

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice PhD Thesis, sv. 373

ISSN 1213-4198

thesis IS

Ing. Jiří Kubíček

**Mokrý čistění energoplynu
před jeho využitím
ve spalovacím motoru**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

Energetický ústav

Ing. Jiří Kubíček

**MOKRÉ ČIŠTĚNÍ ENERGOPLYNU PŘED JEHO VYUŽITÍM
VE SPALOVACÍM MOTORU**

**PRODUCER GAS CLEANING BEFORE ITS
USE IN IC-GAS ENGINE**

ZKRÁCENÁ VERZE Ph.D. THESIS

Obor: Konstrukční a procesní inženýrství

Školitel: Doc. Ing. Ladislav Ochrana, CSc.

Oponenti: Ing. Vladimír Chrz, CSc. – ATEKO Hradec Králové
Doc. Ing. Viktor Kabát, CSc. – SjF STU v Bratislavě
Prof. Ing. Pavel Noskievič, CSc. – VŠB-TU Ostrava

Datum obhajoby: 28. 2. 2006

KLÍČOVÁ SLOVA

zplyňování, plynový motor, čištění plynu, redukce obsahu dehtu, pračka plynu, rovnováha kapalina – pára, tense par, model kondenzace

KEY WORDS

gasification, IC-gas engine, gas cleaning, tar content reduction, scrubber, liquid-vapour equilibrium, vapour pressure, condensation model

MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE

Energetický ústav FSI VUT v Brně

OBSAH

Úvod	5
1 Současný stav problematiky čištění plynu	5
2 Cíle disertační práce	7
3 Čištění plynu	8
3.1 Definice problematiky	8
3.2 Nečistoty v generovaném plynu	8
3.3 Výstupní koncentrace nežádoucích látek	10
3.4 Požadavky koncových uživatelských zařízení	11
3.5 Shrnutí.....	12
4 Vypírka dehtu	13
4.1 Celková koncepce	13
4.2 Vypírka vodou	13
4.3 Vypírka organickou kapalinou	15
4.4 ekonomické aspekty vypírky	16
5 Výpočtové modely	16
6 Experimentální porovnání pracích kapalin	18
7 Výsledky výpočtů a experimentů.....	19
7.1 Modelová vypírka	19
7.2 Experimentální vypírka	22
7.3 Srovnání.....	26
8 Závěr.....	28
9 Použitá literatura – výtah	30
10 Seznam publikací autora	31
11 Curriculum Vitae.....	32

ÚVOD

V souvislosti s potřebou hradit určitou část produkce elektrické energie z obnovitelných zdrojů zaměřuje odborná i široká veřejnost svou pozornost na alternativní technologie, které nabízejí jejich efektivní zhodnocení. Jednou z takových technologií je zplyňování, s jehož pomocí lze přeměnit biomasu, příp. organický odpad, na nízko nebo středně výhřevný topný plyn. Tento tzv. energoplyn je následně možno použít k otápění parních kotlů, nebo k pohonu plynových turbín či spalovacích motorů, anebo jej dále chemicky zpracovávat.

Technologii zplyňování využívá člověk již po řadu desetiletí – záznamy o jejím účelném využívání pocházejí již z první poloviny 19. století. Oproti minulosti jsou však dnes kladeny vyšší nároky na výkon a ekologii a je požadován také co možná automatický provoz s minimální obsluhou a údržbou. Ke splnění daných podmínek je zapotřebí ve většině případů plyn čistit.

Výzkum a vývoj na Energetické ústavu VUT v Brně, kde disertační práce vznikla, je zaměřen na využití energoplynu ve spalovacím motoru. Studován je plyn vyrobený v atmosférickém fluidním zplyňovači, kteréžto zařízení je perspektivním pro nasazení v oblasti vysokých výkonů.

Předkládaná práce se zabývá dosažením požadavků na kvalitu plynu cestou mokrého čištění. Pozornost je přitom zaměřena zejména na eliminaci dehtu, který je dominantní nečistotou bránící širšímu využití vyrobeného plynu. U spalovacích motorů je především příčinou tvorby těžko odstranitelných nánosů a karbonizace ve válci. Negativní skutečností je, že dehet z fluidního zplyňování kondenzuje v širokém teplotním rozmezí (~ 300 °C až do záporných teplot). Soustava čištění plynu zahrnující také ochlazení, odprášení a případnou redukci NH_3 a H_2S musí být proto uzpůsobena tak, aby dehtový kondenzát nezpůsobil provozní odstávky nebo dokonce poškození použitých zařízení.

Mokrý čištění není zdaleka jedinou cestou, jak plyn vyčistit, má však vzhledem k širokému nasazení v jiných průmyslových odvětvích poměrně poměrně dobrý potenciál. Aby bylo možno tento potenciál využít i ve sféře zplyňování, je třeba znát mechanismy kondenzace dehtu, praktické možnosti a omezení komerčně dostupných mokrých odlučovačů a mít k dispozici patřičné fyzikálně chemické a termodynamické konstanty a empirické vzorce. Předkládaná práce shromažďuje tyto podklady a doplňuje je vlastními experimentálními výsledky a úvahami podloženými výpočty.

1 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY ČIŠTĚNÍ PLYNU

Zplyňovače s bezvýznamnou produkcí dehtu vhodné pro střední a velké výkony jsou v dnešní době pouze ve fázi laboratorních a krátkodobých poloprovozních testů, v několika lepších případech ve stádiu pilotních projektů. Eliminace obsahu dehtu v plynu je tedy stále klíčovým úkolem, který je nutno vyřešit, aby se technologii zplyňování mohlo dostat širokého využití.

