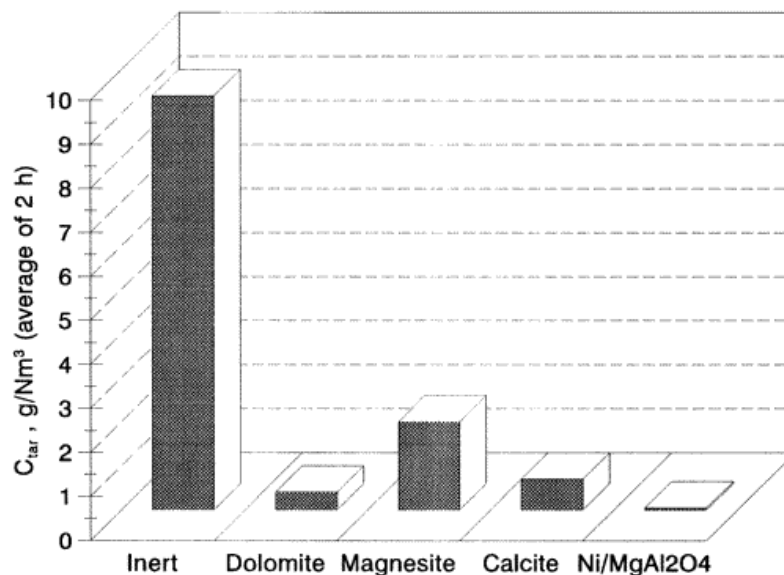
5 Katalyzátory pro odstranění dehtu

Katalyzátorem je látka, která ovlivňuje rychlost chemické reakce a lze ji rozdělit na pozitivní, kde dochází ke zrychlení chemické reakce a negativní, při které se rychlost chemické reakce snižuje (inhibitory). [10]

Pro optimální účinnost katalyzátoru jsou významné následující vlastnosti [9,10]:

- **Aktivita katalyzátoru** – udává rychlost chemické reakce. Je závislá na teplotě, tlaku a hydrodynamických podmínkách v reaktoru.
- **Velikost povrchu katalyzátoru** – chemické reakce probíhají na povrchu zrn katalyzátoru, tudíž účinnější katalyzátory mají větší povrch. Jako katalyzátory se používají práškovité, pórovité či houbovité látky.
- **Selektivita** – poměr rychlosti tvorby produktů a celkové přeměny reaktantů a produktů.
- **Mechanická odolnost** – je důležité, aby nedocházelo k drolení a rozdrčení zrn katalyzátoru, což by mělo za následek úlet částic v plynu, nárůst tlakové ztráty či ucpání reaktoru.
- **Teplotní pracovní oblast** – tato oblast se musí určit při návrhu reaktoru, aby chemické reakce probíhaly co nejefektivněji.

Na obrázku 5.1 lze vidět, že obsah dehtu v plynu na výstupu ze sekundárního lože, pro katalyzátor z dolomitu (teplota plynu 880 °C) a pro niklový katalyzátor (teplota plynu 570 °C), je velice nízký (kolem 500 mg/m³). Při použití inertního materiálu (křemičitý písek) při teplotě cca 900 °C se obsah dehtu v plynu pohybuje okolo 10 g/m³. [33]



Obr. 5.1 Obsah dehtu v plynu na výstupu ze sekundárního lože při použití různých druhů katalyzátorů [33]

5.1 Deaktivace katalyzátorů

Deaktivace katalyzátorů znamená ztrátu jeho aktivity. Ke zhoršení vlastností vedou tyto příčiny [9,10,31]:

- **Otrava katalyzátoru katalytickými jedy** – H_2S či jiné látky (alkalické kovy, SiO_2) které zanášejí porézní strukturu katalyzátoru
- **Zanášení katalyzátoru** – jemné prachové částice zanáší pórovitou strukturu, čímž zmenšují aktivní povrch katalyzátoru
- **Teplná nestabilita katalyzátoru (slinování)** – díky vysoké teplotě dochází ke spékání jemných krystalů, což vede ke zmenšení aktivního povrchu

5.2 Katalyzátory na bázi kovů

Tyto katalyzátory jsou využívány v petrochemickém průmyslu pro reforming nafty a zemního plynu na syntetický plyn, pro odstranění CO_2 , získání vodíku pro palivové články atd.

Nejpoužívanější látkou u těchto katalyzátorů je nikl nanesený na různých nosičích (Al_2O_3 , aerogel – SiO_2 , $MgAl_2O_4$, zeolit). Při použití niklových katalyzátorů roste obsah H_2 a CO_2 v plynu, metan a vyšší uhlovodíky. Při provozních teplotách cca $740\text{ }^\circ C$ jsou redukovány nebo zcela odstraněny. Podle některých studií nikl také redukuje obsah NH_3 v plynu. [28, 29]

Probíhá zde intenzivně suchý i parní reforming. Niklové katalyzátory lze rozdělit do dvou skupin [30]:

- Reformingové – pracují při teplotách $700\text{--}900\text{ }^\circ C$
- Pre-reformingové – pracují při nižších teplotách ($450\text{--}600\text{ }^\circ C$)

Takto uměle vyrobené katalyzátory mají vysokou aktivitu již při nižších teplotách. Lze využít vyšší prostorové rychlosti, což vede ke konstrukci kompaktnějšího reaktoru s nižšími ztrátami tepla do okolí. Nevýhodou je snadná náchylnost k deaktivaci (viz kapitola 5.1) a pořizovací cena. [26]

5.3 Přírodní katalyzátory

Mezi přírodní katalyzátory se řadí vápenec $CaCO_3$, dolomit $CaMg(CO_3)_2$ či olivín $(FeMg)_2SiO_4$.

Výhody přírodních katalyzátorů:

- Levné a snadno dostupné
- Nejsou náchylné k otravě a ke slinování
- Snadno regenerovatelné při zakoksování
- Dobrá mechanická odolnost

Nevýhody:

- Nižší aktivita rozkladu dehtu než u kovových
- Vysoká pracovní teplota

Pro dodržení optimální pracovní teploty je nutné vytvoření rovnoměrného teplotního pole. Katalyzátor je možno ohřívat externě pomocí tepla z jiného zdroje nebo inertně spalováním části plynu. Vlivem ohřevu však dochází ke snížení účinnosti celého procesu.

Přírodní katalyzátory jsou často náchylné k zakoksování, kdy dochází k zanášení pórů částicemi uhlíku a tím ke snížení aktivity katalyzátoru. Pokud je rychlost zplyňování koksu vyšší než tvorba koksu, může být životnost dolomitu vysoká. Aby nedošlo k deaktivaci katalyzátoru z dolomitu je vhodné dodržet tyto podmínky [33]:

- Vysoké teploty minimálně 840 °C,
- malé průměry částic maximálně 1,9 mm,
- množství katalyzátoru > 0,17 kg.h/m³.

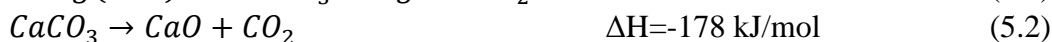
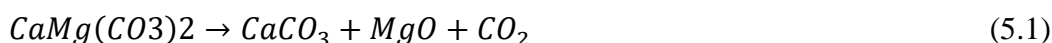
5.3.1 Dolomit

Dolomit CaMg(CO₃)₂, je vápeno–hořečnatá ruda. Jedná se o levný jednorázový katalyzátor, který může významně snížit obsah dehtu ze zplyňovače.

Jeho chemické složení se liší od zdroje ke zdroji, ale obecně obsahuje 30 % CaO, 21 % MgO, 45 % CO₂ a také stopové minerály SiO₂, Fe₂O₃ a Al₂O₃. [33]

Aby mohl být přírodní dolomit použit jako katalyzátor, je potřeba provést jeho kalcinaci, při které se vytváří pórovitý povrch.

Kalcinace probíhá při vysokých teplotách, kde dochází vlivem uvolňování CO₂ k rozkladu dolomitu na složky MgO a CaO dle následujících rovnic [10]:



Kalcinace dolomitu je závislá na těchto faktorech [10]:

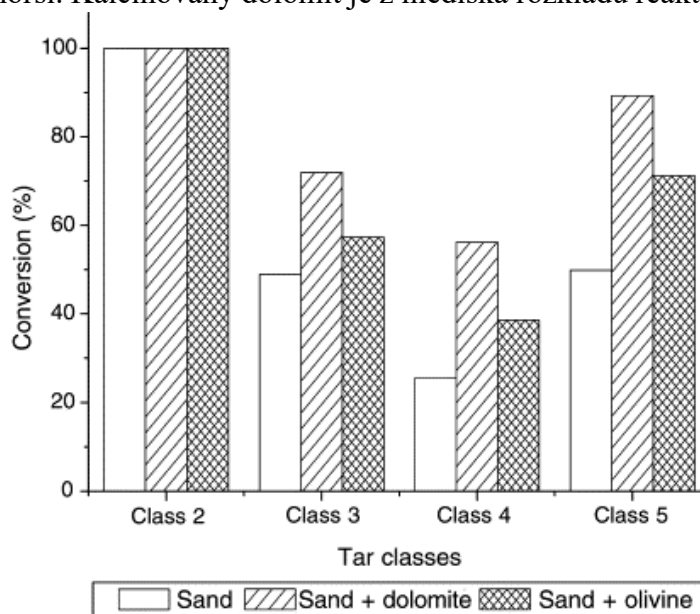
- **Vliv parciálního tlaku CO₂** – na parciálním tlaku je pouze závislá kalcinace CaCO₃, kalcinace MgO na něm závislá není.
- **Vliv velikosti částic** – pro malé částice (10–90 μm) se chemické reakce řídí rychlostí kalcinace. U velkých částic nad 6 mm se chemická reakce řídí prostupem tepla částicí. Se zmenšující se velikostí částice vzrůstá rychlost kalcinace.
- **Vliv absolutního tlaku** – čím vyšší tlak, tím nižší rychlost kalcinace.
- **Vliv teploty** – čím vyšší teplota, tím rychlejší kalcinace.

Na aktivitu dolomitu nemá vliv obsah vodní páry, probíhá zde převážně suchý reforming s CO₂. Optimální pracovní teplota se nachází v rozmezí 800–900 °C a doba setrvání je 0,3–0,8 s. Účinnost odstranění dehtu v tomto případě je kolem 99 %. [33,34,35,36]

5.3.2 Olivín

Olivín ($\text{FeMg})_2\text{SiO}_4$ je přírodně se vyskytující křemičitan hořčíku a železa, který vykazuje podobné vlastnosti jako kalcinovaný dolomit s výhodou vyšší mechanické pevnosti. Díky tomu se více využívá jako primární katalyzátor ke snížení obsahu dehtu v plynu ze zplyňovacího reaktoru s fluidním ložem. Aktivace olivínu závisí na obsahu železa, které je zde přítomno v olivínové fázi nebo jako oxidy železa. Lze jej využít u kovových katalyzátorů jako nosič.[38]

Na obrázku 5.2 je porovnání dolomitu a olivínu pro jednotlivé třídy dehtu (viz tab. 2.1) při teplotě 900 °C. Lze vidět, že nejlepší přeměny dosahují dehty třídy 2. Dehty 4. třídy naopak dosahují přeměny nejhorší. Kalcinovaný dolomit je z hlediska rozkladu reaktivnější než olivín.



Obr.5.2 Porovnání přeměny dehtu s použitím různých druhů katalyzátorů pro jednotlivé třídy dehtu dle ECN pro teplotu 900 °C [38]

6 Aktivní uhlí

Aktivní uhlí je porézní uhlíkatý materiál, který je získáván karbonizací a aktivací uhlí, skořápek a ořechů, rašeliny nebo jader ovoce. Díky své pórovitosti a velkému vnitřnímu povrchu (400–1500 m²/g) má velikou adsorpční schopnost. [39]

Póry rozdělujeme dle průměru [39]:

- Mikropóry – poloměr < 1nm
- Mezopóry – poloměr 1–25 nm
- Makropóry – poloměr >25 nm



Obr 6.1 Struktura aktivního uhlí [41]

Vlastnosti aktivního uhlí [42]:

- **Pórovitost** – větší než 0,2 ml/g
- **Vnitřní povrch** – u aktivního uhlí větší než 400 m²/g, obvykle se však pohybuje v rozmezí 1000–1500 m²/g
- **Šířka pórů** – v rozmezí 0,3–1000 nm

6.1 Výroba aktivního uhlí

Výroba aktivního uhlí má dva základní kroky. Prvním krokem je karbonizace, kde suroviny jako jsou uhlí, skořápky kokosových ořechů a dřevo jsou zpracovávány za nepřístupu vzduchu pyrolýzou při teplotách 200–300 °C, přičemž dochází k vysušení materiálu a degradaci paliva, při které dochází k uvolňování oxidů. Dále následuje exotermní rozklad, při kterém jsou produkovány dehty a jiné látky. Nakonec dochází k vyžihání při teplotách 400–600 °C, kde naroste obsah uhlíku v surovině téměř až na 80 %.

Druhým krokem je aktivace, kde karbonizovaný produkt je pomocí aktivační látky aktivován. Rozlišujeme dva druhy aktivace: [39,40,41]

- **Fyzická aktivace** – dochází zde k opalu, kde se ztratí asi 10 % hmoty a vyhořívá volný uhlík a zbytky dehtů. K tvorbě pórů dochází díky vyhořívání amorfního uhlíku a krystalových struktur různou rychlostí. Jako aktivační látka se nejčastěji používá vodní pára, oxid uhličitý nebo kyslík. Při použití vodní páry se teplota aktivace pohybuje kolem 750–950 °C.

- **Chemická aktivace** – zde je aktivační látka přidána přímo do surového materiálu. Jako aktivační látka je použit chlorid zinečnatý $ZnCl_2$, kyselina fosforečná H_3PO_4 nebo sulfid draselný K_2S . Tato aktivace je využívána u buničitých materiálů, jako jsou piliny nebo dřevěná vata. Tato aktivace probíhá během karbonizace při teplotách 500–1100 °C. Pro $ZnCl_2$ je optimální teplota chemické aktivace cca 650 °C, což je méně než u fyzické aktivace při použití vodní páry. Tvoří se menší elementární krystaly grafitu a roste pórovitost. Po pyrolytickém rozkladu je nutné zbylé chemikálie vypláchnout vodou nebo kyselinou.

6.2 Rozdělení aktivního uhlí

Aktivní uhlí je běžně děleno do 3 skupin dle zrnitosti. [41,43]

- Práškové aktivní uhlí

90 % částic je menších než 0,18 nm. Vyrábí se rozemletím aktivního kusového materiálu nebo aktivací pomleté suroviny ve fluidní vrstvě. Tvar částic závisí na druhu mletí a má vliv na vlastnosti prášku při jeho odstraňování z čištěného média. V průmyslu a potravinářství se práškové uhlí používá k čištění kapalin. Mikropórovité druhy jsou využívány k adsorpci PCDD/F, POPs. Širokopórovité druhy jsou využívány k adsorpci velkých molekul při odbarvování tekutin v potravinářství.

- Zrněné aktivní uhlí

90 % částic se nachází v rozmezí 0,2–5 nm s tolerancí 5 % nad i pod tuto velikost. Jemně středně zrněné uhlí o velikosti 0,3–3 mm se využívá pro čištění kapalin jako je odpadní voda, podzemní voda, voda pro bazény, pitná voda atd. Hrubě zrněné uhlí o velikosti 3–5 mm se používá pro čištění vzduchu. Má velkou životnost, hustotu a aktivitu.

- Granulované aktivní uhlí

Zde se aktivní uhlí nachází ve formě válečků a stejném průměru, ale proměnlivé délce. Nejvíce se uplatňuje granulované aktivní uhlí o průměru válečku 3–4 mm, které se využívá k čištění vzduchu převážně při zachycování toxických výparů v lakovnách. Při použití v pevném loži se využívají větší průměry válečků (3–8 mm) pro malé vzduchové filtry. Menší průměry granulí (0,8–2 mm) se pak využívají k čištění odpadních vod apod.

7 Experimentální část

Cílem experimentu bylo testování různých druhů přírodních katalyzátorů pro čištění plynu vzniklým při zplyňování biomasy. Byly použity tři druhy katalyzátorů, a to kalcinovaný dolomit, nekalcinovaný dolomit a aktivní uhlí (viz obr. 7.1). Experiment se zabývá vyhodnocením obsahu dehtu před a za filtrem. Dále se také porovnává změna koncentrace složek v plynu před a za filtrem.



Obr. 7.1 vlevo dole kalcinovaný dolomit, vpravo dole nekalcinovaný dolomit, nahoře aktivní uhlí



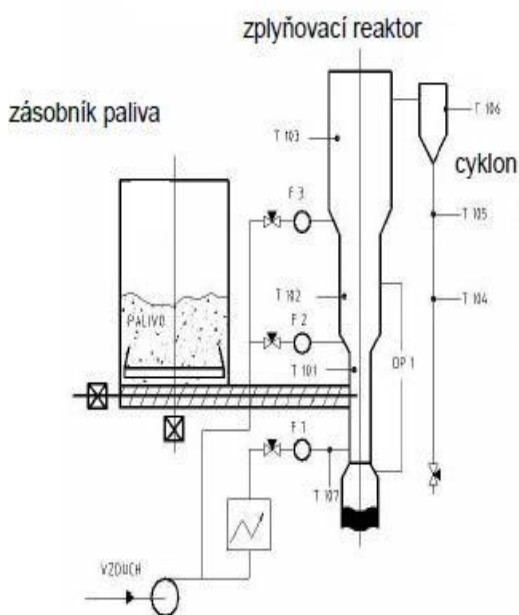
Obr. 7.2 Dřevní štěpka pro zplyňování

7.1 Zplyňovací zařízení

Ke zplyňování biomasy je použito zařízení Biofluid 2, které je instalováno v laboratořích Energetického ústavu FSI VUT v Brně a jeho schéma je zobrazeno na obrázku 7.3. Jedná se o atmosférický zplyňovací reaktor se stacionární fluidní vrstvou. Jako palivo je použita dřevní štěpka, která je dopravována ovládaným šnekovým dopravníkem do reaktoru. Po zapálení je generátor provozován ve spalovacím režimu, aby došlo k rychlejšímu vyhřátí. Sekundární a terciální vzduch je do reaktoru přiváděn pomocí dmýchadla hned, jakmile v reaktoru dosáhneme požadovaných teplot pro zplyňování. Produkovaný plyn je ihned spalován, čímž dochází k dalšímu vyhřívání. Jakmile odpojíme sekundární a terciální vzduch, generátor přechází do ustáleného stavu za předem stanovené zplyňovací teplotě, která je kolem 800 °C. Při ustáleném stavu se množství přiváděného paliva téměř nemění, místo vzduchu je přiváděna kombinace páry a kyslíku o stálém průtoku. Teploty ve zplyňovacím reaktoru se liší minimálně od předem stanovené zplyňovací teploty. Za zplyňovacím reaktorem je umístěn cyklon, který slouží k separaci úletu. Výsledný plyn z cyklónu putuje do hořáku, kde je spálen.