V první řadě jsou samozřejmě prosazována tzv. primární opatření, která zajišťují redukci dehtu již v rámci procesu zplyňování. Jedná se o termický a katalytický rozklad. Obě metody jsou poměrně úspěšné, nicméně vysokého stupně konverze lze dosáhnout většinou jen na úkor výrazného snížení výhřevnosti plynu, což přináší negativní ekonomický přínos. Zdá se, že hospodárné je snížení koncentrace řádově na jednotky gramů na normální kubický metr. Například u nepřímo otápěného parního, fluidního zplyňovače v Güssing je pomocí olivínu cirkulujícího v loži zredukován obsah dehtu na 1,5–4,5 g/m_n³ [18]. Literatura [13] shodně uvádí, že primární opatření mají sice ještě určitou rezervu, nicméně křivka „% redukováného dehtu versus vývoj v čase“ je logaritmická a tudíž nelze očekávat, že by s jejich pomocí bylo možno dosáhnout výstupní koncentrace dehtu odpovídající požadavkům pro provoz plynových motorů (v řádech desítek až stovek mg/m_n³).

Sekundární opatření pro eliminaci dehtu aplikovaná mimo reaktor mají o něco vyšší potenciál. Používány jsou zejména katalyzátory využívající dolomity, zeolity, kalcity a křemičitany a nebo katalyzátory na bázi kovů jako Ni, Mo, Co, Pt, Ru a další. Jejich výhodou je fakt, že plyn je zbaven dehtu ještě za horka a další úprava plynu tak může být provedena s pomocí běžně dostupných technologií. Na řadě pracovišť bylo s katalyzátory dosaženo výborných výsledků. Stejně úspěšný je také výzkum na VUT v Brně, kde se podařilo v externě otápěném dolomitovém katalytickém filtru snížit koncentrace dehtu až na několik desítek mg/m_n³. Před průmyslovým použitím je ještě nutno vyřešit autotermní otápní, regeneraci, nebo čištění použitého dolomitu a optimalizaci jeho spotřeby.

Další variantou čištění je chlazení plynu s následným odlučováním kondenzátu bariérovými filtry či elektrostatickými odlučovači. I tato alternativa je perspektivní, avšak poměrně nákladná, neboť prozatím není k dispozici konstrukce bariérového filtru, kterou by nebylo nutno periodicky manuálně čistit a elektroodlučovač je technologicky náročný a vyžaduje vysokou investici. Energoplyn je totiž potenciálně výbušné prostředí.

V oblasti mokré vypírky existuje poměrně hodně projektů s vodní vypírkou, většina z nich se však potýká s nízkou účinností odstraňování dehtu nebo s problémem produkce odpadní vody. V provozu s vodní pračkou jsou projekty ABRE v UK, Amergas v Nizozemí a Vermont v USA [4], kde je ovšem plyn spalován v plynové turbíně a nikoli ve spalovacím motoru. Vypírání plynu organickou kapalinou probíhá velmi úspěšně v zařízení Güssing v Rakousku a jejím dalším vývojem se zabývá výzkumné centrum ECN v Nizozemí.

Hrubý přehled účinnosti některých z uvedených technologií je uveden v tabulce 1.

Podle literárních pramenů (alespoň co je známo) není dodnes k dispozici soubor podkladů pro návrh a hodnocení vypírky dehtu, ani prakticky použitelný soubor rovnovážných dat sloučenin dehtu pro oblast kondenzace a sublimace, ačkoli pracoviště ECN se chystá spustit na svých webových stránkách on-line výpočtový model počáteční teploty kondenzace pro cca 30 sloučenin obsažených v dehtu platný v rozsahu teplot 100–270 °C, který alespoň usnadní návrh vysokoteplotní filtrace.

Tab. 1 Zbytkový obsah dehtu v plynu po čištění při vstupní koncentraci 500 mg/m_{n,sp}³ [16]

technologie	znečištění na výstupu (mg/m _{n,sp} ³)
in situ katalyzátor	50–200
částečné spalování	10–100
vnější katalyzátor	50–250
vymývací věž (wash tower)	300–400
věž s rozprašováním (spray tower)	400–500
síťová kolona	100–200
plněná kolona	100–200
síťová kolona, rozpouštědlo	10–100
pračka Venturi	40–200
adsorpce	50–200
spolu-adsorpce na filtračním koláči	200–500
chlazený elektrostatický odlučovač	5–50

Autor tabulky vycházel z účinností jednotlivých zařízení publikovaných v různých pracích.

Současný stav požadavků vstupních koncentrací dehtu pro plynové motory a přehled výstupních koncentrací ze zplyňovačů různých typů je uveden kapitole 4.

2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

V souvislosti s probíhajícím výzkumem v oblasti zplyňování na VUT v Brně byly formulovány následující cíle doktorské disertační práce:

- provést teoretický rozbor termodynamických stavů a fyzikálních mechanismů uplatňujících se při vypírce dehtu z plynu, zejména srážení částic, difúze a fázové rovnováhy
- získat přesnější data pro vyčíslení teploty kondenzace vybraných složek dehtu tvořících jeho podstatnou část – výběr z dostupných světových fyzikálních a chemických databází
- vyčíslit závislosti koncentrace dehtu v plynu na teplotě soustavy – řešení soustavy rovnic pomocí iterace s rozšířením na soustavu dehet – prací kapalina
- porovnat organickou prací kapalinu (RME, popř. prací olej) s vodou po stránce technologické a teoretické – transportní a termodynamické vlastnosti, těkavost, dostupnost, regenerace, odpadní hospodářství
- porovnat „prací schopnost“ vody a organické prací kapaliny (RME, popř. prací olej) experimentálně – pod pojmem „prací schopnost“ je myšlena schopnost jímat dehty při vzájemném styku planu a kapaliny provést experiment s organickou prací kapalinou na zařízení poloprovozního měřítka (plněná kolona) a porovnat výsledky s laboratorními