Reaktor má tyto parametry [44]:

- Příkon zařízení 150 kW
- Výkon (v plynu) 100 kW
- Možné palivo biomasa, odpady
- Druhy zplyňovacího média vzduch, vodní pára, kyslík a jejich kombinace



Obr. 7.3 Schéma zplyňovače Biofluid 2 [23]



Obr. 7.4 Zplyňovač Biofluid 2 [23]

7.2 Průběh měření

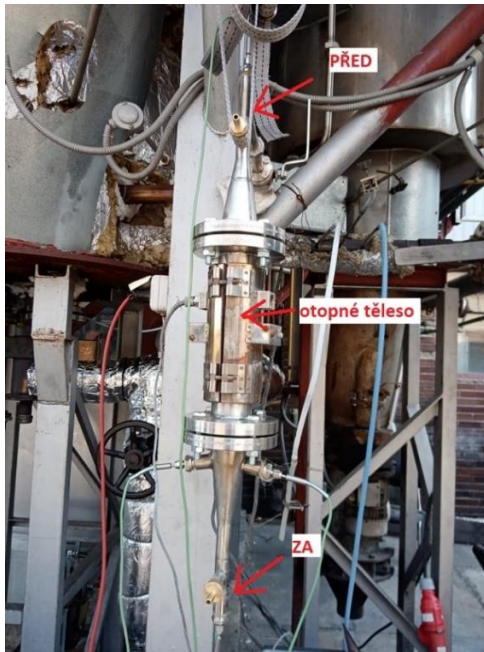
Měření probíhalo po dobu dvou dní. První den byl instalovaný katalytický filtr s kalcinovaným dolomitem, kde proběhli 3 odběry dehtu a plynu. Druhý den byl použit nekalcinovaný dolomit a aktivní uhlí, kde u každého vzorku byly také tři odběry. Každý odběr byl pro danou teplotu lože filtru (viz tabulka 7.1). Požadované teploty bylo docíleno otápním katalytického filtru pomocí otopného tělesa. Teploty v loži byly hlídány pomocí termočlánku typu K.

Tab. 7.1 Časy odběrů pro jednotlivá nastavení teplot v loži filtru

27.4.2021			28.4.2021					
Kalcinovaný dolomit			Nekalcinovaný dolomit			Aktivní uhlí		
počátek	konec	teplota v loži filtru [°C]	počátek	konec	teplota v loži filtru [°C]	počátek	konec	Teplota v loži filtru [°C]
11:37	12:07	473	9:43	10:12	376	14:33	15:05	300
15:55	16:20	510	10:53	11:19	504	15:29	16:03	370
16:49	17:15	360	12:01	12:35	572	16:26	17:00	482

Tab. 7.2 Hmotnost a objem použité náplně do filtru

Kalcinovaný dolomit		Nekalcinovaný dolomit		Aktivní uhlí	
m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]
420	509,87	860	534,15	420	522,01



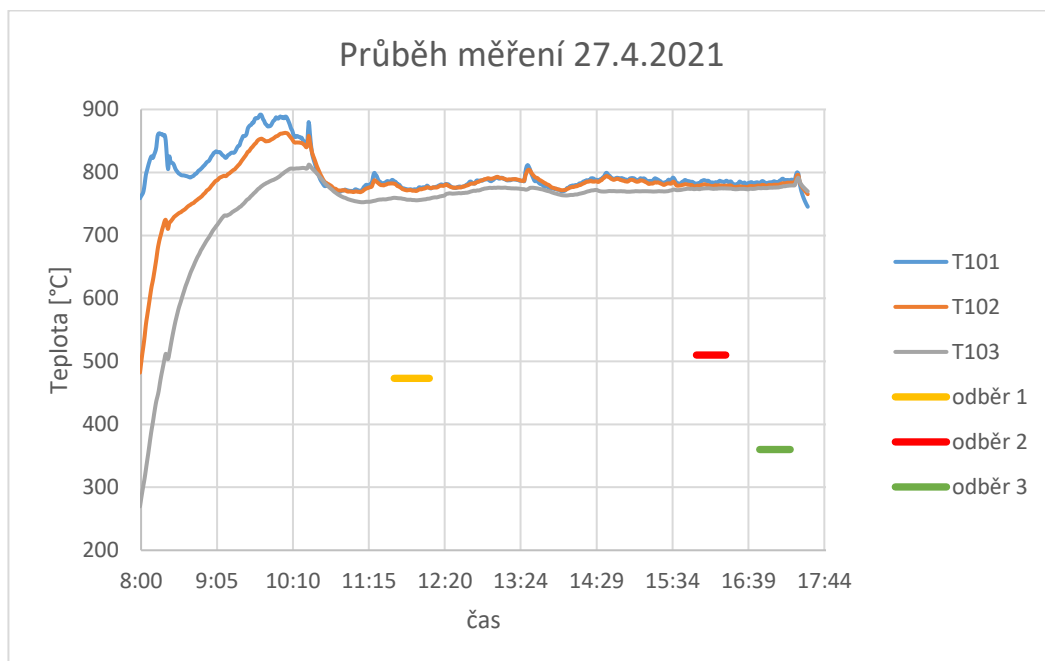
Obr. 7.5 Katalytický filtr



Obr.7.6 Pohled do lože katalytického filtru

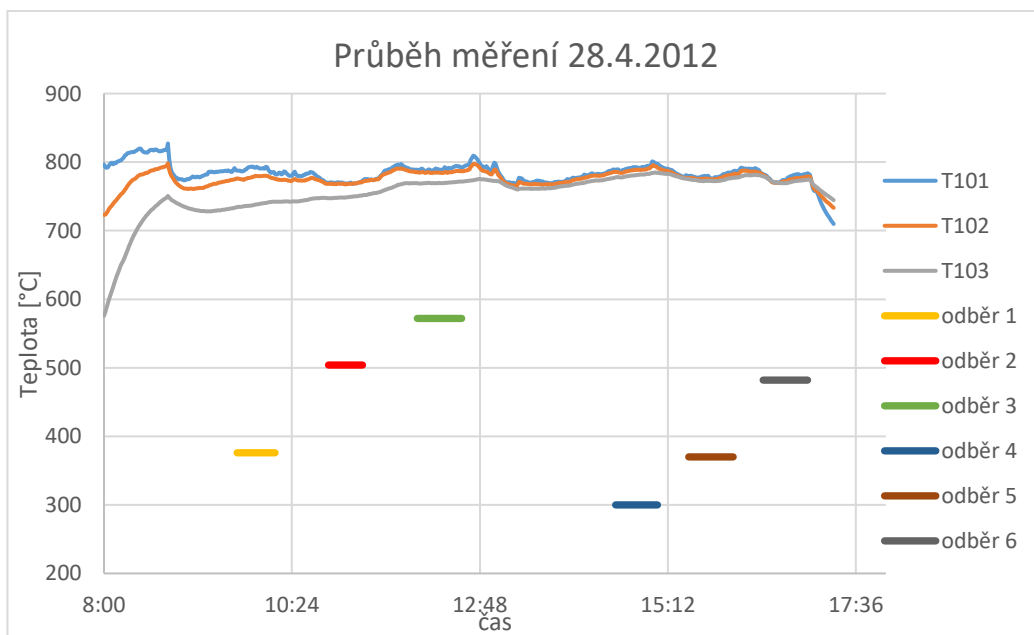
První odběry byly provedeny 27.4.2021, kde jako filtr byl použit kalcinovaný dolomit. Zplyňovací reaktor byl uveden do provozu v 7:07. Reaktor byl nejprve díky spalování vyhříván na teplotu kolem 800 °C, která je vhodná ke zplyňování biomasy. Jakmile došlo k ustálení teplot, začal se do reaktoru přivádět kyslík a vodní pára a přívod vzduchu byl uzavřen.

Na obrázku 7.7 je zobrazen graf, kde jsou zaznamenány teploty ve fluidním loži (T101 a T102) a teplota v horní části reaktoru (T103), které byly během odběrů téměř konstantní. Jsou zde zaznamenány i doby odběrů dehtu, kde vždy na počátku a na konci byly provedeny také odběry plynů. Postupy odběrů jsou detailněji popsány v kapitole 7.3 a 7.4. Odběry probíhaly při konstantním průtoku kyslíku, který byl 4,8 m³/h a konstantním průtokem páry, který byl 9,3 kg/h.



Obr. 7.7 Graf průběhu měření 27.4.2021

Druhý den 28.4.2021 byl zplyňovací reaktor uveden do provozu v 6:36 a byl nastavován na stejné parametry průtoku kyslíku a vodní páry jako předešlý den. Pro odběry 1, 2, 3 byl jako filtr použit nekalcinovaný dolomit a pro odběry 4, 5, 6 bylo použito aktivní uhlí. Teploty zplyňování u odběrů byly také konstantní.