3 ČIŠTĚNÍ PLYNU

3.1 DEFINICE PROBLEMATIKY

Plyn generovaný zplyňováním biomasy, resp. odpadu obsahuje mimo permanentních plynů (CO_2 , CO , N_2 , O_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) a vodní páry (H_2O) také řadu dalších látek a sloučenin, jejichž původcem jsou anorganické složky paliva, neúplná konverze zplyňovaného materiálu a složité chemické reakce uvnitř reaktoru. Řada těchto látek je nežádoucí, a to z důvodu způsobování abraze, koroze, tvorby usazenin, degradačních chemických reakcí (např. katalyzátory, mazací kapaliny, ...) a z důvodu ekologické zátěže (např. CO a NO_x ze spalování plynu). Některé složky proto vyžadují před použitím plynu v koncovém uživatelském zařízení snížení koncentrace, nebo takřka úplné odstranění.

3.2 NEČISTOTY V GENEROVANÉM PLYNU

Standardně jsou z hlediska provozní spolehlivosti použitých zařízení, tvorby nánosů a ekologické zátěže sledovány pevné částice, dehet, sloučeniny obsahující dusík, síra a alkalické sloučeniny. Pro některá zařízení může představovat potenciální problémy také chlor, fluor a křemík.

Prach vytváří spolu s dehtem deposice uvnitř potrubí a způsobuje abrazi a zanášení použitých zařízení na úpravu a využití plynu, příp. zvyšuje tlakovou ztrátu soustavy pro rozvod a úpravu plynu.

K odstraňování částic jsou používány (popř. testovány) cyklónové odlučovače, bariérové filtry, elektrostatické odlučovače a mokré pračky. Bližší údaje o účinnosti jednotlivých metod uvádí např. Kleinhappl, 2003 [16].

Dehet se vyskytuje v horkém plynu ve formě par nebo jako persistentní aerosol. Typicky kondenzuje při nižších teplotách. Při své kondenzaci na chladných površích vytváří dehty nánosy a spolu s pevnými částicemi ucpávají potrubí a použitá zařízení. Některé kyselé složky dehtu jsou příčinou koroze (např. fenoly a kresoly). Počátek kondenzace dehtu souvisí jednak s jeho obsahem v plynu, jednak s jeho složením. Tschalamoff, 1997 [34] uvádí, že z hlediska provozu spalovacích motorů na dřevoplyn je problematická především kondenzace dehtu ve směšovači plyn – vzduch a v sacích ventilech, u přeplňovaných motorů pak také v kompresoru dmyhadla a chladiči stlačeného vzduchu. Dle zkušeností firmy Ateko, a.s., která se zabývá využitím dřevoplynu již řadu let, mohou dehty také karbonizovat ve válci spalovacího motoru, což může mít za následek i jeho zadření.

Karbonizace je způsobena především podíly s vyšším bodem varu v kapalném stavu, které se nikdy zcela nevypaří. Vnitřek kapky neshoří pro nedostatek kyslíku, a tak dochází ke vzniku karbonu [55].

Obsah dehtu v plynu lze redukovat již v rámci zplyňování použitím termického nebo katalytického rozkladu, anebo mimo zplyňovač pomocí bariérových či elektrostatických filtrů (odstraňování aerosolu), katalyzátorů nebo mokré vypírky.

Přítomnost sloučenin obsahujících dusík (HCN a NH₃) vede především k tvorbě NO_x při spalování plynu. Odstraňování NH₃ je tudíž požadováno pro systémy nasazené v místech s přísnými emisními limity NO_x. Čpavek také přispívá k tvorbě aminů na povrchu katalyzátorů v některých aplikacích, čímž dochází k jejich deaktivaci.

Sloučeniny dusíku lze odstranit ze spalin použitím standardních katalytických metod pro redukci NO_x, nebo ještě před spalováním za použití katalyzátoru pro rozklad NH₃ – lze využít katalyzátorů pro rozklad dehtu na bázi dolomitu, železa a Ni v kombinaci s parním reformingem – Don Stevens, 2001 [4]. V případě akceptovatelných nízkých teplot plynu je možno použít mokrou vypírku.

Síra spolu s chlorem, fluorem a alkalickými solemi působí korozivně na ocelové konstrukční materiály. Kyseliny sírová, chlorovodíková a fluorovodíková, jenž se mohou snadno vytvořit, způsobují kromě koroze také degradaci olejů používaných pro mazání spalovacích motorů – Tschalamoff, 1997 [34]. Sloučeniny síry v surovém produkovaném plynu jsou „jedem“ pro katalyzátory ve většině chemických aplikací. Při provozu spalovacího motoru s katalyzátorem je tak přípustný obsah síry až několikanásobně nižší než při provozu bez něj.

Pro odstranění síry (H₂S, SO_x) jsou dostupná v praxi dobře odzkoušená zařízení mokré vypírky s aditivou (velmi nákladné), nebo ji lze odstranit reakcí s vhodným sorbentem.

Alkalické kovy v palivu tvoří eutektické soli a chloridy (např. NaCl). Mnoho z nich má bod tání v rozsahu 350–800 °C a představují tak riziko nánosů ve výměnících tepla – Higman, Van der Burgt, 2003 [45]. Dalším problémem je vysokoteplotní koroze použitých kovových konstrukčních materiálů, zvláště, je-li přítomen vanad (V) jako katalyzátor korozní reakce (spolu-zplyňování biomasy a odpadu). Alkalické soli mohou také deaktivovat některé katalyzátory, např. v aplikacích krakování dehtu nebo výroby syntetických plynů.

Problém usazování alkalických solí je obvykle řešen ochlazením plynu a odloučením jemných částic, na nichž soli kondenzují.

Chlor může být příčinou tvorby perzistentních, chlor obsahujících organických látek, koroze kovových konstrukčních materiálů, degradace mazacích olejů a omezení reaktivity některých katalyzátorů. Při provozu spalovacího motoru s katalyzátorem musí být obsah chloru a ostatních halogenů podstatně snížen, nebo musí být z plynu zcela odstraněny.

V plynu se vyskytuje především ve formě HCl, který je možno odstranit mokrou vypírkou.

Křemík je sledován zejména u spalovacích motorů, kde negativně působí na kvalitu mazacího oleje. Jeho obsah není vzhledem k nízkým koncentracím přímo měřitelný běžnými metodami, a proto se stanovuje jeho kumulativní množství po určité době provozu [firemní materiály Jenbacher]

3.3 VÝSTUPNÍ KONCENTRACE NEŽÁDOUCÍCH LÁTEK

Koncentrace nežádoucích látek na výstupu ze zplyňovacího zařízení závisí na druhu a provedení reaktoru, reakčních teplotách, dobách setrvání, kvalitě paliva a dalších parametrech. V literatuře jsou udávány především výstupní koncentrace pevných částic a dehtu. V tabulce 2 jsou uvedeny hodnoty těchto dvou příměsí pro různé druhy zplyňovačů.

Tab. 2 Srovnání výstupních koncentrací pevných částic a dehtu v generovaném plynu naměřených u různých konstrukcí zplyňovačů [4]

Typ zplyňovače	zatížení částicemi (g/m_n^3)			zatížení dehtem (g/m_n^3)		
	nízké	vysoké	typická oblast [#]	min.	max.	typická oblast [#]
pevné lože						
souproudý	0,01	10	0,1–0,2	0,04	6,0	0,1–1,2
protiproudý	0,1	3	0,1–1,0	1	150	20–100
fluidní lože						
bublající	1	100	2–20	< 0,1	23	1–15
cirkulující	8	100	10–35	< 1	30	1–15

[#] je kvalitativním porovnáním emisí z různých zplyňovačů; hodnoty pocházejí z měření na vybraných zařízeních a nemohou být typická pro všechny zplyňovače v dané třídě; aktuální emise každého jednotlivého zařízení závisí na mnoha faktorech a musí být měřeny za provozních podmínek ustáleného stavu

Tabulka 3 poskytuje přehled výstupních koncentrací tuhých látek a ostatních nečistot podle několika různých literárních zdrojů.

Tab. 3 Typické koncentrace sledovaných znečišťujících látek v produkovaném plynu [16]

znečišťující látka	koncentrace v plynu [mg.m _n ⁻³] vztaženo na suchý plyn	hodnoty z jiných zdrojů [mg.m _n ⁻³]
tuhé látky	100–2000	2000 [47] ² , 1500–3800 ³
čpavek, NH ₃	150–800	2200 [45,47] ² , 460–4560 [3] ⁴ , 500–600 [16], 1000–2000 [18], ●
chloridy vyjádřené jako HCl	1–30 ¹	130 [47] ² , 160 [3] ⁴
kyanidy vyjádřené jako HCN	12–40	< 25 [45]
sulfidy vyjádřené jako H ₂ S	5–25	30–300 [46, 3] ⁴ , 150 [47] ² , 40–70 ³
křemík	< 1 ¹	–
alkalické kovy	< 20 ¹	–
těžké kovy	< 1 ¹	–

● 0,52±0,09*(obsah dusíku v suché biomase) [%hm.] – uvedeno jako statistický údaj z provozu CFB zplyňovače Bivkin <www.ecn.nl>, přičemž obsah dusíku v suché biomase < 0,2 %hm. (2 mg/kg) a podle Tuyena [1] se poměrná spotřeba paliva na produkci 1m³ plynu se pohybuje přibližně v rozsahu 0,38 až 0,47 kg_{pal}/m³_{pl}

¹ pro nekontaminovanou dřevní biomasu

² typické koncentrace pro CFB atmosférický zplyňovač a zplyňování dřeva (vlhkost 15 %) vzduchem při 850 °C

³ hodnoty naměřené při zplyňování nekontaminovaného dřeva na zařízení Biofluid 100 (jen několik málo měření); vzorek pro stanovení obsahu prachu nebyl odebrán isokineticky – byl zvážen prach odfiltrovaný ze vzorku dehtu

⁴ ve zdrojovém článku je uveden přehled, nejsou však upřesněny prameny, z kterých hodnoty pocházejí

3.4 POŽADAVKY KONCOVÝCH UŽIVATELSKÝCH ZAŘÍZENÍ

Na základě praktických zkušeností uvádějí výrobci plynových požadavky na kvalitu spalovaného plynu ve svých firemních materiálech. Aby byl zohledněn skutečný materiálový tok nežádoucích látek na vstupu do motoru, jsou koncentrace vztaženy na výhřevnost plynu. Hodnoty přepočítané na objemové koncentrace platné pro energoplyn ze zplyňování biomasy jsou uvedeny v tabulce 4. Doplňující informace o požadované teplotě a vlhkosti plynu obsahuje tabulka 5.