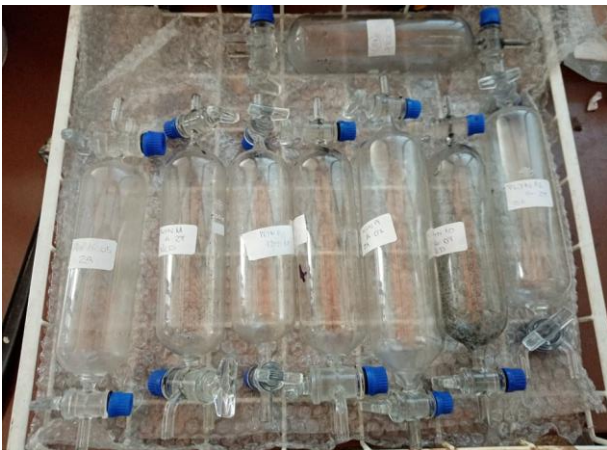
Obr. 7.8 Graf průběhu měření 28.4.2021

7.3 Odběr plynu

Generovaný plyn byl odebírán současně z měřících míst před a za filtrem (viz obr. 7.5) do skleněných vzorkovnic, tzv. myší, které byly před odběrem naplněny vodou. Ve svislé poloze se ke vzorkovnici připojí teflonová hadice, která je připevněna k místu odběru, a tudíž jí už proudí plyn. Nejprve je otevřen horní ventilek, pak spodní a ze vzorkovnice začne vytékat voda a vzniklý podtlak nasává plyn do uvolněného prostoru. Po naplnění vzorkovnice plynem je nejdříve uzavřen spodní ventilek a poté horní.

Odebraný plyn byl analyzovaný pomocí plynového chromatografu, který je umístěn v laboratořích Energetického ústavu FSI VUT v Brně.

Plynová chromatografie je metoda určená k dělení a stanovení plynů s bodem varu do 400 °C. Je založena na rozdělování složek mezi dvě fáze – pohyblivá (mobilní) a nepohyblivá (stacionární). Mobilní fáze se nazývá také jako nosný plyn. Kolonou se stacionární fází prochází nosný plyn a nese s sebou páry odpařeného vzorku, který byl vstříknut do vyhřívaného bloku nazývaným nástřiková komora (injektor). Na začátku kolony ve stacionární fázi se složky ze vzorku sorbují a pak se desorbují čerstvým přicházejícím nosným plynem. Složky vzorku jsou nosným plynem postupně unášeny ke konci kolony a dělicí proces se neustále opakuje. Každá složka vzorku se kolonou pohybuje svou určitou rychlostí, která je závislá na distribuční konstantě, což je podíl rovnovážné koncentrace složky ve stacionární a v mobilní fázi. Látky postupně vycházejí z kolony do detektoru, který indikuje okamžitou koncentraci separovaných látek v nosném plynu. Výsledkem je grafický záznam zvaný chromatogram. [45]



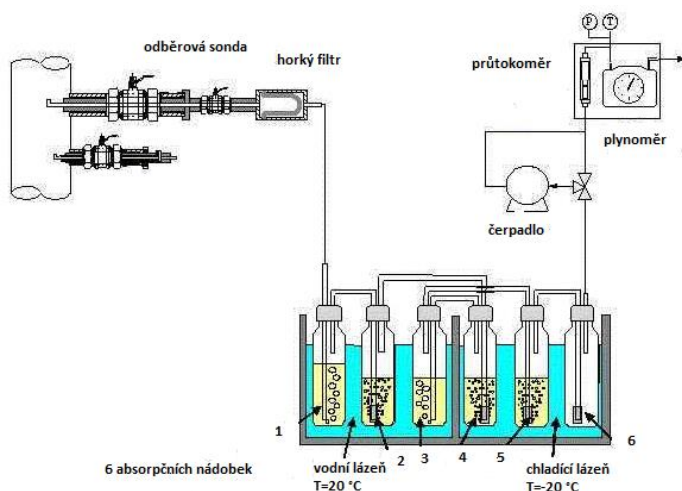
Obr. 7.9 Vzorkovnice s odebraným plynem



Obr. 7.10 odebírání vzorku plynu

7.4 Odběr dehtu

Pro odběr dehtu byl přímo stanovený postup, který je popsán v tzv. Tar Protokolu. Ten přesně definuje způsoby odběru dehtu a měření tuhých látek za různých podmínek. Definuje také analýzu těchto vzorků. Odběrová trať dle Tar Protokolu je na obrázku 7.11. a skládá se ze 4 základních částí, mezi které patří odběrová sonda, filtr pro zachycení tuhých částic, odběrová část s nádobami pro odběr a čerpadlo s plynovým průtokoměrem. [46]

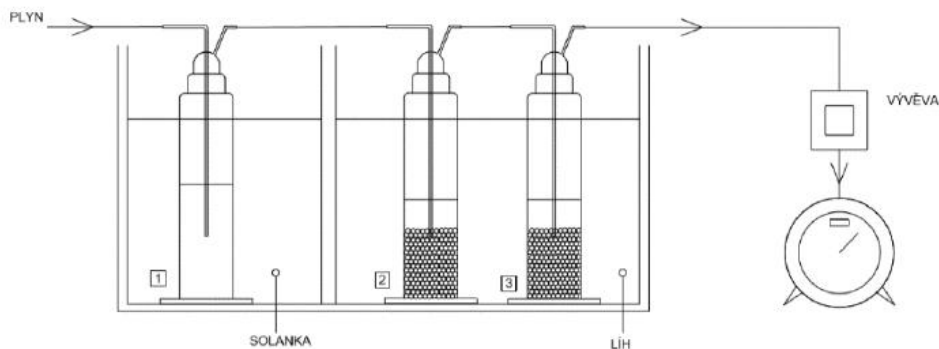


Obr. 7.11 Odběrová trať pro dehet dle Tar Protokolu [46]

Odběrová sonda a filtr pro zachycení tuhých částic musí být otápeny, abychom dosáhli požadované teploty, která se pohybuje v rozmezí 300–350 °C.

Odběrová část je tvořena šesti tzv. probublávačkami, ve kterých je rozpouštědlo. Jako rozpouštědlo se často používá aceton nebo isopropanol. Probublávačky jsou ponořeny v chladicí lázni. Jako první je zařazen odlučovač vlhkosti, kde dochází ke kondenzaci vodní páry a dehtu. První tři probublávačky jsou chlazeny ve vodní lázni o teplotě 20 °C, zbylé jsou v chladicí lázni o teplotě -20 °C. [46]

Pro naše měření byla odběrová trať mírně upravena viz obrázek 7.12, kde byly použity pouze tři probublávačky, mezi které bylo rozděleno 100 ml rozpouštědla isopropanolu. Poslední dvě byly naplněny skleněnými kuličkami o průměru 4 mm, které vytvářely větší povrch styku kapaliny a plynu a tím byl také zajištěn lepší prostup tepla. První probublávačka byla vložena do lázně ze solanky, která měla cca -10 °C, další dvě byly vloženy do lihové lázně o teplotě cca -29 °C. První probublávačky byly napojeny na místa odběru před a za filtrem teflonovými hadičkami. Probublávačky mezi sebou byly propojeny hadičkami z PVC a spoje byly utěsněny silikonovými hadičkami. Plyn je přes probublávačky odebírán pomocí vývěv a průtok odebraného plynu je měřen plynovými průtokoměry. Minimální odběr plynu je 50 l nevyčištěného plynu a 100 l vyčištěného plynu. Doba odběru byla okolo 30 minut.



Obr.7.12 Odběrová trať pro odběr dehtu [23]



Obr.7.13 Odběrová trať pro odběr dehtu



Obr.7.14 Vývěvy



Obr. 7.15 Probublávačky v chladicích lázních
(vlevo láh, vpravo solanka)



Obr.7.16 Probublávačky před použitím

Po odebrání požadovaného množství plynu, byly hadičky propláchnuty isopropanolem a slity spolu se vzorkem z probublávaček do vzorkovnic. Vzorek byl dále analyzován na FCH v Brně.



Obr.7.17 Vzorek dehtu před a po čištění plynu při použití aktivního uhlí



Obr.7.18 Vzorky dehtu po vyndání z chladicí lázně (v předu – odebraný dehet před filtrem, vzadu – odebraný dehet za filtrem s aktivním uhlím)

Pro odloučení TZL byl u zplyňovače použit cyklónový odlučovač, který zvládl odloučit větší prachové částice (10 μm) viz obr. 7.19. Jemnější částice byly zachyceny použitým filtrem. Kalcinovaný dolomit byl díky své pórovitosti schopný zachytit více prachových částic než nekalcinovaný dolomit. Vzorky dolomitu lze vidět na obrázku 7.19, kde dole jsou vzorky před použitím, uprostřed jsou vzorky po vyjmutí z filtru (kalcinovaný dolomit je tmavší, protože v pórech jsou zachyceny jemné TZL) a nahoře jsou vzorky rozdrčeného dolomitu po použití.