Koncentrace dehtu nejsou výrobci stanoveny. Obvykle se uvádí, že v regulačním obvodu plynu ani v sacím potrubí není přípustná žádná kondenzace. Tato formulace je univerzální a přesně vystihuje daný problém.

Tab. 4 Požadavky výrobců spalovacích motorů na jakost plynu přepočtené na normální objem plynu s výhřevností 4,5 MJ/m_n³

		Caterpillar	Jenbacher	Deutz AG
sloučeniny S vyjádřeny jako H ₂ S	(mgH ₂ S/m _n ³)	257	250	293
halogeny vyjádřeny jako HCl	(mgHCl/m _n ³)	88	52	13
NH ₃	(mgNH ₃ /m _n ³)	13	7	4
Si	(mgSi/m _n ³)	3	0,03	1,3
obsah oleje	(mg/m _n ³)	5	0,6	406
částice	(mg/m _n ³)	4	6	1,3
velikost částic	(mm)	1	3	3 až 10
dehet	(mg/m _n ³)	-	-	-
kondenzát	(x)	0	0	0

fa DEUTZ AG požaduje minimální výhřevnost plynu 14,4 MJ/m_n³

Tab. 5 Požadavky na teplotu plynu a jeho vlhkost dle firemních podkladů fy Jenbacher, Caterpillar a Deutz AG

	Caterpillar	Jenbacher	Deutz AG
minimální teplota (°C)	10	-	10
maximální teplota (°C)	60	40	50
maximální relativní vlhkost (%)	80	80	80

Jako informativní lze brát doporučené hodnoty obsahu dehtu v plynu pocházející z výzkumných pracovišť, která se zabývají problematikou zplyňování. Ty se často značně liší, lze nicméně konstatovat, že rozdíly se postupem času zmenšují a vzniká nepsaný všeobecně uznávaný standard. Ten praví že pro minimalizaci problémů spojených s dehty je vhodné snížit obsah dehtu pod hranici 100 mg/m_n³, avšak pro trvalý provoz je vhodnější hranice 50 mg/m_n³. Skutečné hodnoty vždy záleží na místních podmínkách (teplota, tlak, obsah a složení dehtu, přítomnost aerosolu, ...).

3.5 SHRNU TÍ

Z uvedeného vyplývá, že žádné, nebo minimální problémy by měly být spojeny s přítomností Si, a H₂S v plynu. V některých případech mohou být zdrojem provozních obtíží halogeny. Značné rozdíly mezi požadavky a reálnými koncentracemi jsou však zaznamenány u čpavku, pevných částic a dehtu.

S ohledem na skutečnost, že plyn vystupuje z fluidního (také souproudeho sesuvného) zplyňovače o vysoké teplotě (okolo 700 °C) a s přihlédnutím k požadovaným teplotám uvedeným v tabulce 4 je na místě uvést, že kromě čištění je zapotřebí plyn také značně ochladit. Během tohoto procesu se mohou vyskytnout problémy jednak s korozí (H₂S, HCl, NH₄Cl), jednak s tvorbou nánosů (alkalické sloučeniny, dehty + prach, NH₄Cl).

4 VYPÍRKA DEHTU

V praktickém měřítku se pro odstraňování dehtu z plynu používají dva typy kapalin – voda a organická kapalina. Obě kapaliny mají své výhody a nevýhody, ale především se liší v principu přenosu hmoty.

4.1 CELKOVÁ KONCEPCE

V každém případě je nutno plyn ochladit z teploty na výstupu ze zplyňovače (650-800 °C) na požadovanou teplotu na vstupu do motoru (10-60 °C). Jelikož při teplotách okolo 180-300°C již začíná kondenzovat dehet, měl by být prach odstraněn ještě před vstupem do pračky, aby nedocházelo k zalepování filtrační plochy (výjimkou jsou systémy s přímým chlazením a elektroodlučovačem). Volba typu filtru je na projektantovi – je možno použít svíčkové keramické nebo kovové filtry nebo horké filtry s pevným ložem, anebo tkaninové filtry ze speciálních materiálů. Před začátkem kondenzace je možno použít nepřímý chladič, dále se doporučuje použít přímé chlazení kapalinou.

Další postup je závislý od použitého typu prací kapaliny. Teplotní rozsahy jednotlivých kroků jsou naznačeny níže.

voda

650-800 °C výstup z fluidního zplyňovače
od do 200-300 °C nepřímé chlazení plynu
do 180-280 °C odlučování částic na textilním filtru
do 20-40 °C přímé chlazení plynu vodou, příp. absorpce HCl a NH₃
20-40°C odlučování aerosolu
max. 40-60 °C dle typu motoru – zpětný ohřev plynu
20-60 °C vstup do plynového spalovacího motoru

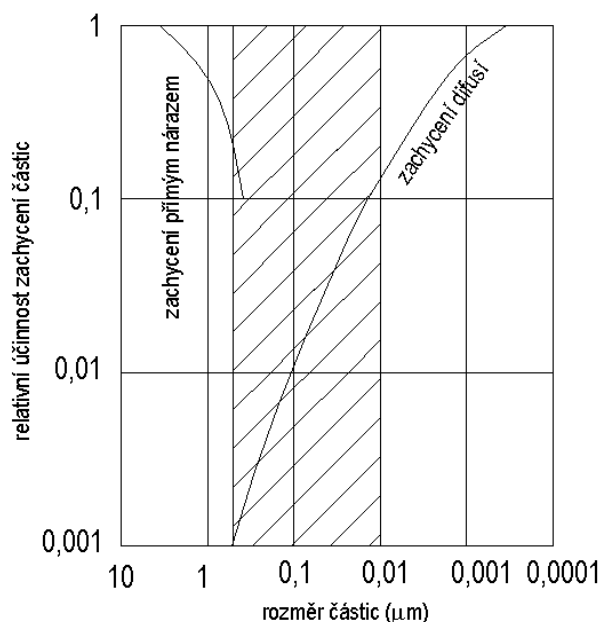
organická kapalina

650-800 °C výstup z fluidního zplyňovače
od do 200-300 °C nepřímé chlazení plynu
do 180-280 °C odlučování částic na textilním filtru
do 70-90 °C přímé chlazení plynu org. kapalinou, absorpce dehtu
do 20-60 °C další chlazení a vysoušení plynu,
příp. absorpce HCl a NH₃
20-60 °C vstup do plynového spalovacího motoru

4.2 VYPÍRKA VODOU

Rozpustnost většiny složek dehtu ve vodě je nízká (výjimku tvoří heterocyklické sloučeniny). Absorpcí do čisté vody lze odstranit především heterocyklické sloučeniny a nejvyšší PAH. Polycyklické uhlovodíky se dvěma až třemi kruhy

zůstávají v plynu v koncentracích umožňujících další kondenzaci. Tvořící se samostatná kapalná fáze je buď stržena vodou, nebo odchází s plynem ve formě aerosolu. Rozměry kapiček aerosolu se pohybují typicky v rozsahu 0,1 až 2 μm . Chladne-li plyn nasycený parou pomalu, vznikne malý počet zárodků, které při dalším pozvolném ochlazování rostou ve větší kapky. Pokud je ochlazen náhle, utvoří se mnoho zárodků a z nich mnoho malých kapek. V reálném zařízení se předpokládá, že přiváděná voda bude částečně nasycena dehty. Vypírka dehtu bude tedy založena především na odstraňování vzniklého aerosolu. Autorem doporučená koncepce je postupné předchlazení plynu v prvním stupni pračky a dochlazení v patrové koloně za současného odstraňování aerosolu. Vzhledem ke své velikosti se kapičky dehtu odstraňují velmi obtížně, neboť nefunguje v dostatečné míře ani difuze, ani srážení založené na setrvačnosti – viz obrázek 1. Výborné výsledky lze dosáhnout při použití „mokrého“ elektroodlučovače. Výstupní teplota z posledního zařízení by neměla být vyšší než cca 40 °C, aby mohl být plyn před vstupem do sání motoru ještě ohřát (prevence kondenzace).



Obr. 1 Účinnost zachycení částic přímým nárazem a difusí v závislosti na velikosti částic podle [20]
obtížné pásmo pro zachycování 0,5–0,01 μm ; graf byl vytvořen v rámci studie odlučování částic v pračce Venturi

Nevýhodou vypírání plynu vodou je převod části využitelného tepla plynu na nízkopotenciální, produkce ekologicky nežádoucí odpadní vody a nutnost mít k dispozici zdroj chladné vody nebo zařízení k její přípravě.

V letních měsících to znamená nasazení sprchové věže, zkrápěného chladiče anebo chilleru. Poslední varianta je značně nákladná.

Výhodou vodní vypírky je relativně nízká cena prací kapaliny.

4.3 VYPÍRKA ORGANICKOU KAPALINOU

Většina složek dehtu je v organické prací kapalině plně rozpustná (pokud je tato vhodně zvolena). Schopnost organických kapalin jímat dehet je proto vysoká a rovnovážné koncentrace odpovídající zvolené teplotě jsou mnohem nižší než rovnovážné koncentrace při kondenzaci samotného dehtu. Odstraňování dehtu pomocí organické kapaliny je založeno především na difuzi, a proto je nutno použít účinný výměník hmoty. Stejně jako u vodní vypírky musí být plyn ochlazen. Jeho výstupní teplota by ovšem neměla poklesnout pod 75 až 80°C (dle vlhkosti plynu), aby prací kapalina nebyla znehodnocena kondenzující vodou a aby nebyly kondenzací vody narušeny tepelné a hmotnostní toky v pračce. Autorem doporučená koncepce zohledňující potřebu minimalizovat množství prací kapaliny a maximalizovat účinnost zařízení je kombinace patrové kolony jako předchladiče (příp. i odlučovače prachu) a plněné kolony v souproudém uspořádání jako absorberu.

Výhodou organické vypírky je vysoká účinnost a schopnost snížit rosný bod dehtu hluboko pod teplotu vypírky. Dalšími pozitivními skutečnostmi jsou: prakticky bezodpadové hospodářství a možnost využít teplo plynu při chlazení prací kapaliny.

Nevýhodou vypírání plynu organickou kapalinou je především vysoká cena prací kapaliny, kterou je nutno kvůli odpařování neustále doplňovat.

Druh organické kapaliny by měl být vybírán s ohledem na cenu, příslušnost do skupin podle Ewellovy klasifikace a na tense par. Vzhledem k potřebě minimalizovat její ztráty by měly být tense prací kapaliny při pracovní teplotě co nejnižší. Nízké tense mají také pozitivní vliv na výsledné koncentrace dehtu (Pro experimentální účely stran čištění plynu byl zvolen metylester řepkového oleje (RME) a prací olej. Studován měl být také prací olej. Ten byl ovšem vzhledem ke svému poměrně vysokým tensím a negativním environmentálním účinkům shledán nevhodným pro vypírku při teplotách nad 75 °C a byl vyřazen z užšího hodnocení. Jeho vlastnosti je možno ocenit při teplotách okolo 40 °C, nicméně jeho regenerace je potom poněkud problematická z důvodu obsahu vody. RME lze naopak vše doporučit pro vypírku plynu za vyšších teplot, a to jak z hlediska účinnosti, tak ekologie. Negativní vlastností je jeho cena.)