Obr. 7.19 TZL odloučené v cyklonu



*Obr. 7.20 Vzorky dolomitu (vlevo kalcinovaný,
vpravo nekalcinovaný)*

8 Výsledky

V této kapitole je vyhodnocení účinnosti odstranění dehtu z plynu a složení plynu při použití kalcinovaného a nekalcinovaného dolomitu a aktivního uhlí ve filtru.

8.1 Složení plynu

V následujících tabulkách jsou uvedeny hodnoty složení plynu pro různé náplně filtru a pro různé teploty v loži filtru. Objemové zastoupení složek v plynu je určeno z průměru dvou hodnot odebraných vzorků. Pro lepší přehled změny složení plynu byl vypočten podíl podle vzorce:

$$\text{podíl} = \frac{\text{obsah složky před filtrem}}{\text{obsah složky za filtrem}} \quad [-] \quad (8.1)$$

Tab. 8.1 Složení plynu pro filtr s kalcinovaným dolomitem

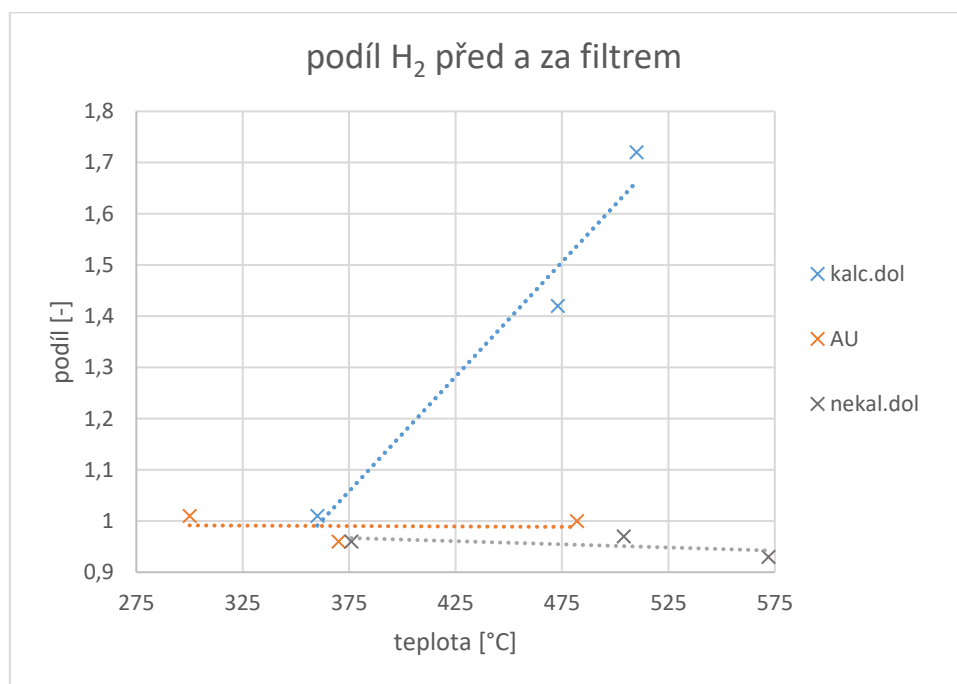
Kalcinovaný dolomit									
Teplota	360 [°C]			473 [°C]			510 [°C]		
odběr	před	za	podíl	před	za	podíl	před	za	podíl
CO ₂ [%obj]	29,07	29,19	1,00	29,12	17,70	0,61	27,49	9,63	0,35
CO [%obj]	16,59	16,20	0,98	19,19	11,04	0,57	21,09	8,58	0,41
H ₂ [%obj]	48,91	49,33	1,01	45,07	64,17	1,42	43,02	74,09	1,72
O ₂ [%obj]	0,07	0,04	0,59	0,08	0,05	0,67	0,22	0,08	0,35
N ₂ [%obj]	0,17	0,08	0,49	0,27	0,18	0,68	0,94	0,31	0,33
CH ₄ [%obj]	4,18	4,13	0,99	4,82	5,27	1,09	5,54	5,78	1,04
C _x H _y [%obj]	1,03	1,03	1,00	1,45	1,59	1,10	1,70	1,53	0,90
Q _i ^r [MJ/m ³]	9,29	9,27	0,99	9,79	11,04	1,13	10,27	11,88	1,16

Tab. 8.2 Složení plynu pro filtr s nekalcinovaným dolomitem

Nekalcinovaný dolomit									
Teplota	376 [°C]			504 [°C]			572 [°C]		
odběr	před	za	podíl	před	za	podíl	před	za	podíl
CO ₂ [%obj]	33,12	28,59	0,86	30,66	34,93	1,14	30,91	35,38	1,14
CO [%obj]	17,10	21,52	1,26	17,97	16,88	0,94	16,82	15,98	0,95
H ₂ [%obj]	44,83	42,86	0,96	43,20	42,09	0,97	46,85	43,39	0,93
O ₂ [%obj]	0,04	0,06	1,51	0,56	0,06	0,11	0,06	0,07	1,21
N ₂ [%obj]	0,23	0,25	1,12	2,05	0,23	0,11	0,15	0,18	1,21
CH ₄ [%obj]	3,66	4,96	1,37	4,28	4,43	1,03	4,06	3,99	0,98
C _x H _y [%obj]	1,06	1,77	1,67	1,28	1,37	1,08	1,15	1,01	0,88
Q _i ^r [MJ/m ³]	8,77	10,16	1,16	9,12	9,01	0,99	9,17	8,57	0,93

Tab.8.3 Složení plynu pro filtr s aktivním uhlím

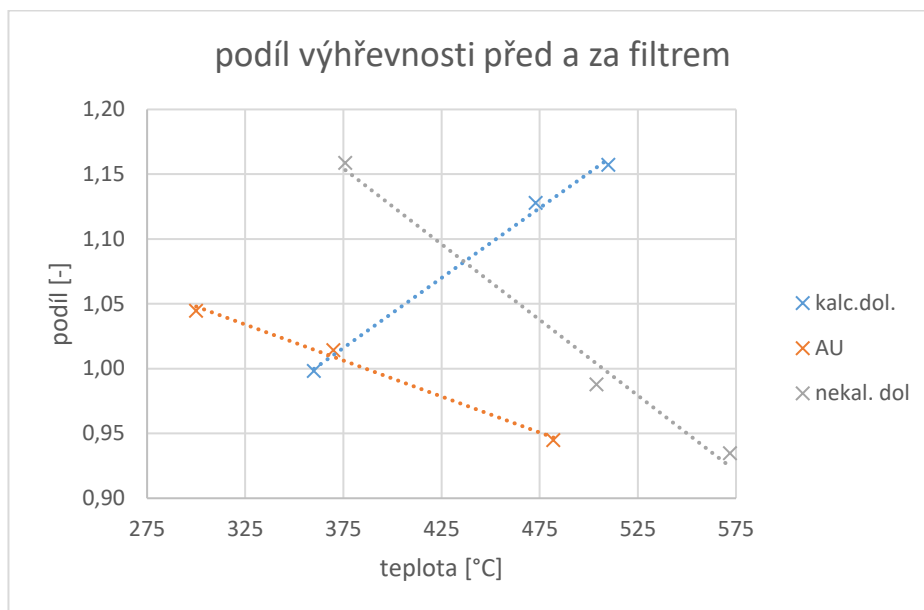
Aktivní uhlí									
Teplota	300 [°C]			370 [°C]			482 [°C]		
odběr	před	za	podíl	před	za	podíl	před	za	podíl
CO ₂ [%obj]	30,29	27,91	0,92	30,11	30,55	1,01	28,52	29,97	1,05
CO [%obj]	16,32	17,59	1,08	16,02	16,91	1,06	17,60	16,13	0,92
H ₂ [%obj]	48,04	48,59	1,01	48,38	46,21	0,96	47,67	47,89	1,01
O ₂ [%obj]	0,06	0,07	1,23	0,10	0,14	1,41	0,07	0,11	1,54
N ₂ [%obj]	0,14	0,19	1,41	0,29	0,47	1,63	0,16	0,31	1,91
CH ₄ [%obj]	4,07	4,46	1,10	4,01	4,57	1,14	4,71	4,79	1,02
C _x H _y [%obj]	1,09	1,17	1,07	1,09	1,16	1,06	1,27	0,79	0,63
Q _f [MJ/m ³]	9,18	9,59	1,04	9,16	9,29	1,01	9,67	9,14	0,94



Obr. 8.1 závislost podílu H₂ před a za filtrem na teplotě v loži filtru

Na obrázku 8.1 lze vidět, že na nárůst vodíku má teplota v loži filtru významný vliv pouze u kalcinovaného dolomitu, kde s rostoucí teplotou roste koncentrace vodíku. U aktivního uhlí a nekalcinovaného dolomitu se množství vodíku téměř nemění.

U kalcinovaného dolomitu při teplotě 360 °C byl nárůst vodíku minimální, což mohlo být způsobeno možnou deaktivací, která zde nastává při teplotách 300–400 °C nebo zde mohlo dojít k deaktivaci zanášením katalyzátoru, protože odběr při této teplotě byl až na konci měření. Při teplotě 473 °C byl nárůst vodíku 42 % a při 510 °C byl zde nárůst až 72 %.



Obr. 8.2 závislost podílu Q_i^r před a za filtrem na teplotě v loži filtru

V tabulkách 8.1, 8.2 a 8.3 lze vidět, že výhřevnost generovaného plynu (plyn před filtrem) se pohybuje kolem 9–10 MJ/m³. Z grafu na obrázku 8.2 je patrné, že se zvyšující se teplotou, při použití kalcinovaného dolomitu, výhřevnost plynu roste. Při teplotě 510 °C byl nárůst výhřevnosti o 16 %. Naopak u aktivního uhlí a nekalcinovaného dolomitu výhřevnost plynu s rostoucí teplotou klesá.

8.2 Složení dehtu

V tabulkách 8.4, 8.5, 8.6 je vyhodnocené složení dehtů 3. a 5. třídy (dělení viz tab. 2.1). V obr. 2.4 můžeme lez vyčíst, že při koncentraci 10 g/m³ dehet 3. třídy kondenzuje již při teplotách 0 °C a se snižující se koncentrací tato teplota klesá, proto tyto látky nejsou nebezpečné pro použití plynu v dalších zařízeních.

Tab.8.4 Složení dehtu pro filtr s kalcinovaným dolomitem

Kalcinovaný dolomit							
teplota		360 [°C]		473 [°C]		510 [°C]	
Odběr		před	za	před	za	před	za
koncentrace jednotlivých složek dehtu [mg/m ³]							
dehty 3. třídy	benzen	12499,00	5209,27	10039,78	1091,87	7644,79	3625,31
	toluen	1312,73	984,06	2676,82	318,18	1616,51	833,60
	ethylbenzen	0,00	0,00	0,00	4,96	0,00	3,86
	m,p -xylen	12,18	8,31	83,95	13,25	0,00	12,99
	o-xylen	454,33	181,05	752,81	96,71	311,77	168,54
	suma 3. třídy	14278,25	6382,69	13553,36	1524,97	9573,07	4644,30
dehty 5. třídy	benzo(e)pyren	6,90	4,63	4,84	0,31	4,96	3,23
	Perylen	2,21	1,24	9,96	0,90	18,20	11,15
	benzo(a)pyren	0,46	0,31	1,88	0,15	2,97	1,96
	benz(a)anthracene	4,02	1,75	13,29	1,35	25,48	13,21
	chrysene	4,64	3,21	14,30	1,18	23,25	15,28
	suma 5. třídy	18,23	11,14	44,27	3,88	74,85	44,83

Tab.8.5 Složení dehtu pro filtr s nekalcinovaným dolomitem

Nekalcinovaný dolomit							
teplota		376 [°C]		504 [°C]		572 [°C]	
odběr		před	za	před	za	před	za
koncentrace jednotlivých složek dehtu [mg/m ³]							
dehty 3. třídy	benzen	8214,53	6525,99	10671,98	7640,00	10227,20	7138,43
	toluen	1558,87	1327,75	3088,17	2205,45	1882,12	1390,21
	ethylbenzen	0,00	0,00	14,24	18,91	0,00	9,15
	m,p -xylen	8,34	31,15	121,69	84,55	20,14	26,00
	o-xylen	413,77	388,68	918,41	654,55	464,24	350,09
	suma 3. třídy	10195,51	8273,57	14814,49	10603,45	12593,69	8913,88
dehty 5. třídy	benzo(e)pyren	1,35	0,65	3,37	1,24	8,78	3,64
	perylene	1,08	1,04	5,21	3,88	4,92	1,67
	benzo(a)pyren	0,28	0,20	0,99	0,69	0,98	0,35
	benz(a)anthracene	1,43	1,22	5,30	2,04	5,93	1,72
	chrysene	1,74	1,23	5,56	3,36	6,63	1,77
	suma 5. třídy	5,88	4,34	20,44	11,21	27,24	9,14

Tab. 8.6 Složení dehtu pro filtr s aktivním uhlím

Aktivní uhlí							
teplota		300 [°C]		370 [°C]		482 [°C]	
odběr		před	za	před	za	před	za
koncentrace jednotlivých složek dehtu [mg/m ³]							
dehty 3. třídy	benzen	7971,55	1388,80	8133,74	1033,68	8700,74	869,94
	toluen	1476,31	0,00	1740,66	25,14	1957,41	98,32
	ethylbenzen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	m,p -xylen	6,08	0,00	21,94	0,00	30,85	0,00
	o-xylen	301,34	0,00	394,48	0,00	420,00	0,00
	suma 3. třídy	9755,27	1388,80	10290,82	1058,81	11109,00	968,27
dehty 5. třídy	benzo(e)pyren	2,01	0,04	3,51	0,02	2,86	0,03
	perylen	0,08	0,03	0,07	0,02	0,61	0,02
	benzo(a)pyren	0,04	0,01	0,03	0,00	0,13	0,00
	benz(a)anthracene	0,14	0,04	0,11	0,03	1,08	0,02
	chrysene	0,15	0,04	0,12	0,03	1,12	0,01
	suma 5. třída	2,41	0,15	3,84	0,10	5,80	0,08

Pro lepší zhodnocení efektivity různých filtrů byla vypočtena účinnost odstranění jednotlivých skupin. Účinnost je vypočtena z koncentrací jednotlivých tříd dehtu před a za filtrem dle rovnice 8.1. Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 8.7.

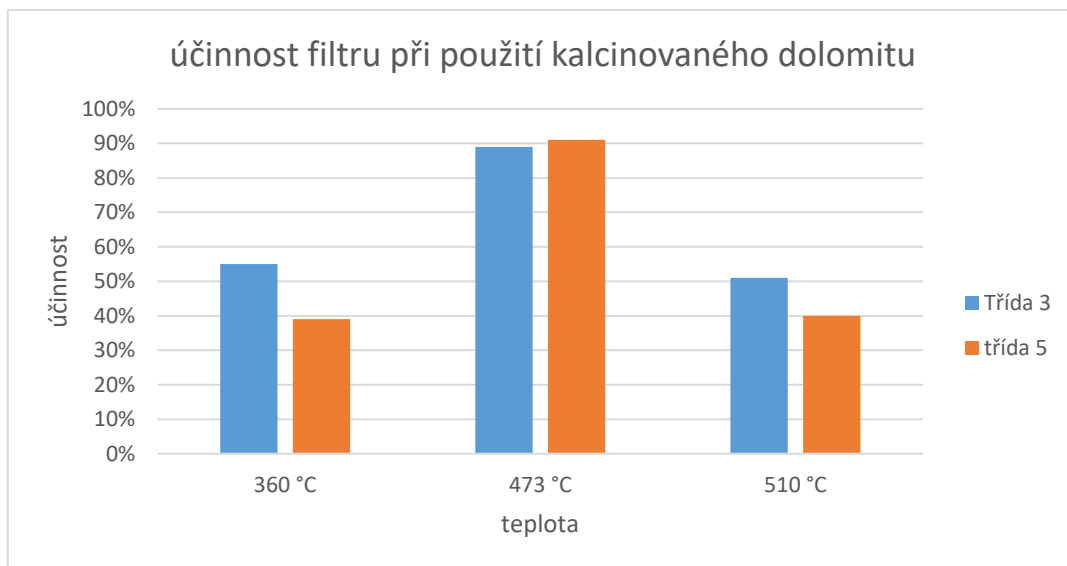
$$\eta = \left(1 - \frac{c_{za}}{c_{před}}\right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (8.2)$$

Kde η [%] účinnost odstranění dehtu
 c_{za} [mg/m³] koncentrace dehtu za filtrem
 $c_{před}$ [mg/m³] koncentrace dehtu před filtrem

Tab.8.7 Vypočtené účinnosti odstranění jednotlivých tříd dehtů

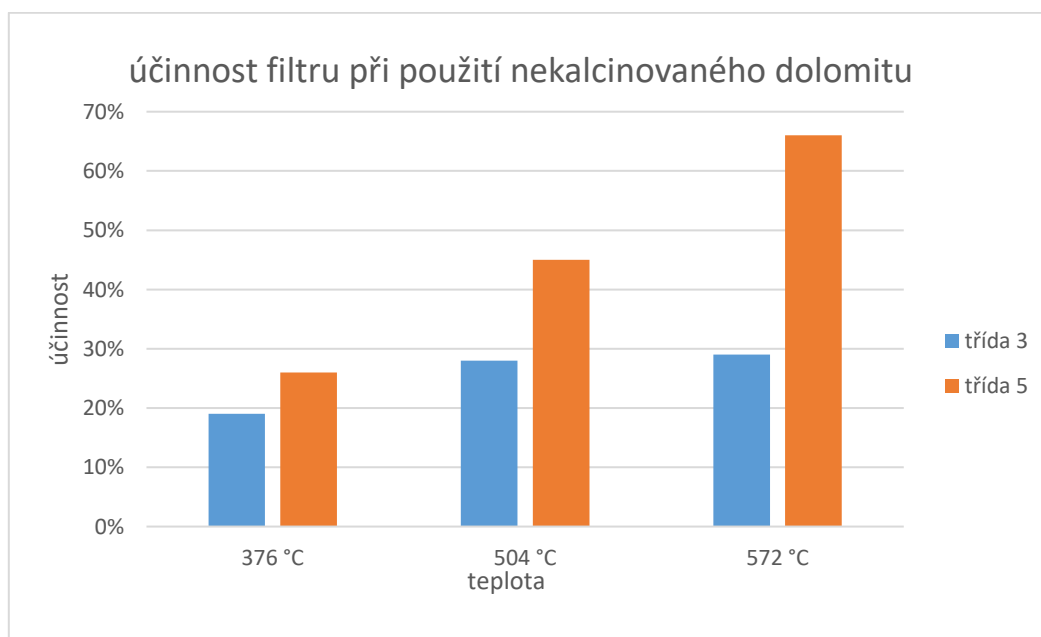
	Kalcinovaný dolomit			Nekalcinovaný dolomit			Aktivní uhlí		
	360	473	510	376	504	572	300	370	482
Teplota [°C]	360	473	510	376	504	572	300	370	482
3. tř. η [%]	55	89	51	19	28	29	86	90	92
5. tř. η [%]	39	91	40	26	45	66	94	97	99

Pro lepší porovnání byly účinnosti vyneseny do následujících grafů.