4.4 EKONOMICKÉ ASPEKTY VYPÍRKY

Z ekonomických důvodů je žádoucí, aby byl obsah dehtu, příp. dalších příměsí v plynu minimalizován již v rámci primárních opatření na co možná nejnížší míru (v rámci optimalizace). Sníží se tak především spotřeba prací kapaliny a nároky na účinnost pračky plynu. Jelikož většina výrobců plynových motorů vztahuje limitní koncentrace na výhřevnost plynu, lze vhodnou volbou koncepce zplyňování ovlivnit také absolutní limity pro nečistoty obsažené v plynu (např. při zplyňování parou nebo kyslíkem vzniká dvakrát až třikrát výhřevnější plyn než při zplyňování vzduchem a limitní koncentrace vztažené na kubický normální metr plynu jsou tím pádem dvakrát až třikrát mírnější).

I bez uvažování nákladů spojených s vypírkou je výroba elektrické energie cestou spalování energoplynu v plynovém motoru nekonkurenceschopná, pokud není komerčně využito odpadní teplo a není-li projekt dotován. Vypírka značně zvýší jak investiční, tak provozní náklady. Investice zahrnují pračku plynu, okruh kapalinového hospodářství (chlazení, filtrace, nádrž, čerpadla) a okruh regenerace prací kapaliny, jehož náročnost se liší podle požadavků na čistotu kapaliny (u organické kapaliny je nutno počítat také s investicemi do úpravy zplyňovače). Provozní náklady tvoří v případě vodní vypírky spotřeba vody, náklady na její čerpání a likvidaci, příp. spotřeba náplní do regeneračního zařízení. U organické vypírky se odvíjejí od spotřeby prací kapaliny, kterou je nutno doplňovat a od nákladů na její čerpání. Provozní náklady spojené s vypírkou mohou dle okolností tvořit i několik desítek procent palivových nákladů, a to u obou variant.

5 VÝPOČTOVÉ MODELY

V rámci práce byly sestaveny zjednodušené výpočtové modely, pomocí nichž lze sledovat trendy při změně podmínek vypírky, studovat možnosti vypírky a provést hrubý kvantitativní odhad (nultá aproximace).

Pro vodu byl využit Henryho zákon:

$$p \cdot y_i \cdot k_H = p_i \cdot k_H = c_i \text{ [mol/m}^3\text{]},$$

kde k_H (mol/m³.Pa) udává poměr molární koncentrace složky ve vodě a parciálního tlaku složky, p (Pa) celkový tlak soustavy, p_i (Pa) parciální tlak složky dehtu, y_i (mol/mol) molovou koncentraci složky dehtu v plynné fázi a c_i (mol/m³) molovou koncentraci složky dehtu v jednotce objemu vody.

Platnost Henryho zákona je omezena na velmi nízké koncentrace sloučeniny ve vodě a nebere v úvahu vzájemný vliv složek dehtu.

Konstanty k_H byly čerpány především z databází [61] a [37].

Pro kondenzaci dehtu, resp. vypírku plynu organickou kapalinou se lépe hodí Raoultův zákon:

$$y_{Di} = \frac{p''_{Di}}{p} \cdot x_{Di} \text{ [-]},$$

kde y_{Di} (mol/mol) je molová koncentrace složky dehtu v plynné fázi, x_{Di} (mol/mol) molová koncentrace složky dehtu v kapalně fázi, p''_{Di} (Pa) rovnovážný parciální tlak složky dehtu a p (Pa) celkový tlak soustavy.

Přítom rovnovážný parciální tlak složky dehtu je určen fázovou rovnováhou a řídí se teplotou soustavy. V praxi bývá vyjádřen poloempirickými rovnicemi, např. Antoineovou:

$$\log_{10} p''_{Di} = A - \frac{B}{C + t}, \text{ nebo } \ln p''_{Di} = A + \frac{B}{t + C} \text{ [Pa]},$$

kde A , B a C jsou empirické konstanty a t (°C) je rovnovážná teplota.

Konstanty této a jí podobných rovnic je často obtížné získat, zvláště pro některé vyšší PAH a pro oblast sublimace, v níž se při teplotách pod 100 °C většina složek nachází.

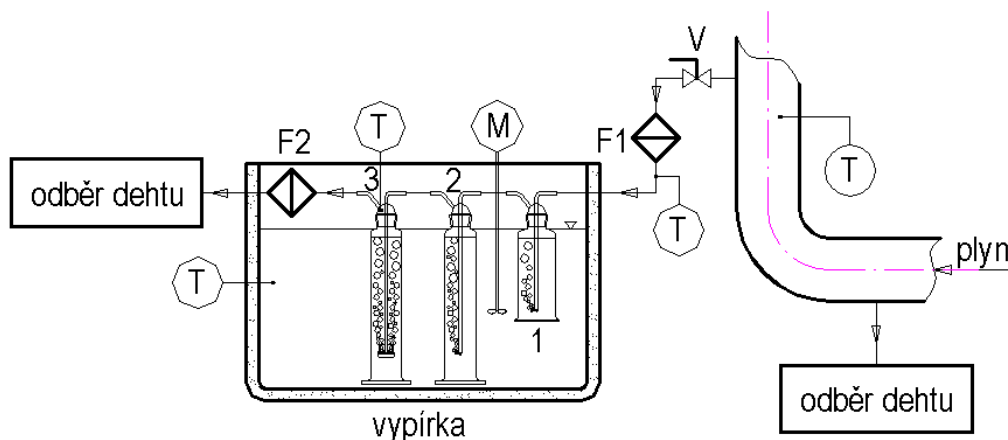
Platnost Raoultova zákona je omezena na ideální plyny a ideální rozpustnost kapalin, tzn. že neplatí v případě přítomnosti vody.