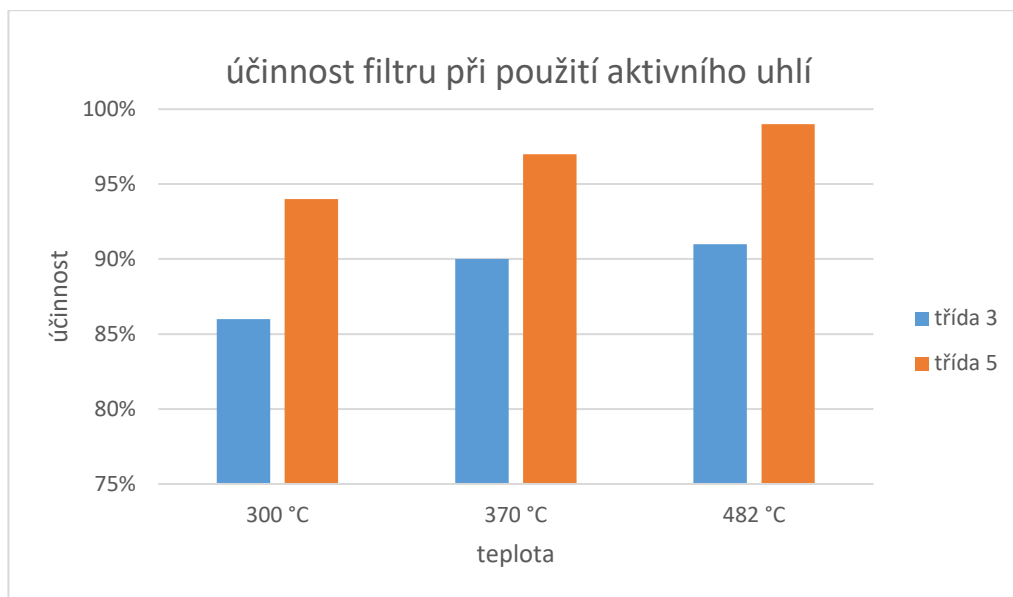


Obr. 8.3 Graf účinnosti filtru při použití kalcinovaného dolomitu

U kalcinovaného dolomitu, při teplotě 473 °C, jsou dehty 5. třídy odstraňovány s větší účinností než dehty 3. třídy. Účinnost při odstranění dehtů 3. třídy je 89 % a při odstranění dehtů 5. třídy 91 %. Při teplotách 360 °C a 510 °C je účinnost odstranění obou dehtů výrazně nižší a pohybuje se u dehtů 3. třídy kolem 50 % a u dehtů 5. třídy kolem 40 %. Toto mohlo být způsobeno tím, že vzorky dehtů byly odebírány až ke konci měření, proto mohlo dojít k deaktivaci katalyzátoru zanesením.



Obr. 8.4 Graf účinnosti filtru při použití nekalcinovaného dolomitu



Obr. 8.5 Graf účinnosti filtru při použití aktivního uhlí

Z obrázků 8.4 a 8.5 je patrné, že s rostoucí teplotou se zvedá účinnost odstraňování dehtů. Použití nekalcinovaného dolomitu není tak účinné jako použití kalcinovaného dolomitu a aktivního uhlí. Pro odstranění dehtů 3. třídy se účinnost pohybuje mezi 19–29 %. U dehtů 5. třídy se účinnost pohybuje kolem 36–66 %.

U aktivního uhlí je účinnost ze všech použitých filtrů nejvyšší, kde dehty 5. třídy, při teplotě 482 °C, jsou odstraňovány s účinností téměř 100 %

ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá čištěním generovaného plynu při zplyňování dřevní štěpky. Je zaměřena převážně na čištění pomocí filtru s různými náplněmi.

První část je rešeršní a zabývá se problematikou zplyňování. Dále je uveden přehled vznikajících nečistot v plynu a následně možné metody pro čištění. V neposlední řadě jsou v této části uvedeny požadavky na čistotu generovaného plynu.

Druhá část práce je praktická, kde jsou provedeny experimenty čištění plynu a vyhodnocené výsledky.

Zplyňování probíhalo na zařízení Biofluid 2, které je instalováno v laboratořích Energetického ústavu FSI VUT v Brně. Pro tento experiment bylo použito jako zplyňovací médium pára o konstantním průtoku 9,3 kg/h a kyslík o konstantním průtoku 4,8 m³/h.

Testovány byly tři druhy náplní filtru, a to kalcinovaný a nekalcinovaný dolomit a aktivní uhlí. Pro každou náplň byly zvoleny tři různé teploty v loži filtru. Pro kalcinovaný dolomit byly tyto teploty 360, 473 a 510 °C, pro nekalcinovaný dolomit 376, 504 a 572 °C a pro aktivní uhlí 300, 370, 482 °C.

Pro každou teplotu byly odebrány vzorky plynů a dehtů před a za filtrem. Po rozboru vzorků plynů bylo zjištěno, že největší procentuální zastoupení má v plynu vodík. Při použití kalcinovaného dolomitu měla zvyšující se teplota významný vliv na nárůst vodíku. Při teplotě 510 °C byl nárůst vodíku až 72 %. Při teplotě 360 °C byl nárůst vodíku minimální, což mohlo být způsobeno možnou deaktivací. U aktivního uhlí a nekalcinovaného dolomitu se při změně teploty koncentrace vodíku téměř neměnila.

Z koncentrací byla vypočtena výhřevnost plynu, která se před filtrem pohybovala kolem 9–10 MJ/m³. Při použití kalcinovaného dolomitu výhřevnost plynu s rostoucí teplotou roste. Při teplotě 510 °C je nárůst výhřevnosti o 16 %. Naopak u aktivního uhlí a nekalcinovaného dolomitu výhřevnost plynu s rostoucí teplotou klesá.

Z odběrů dehtu byly analyzované pouze dehty 3. a 5. třídy. Dehty 3. třídy mají velice nízkou teplotu kondenzace, proto tyto látky nejsou nebezpečné pro použití plynu v dalších zařízeních. Při porovnání účinností odstranění dehtu má nevyšší účinnost aktivní uhlí, kde jsou dehty 5. třídy, při teplotě 482 °C, odstraňovány s účinností 99 %. Naopak nejhorší účinnost je při použití nekalcinovaného dolomitu, která je u dehtů 3. třídy 19–29 % a u dehtů 5. třídy 36–66 %. Při použití aktivního uhlí a nekalcinovaného dolomitu účinnost s rostoucí teplotou roste. Při použití kalcinovaného dolomitu byla účinnost, při teplotě 473 °C, pro dehty 3. třídy 89 % a pro dehty 5. třídy 91 %. Při teplotách 360 °C a 510 °C je účinnost odstranění obou dehtů výrazně nižší a pohybuje se u dehtů 3. třídy kolem 50 % a u dehtů 5. třídy kolem 40 %. Toto mohlo být způsobeno tím, že vzorky dehtů byly odebrány až ke konci měření a mohlo dojít k deaktivaci katalyzátoru zanesením. Proto by bylo pro další použití vhodné tuto náplň častěji měnit. K vyhodnocení, zda plyn splňuje požadavky na čistotu pro jednotlivá zařízení, by se měli dále vyhodnotit ještě dehty 2. a 4. třídy.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PEER, Václav a Pavel FRIEDEL. Zplyňování: Principy a reaktory. In: *TZB-info* [online]. Topinfo, 2016 [cit. 2020-11-23]. Dostupné z: <http://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/13729-zplynovani-principy-a-reaktory>
- [2] POHOŘELÝ, M., M. JEREMIÁŠ, P. KAMENÍKOVÁ, S. SKOLIBA, K. SVOBODA a M. PUNČOCHÁŘ. Zplyňování biomasy. In: *Chemické listy* [online]. Záměstný, 2012, s. 267-274 [cit. 2020-11-23]. ISSN 123-7103.
- [3] RICHARDSON, Y., M. DROBEK, A. JULBE, J. BLIN a F. PINTA. *Biomass Gasification to Produce Syngas. Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass*. Netherlands: Elsevier, 2015, s. 213-250. ISBN 978-0-444-63289-0.
- [4] Team Energo: *Zplyňování biomasy* [online]. [cit. 2020-11-24]. Dostupné z: http://www.tenergoteam.cz/?page_id=159
- [5] POHOŘELÝ, M. a M. JEREMIÁŠ. *Zplyňování biomasy – možnosti uplatnění* [online]. 2010 [cit. 2020-11-24]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/zplynovani-biomasy-moznosti-uplatneni>
- [6] RICHARDSON, Y., M. DROBEK, A. JULBE, J. BLIN a F. PINTA. *Biomass Gasification to Produce Syngas. Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass*. Netherlands: Elsevier, 2015, s. 213-250. ISBN 978-0-444-63289-0.
- [7] STEVENS, Don. *Hot Gas Conditioning: Recent Progress With Larger – Scale Biomass Gasification System*. NREL/SR-510-29952. Colorado, USA, 2001.
- [8] FRIEDEL, Pavel a Václav PEER. Nežádoucí látky vznikající při zplyňování. In: *TZB-info* [online]. Topinfo, 2016 [cit. 2020-11-23]. Dostupné z: <http://energetika.tzb-info.cz/14932-nezadouci-latky-vznikajici-pri-zplynovani>
- [9] BALÁŠ, M. *Čištění energoplynu kovovými katalyzátory*. Brno, 2010. Disertace. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.
- [10] LISÝ, M. *Čištění energoplynu z biomasy v katalytickém vysokoteplotním filtru*. Brno, 2009. Disertace. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Zdeněk Skála, CSs.
- [11] ASADULLAH, M. Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. Elsevier, 2014, s. 118-132 [cit. 2021-03-19]. ISSN 1364-0321.
- [12] MILNE, T.A. a R.J. EVANS. Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. NREL/TP-570-25357. Colorado, US: NREL, 1998.

- [13] RIOS, M., A. GONZÁLEZ, E. LORA a O. ALMAZÁN DEL OLMO. Reduction of tar generated during biomass gasification: A review. In: *Biomass & Bioenergy* [online]. 2018, s. 345-370 [cit. 2021-03-25].
- [14] *Tar dew point. Thersites* [online]. Netherlands: ECN-Biomass, 2009 [cit. 2021-03-25]. Dostupné z: <http://www.thersites.nl/tardewpoint.aspx>
- [15] Milne, T. A., Abatzoglou, N., Evans, R.J.: *Biomass Gasifier „Tars“: Their Nature, Formation, and Conversation*. National Renewable Energy Laboratory–Colorado, (1998), NREL/TPR-570-25357
- [16] MOSKALÍK, Jiří. *Návrh metod čištění plynu při zplyňování stébelnin*. Brno, 2012. Disertace. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Jan Fiedler Dr.
- [17] Classification system. In: *Thersites the ECN dew point site* [online]. Netherlands: ECN-Biomass, b.r. [cit. 2021-04-09]. Dostupné z: <http://www.thersites.nl/classification.aspx>
- [18] KUBÍČEK, J. *Mokrý čištění energoplynu před jeho využitím ve spalovacím motoru*. Brno, 2005. Disertace. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.
- [19] Advanced techniques for generation of energy from biomass and waste. ECN [online]. Netherland, b.r. [cit. 2021-04-09]. Dostupné z: https://www.ecn.nl/fileadmin/ecn/units/bio/Overig/pdf/Biomassa_voordelen.pdf
- [20] FJELLERUP, J., J. AHRENFELDT, U. HENRIKSEN a B. GØBEL. *Formation, decomposition and cracking of biomass tars in gasification*. DTU, 2005. ISBN 87-7475-326-6.
- [21] ANIS, S. a Z.A. ZAINAL. *Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. Elsevier, 2011, 15(1), 2355-2377 [cit. 2021-04-28]. ISSN 1364-0321.
- [22] LAURENCE, L.C a D. ASHENAFI. Syngas treatment unit for small scale gasification: Application to IC engine gas quality requirement. In: *Journal of Applied FLuid Mec*
- [23] VAVŘÍKOVÁ, Petra. *Návrh čištění energoplynu mokrou metodou*. Brno. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. marek Baláš, Ph.D.
- [24] VEJVODA, Josef, Pavel MACHAČ a Petr BURYAN. *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003. ISBN 80-708-0517-X.
- [25] JUMAH, R. a MUJUMDAR. *Dryer Emission Control Systems* [online]. b.r., , 1041-1073 [cit. 2021-04-28]. DOI: 10.1201/9781420017618.ch45. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/264890206_45_Dryer_Emission_Control_Systems

- [26] SKOBLJA, S. *Úprava složení plynu ze zplyňování biomasy*. Praha, 2004. Disertace. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Vedoucí práce Doc. Ing. Bohumil Koutský, CSc
- [27] ŠIMÁNEK, Jiří. *Čištění plynu I: Chlazení a odlučování prachu*. II. zcela přepracované. Praha: VŠCHT Praha, 1987.
- [28] GARCIA, L., FRENCH, R., CZERNIK, S.: CHRONET, E.: *Catalytic Steam Reforming of Bio-oils for the Production of Hydrogen: Effect of Catalyst Composition*. *Applied Catalysis A: General* 201 (2000), 225-239. Elsevier
- [29] ROSS, J. R. H., STELL, M. C. F., ZENI-ISFAHNI, A.: *Evidence for the Participation of Surface Nickel Aluminate Sites in the Steam Reforming of Methane over Nickel/alumina Catalysts*. *Journal Catalyst* 52 (1978) 280-290, Elsevier
- [30] USKOV, S.I., D.I. POTEKIN, L.V. ENIKEEVA, P.V. SNYTIKOV, I.M. GUBAYDULLIN a V.A. SOBYANIN. *Propane Pre-Reforming into Methane-Rich Gas over Ni Catalyst: Experiment and Kinetics Elucidation via Genetic Algorithm*. *Energies* [online]. 2020, 13(13), 10 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/en13133393>
- [31] SIMMEL, P.: *Catalytic hot gas cleaning of gasification gas*, VTT 1997– Phd. thesis, ISSN 1235-0621, (1997).
- [32] Garcia, L., French, R., Czernik, S., Chronet, E. *Catalytic Steam Reforming of Bio-oils for the Production of Hydrogen: Effect of Catalyst Composition*. *Applied Catalysis A: General* 201 (2000), 225-239
- [33] DELGADO, J., AZNAR, M.P, CORELLA, J.: *Calcined Dolomite, Magnesite, and Calcite for Cleaning Hot Gas from A Fluidized Bed Biomass Gasifier with Steam: Life and Usefulness*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 3637-3643, (1996).
- [34] GUSTA, E., DALAI, A.K, UDDIN, M.A., SASAOKA, E.: *Catalytic Decomposition of Biomass Tars with Dolomite, Revised Manuscript, Energy&Fuel* [online]. 2009, [cit. 2021-04-18]. Dostupné z: <http://pubs.acs.org>
- [35] Maršák, J., Skoblja, S. *Uplatnění katalyzátorů při odstraňování dehtu ze zplyňování biomasy*. *Chemické listy* 96/2002, str. 813-820, Praha, ISSN 0009-2770
- [36] SUTTON, D. et. al.: *Review of literature on catalysts for biomass gasification*, *Fuel Processing Technology* 73, 155-173, (2001).

- [37] RAPAGNÀ, Sergio, Mirella VIRGINIE, Katia GALLUCCI, Claire COURSON, Manuela DI MARCELLO, Alain KIENNEMANN a Pier Ugo FOSCOLO. *Fe/olivine catalyst for biomass steam gasification: Preparation, characterization and testing at real process conditions*. *Catalysis Today* [online]. 2011, 163-168 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.098>
- [38] DEVI, L et al.: *Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine*. *Renewable Energy* 30 (2005) 565–587
- [39] *Charakteristika aktivního uhlí* [online]. [cit. 2021-5-10]. Dostupné z: <https://www.sorbents.cz/charakteristika>
- [40] SMÍŠEK, Milan a Slavoj ČERNÝ. *Aktivní uhlí*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1964, 322 s.
- [41] NAVRÁTIL, Petr. *Využití aktivního uhlí v procesu čištění spalin*. Brno, 2013. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Filip Jedlička.
- [42] VAŘEKA, Miloš. *Zpracování bioplynu*. Brno, 2010. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Radek Dvořák, Ph.d.
- [43] VRÁNA, Tomáš. *Adsorpce na aktivním uhlí*. Brno, 2008. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Kirill Solodyankin.
- [44] *Přístrojové vybavení* [online]. [cit. 2021-05-11]. Dostupné z: <https://eu.fme.vutbr.cz/onas-laboratore-oei-pristrojove-vybaveni>
- [45] ZACHAŘ, P. a D. SÝKORA. *Plynová chromatografie. Vysoká škola chemicko - technologická v Praze* [online]. Praha: VŠCHT, b.r. [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/GC.pdf>
- [46] *Tar measurement protocol site: The international standard for tar and particle measurement in biomass producergas* [online]. b.r. [cit. 2021-05-12]. Dostupné z: <http://www.eeci.net>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol	Veličina	Jednotka
ΔH	reakční teplo	[kJ/mol]
η	účinnost	[%]
$c_{za,před}$	koncentrace dehtu za/před filtrem	[mg/m ³]
m	hmotnost	[g]
Q_i^f	výhřevnost produkovaného plynu	[MJ/m ³]
V	objem	[ml]
W	vlhkost	[%]

Zkratka	Název
ECN	Energy research centre of the Netherlands
FCH	Chemická fakulta
FSI	Fakulta strojního inženýrství
GC	Chromatografická plynová metoda
PAH	Polyaromatické uhlovodíky
PCDD	Polychlorované dibenzo – dioxiny
PCDF	Polychlorované dibenzo - furany
SOFC	Palivový článek s tuhým elektrolytem
TZL	Tuhé znečišťující látky