Konstanty empirických rovnic byly čerpány především z literatury [49], [50], [52], [53] a [54] a z databáze DIPPR – Project 801.

Vzhledem k omezenému rozsahu této publikace zde nejsou rozebrány předpoklady platnosti použitých vztahů, ani uvedeny detaily týkající se matematického popisu modelu. Ty lze nalézt v samotné disertační práci.

6 EXPERIMENTÁLNÍ POROVNÁNÍ PRACÍCH KAPALIN

Pro stanovení „prací schopnosti“ kapaliny, tedy její schopnosti jímat dehty, byla navržena laboratorní experimentální trať, jejíž schéma je znázorněno na obrázku 2.



Obr. 2 Schéma modelové čistící trati

F1, F2 – filtry, T – místo měření teploty, M – motor pro pohon míchadla, 1, 2, 3 – promývačky naplněné zkoumanou kapalinou

Hlavní částí modelové čistící trati jsou promývačky naplněné zkoumanou prací kapalinou. V nich dochází ke styku kapalně a plynné fáze. Cílem bylo dosáhnout v promývačkách tak intenzivního přenosu tepla a hmoty, aby se obsah dehtu v plynu po vypírce co možná nejvíce blížil rovnovážnému obsahu. Druhá a třetí promývačka byla za účelem delšího zdržení plynu nahrazena vysokými štíhlými nádobami – speciálně upravenými odměrnými válci. Pro zvýšení intenzity dějů probíhajících uvnitř nádob byly první dvě promývačky naplněny skleněnými kuličkami. Trubice ve třetí nádobě pak byla zakončena fritou s pískovým ložem z křemenného skla, které rozdělovalo proud plynu do mnoha paralelních podproudů.

Aby byla zajištěna stálá teplota kapaliny v promývačkách, byly ponořeny do tepelně izolované nádoby s vodou o stejné teplotě. Voda v nádrži sloužila jako tepelná izolace a jako kapacitní rezerva pro absorpci tepla z horkého plynu. Intenzita odvodu tepla byla zvyšována mícháním. Hlavní proud vody byl pomocí plechové vestavby směřován na promývačku č. 1, která byla nejvíce tepelně exponována.

Z odběrového místa byl plyn veden kovovou trubicí přes kulový ventil do pískového filtru, jehož úkolem bylo zbavit plyn hrubých částic. Odtud proudil přes izolované potrubí se zabudovaným termočlánkem do sady promývaček se zkoumanou prací kapalinou (1, 2, 3). Aby nedocházelo k nežádoucímu ochlazení plynu a tvorbě aerosolu, byl pískový filtr elektricky otápěn.

Vodní vypírka je založena především na kondenzaci dehtu a odstraňování vzniklého aerosolu. Počítá se s tím, že určitý podíl dehtové mlhy odchází z pračky spolu s plynem. Za účelem vytvoření obrazu o jejím množství byl za promývačky zařazen mikrofiltr ze skleněného vlákna se schopností odlučovat částice velikosti 1,6 μm . Filtrační kolečko bylo před zahájením odběru zváženo v uzavřeném plastickém sáčku. Po skončení experimentu bylo vyjmuta z držáku, vloženo zpět

do sáčku a znovu zváženo. Rozdíl hmotností byl podělen objemovým průtokem plynu. Všechna kolečka byla vložena na 2 hodiny do pece a sušena při teplotě 250 °C. Rozdíl hmotností byl zaznamenán a vztažen na celkový příbytek hmotnosti ve filtru. Výsledkem je podíl prchavých látek zachycených na filtru (%), tj. vody a dehtové mlhy.

Přibližně ve stejném místě, kde je do hlavního potrubí zaústěn odběr pro experimentální trať, byly odebírány vzorky dehtu metodou rozpouštění v podchlazeném acetonu. Současně probíhaly odběry vzorků za experimentální trati – stejnou metodou. Výsledky rozborů vzorků odebraných před a za trati byly zpracovány a graficky vyhodnoceny.

Experimentální odběry započaly poté, co bylo dosaženo relativně stabilního provozu zplyňovače a teplota surového plynu v místě odběru dosáhla teploty 350 °C.

Důležitým parametrem při vypírce plynu je poměr objemu prací kapaliny a objemu plynu, který přes ni prošel. Vzhledem k absenci literárních údajů týkající se vypírky dehtu z plynu byl zvolen tento poměr na základě odhadu.

Za maximální byla zvolena hodnota 15 l/m³. Dvě měření proběhly s přibližně polovičním množstvím, tj. 8 l/m³.

Protože vlastnosti okolní atmosféry byly u experimentů různé, množství vztažená na normální metr krychlový se poněkud liší.

7 VÝSLEDKY VÝPOČTŮ A EXPERIMENTŮ

7.1 MODELOVÁ VYPÍRKA

Do modelu byly zadány koncentrace vybraných látek tak, jak byly naměřeny na výstupu ze zplyňovače – viz tabulku 6. Porovnány jsou dva případy – vysoké zatížení plynu dehtem (případ A) a středně vysoké zatížení plynu dehtem (případ B). Veškeré výpočty byly prováděny s vlhkostí plynu 10 % a při tlaku soustavy 101325 Pa

Tab. 6 Vstupní koncentrace dehtu

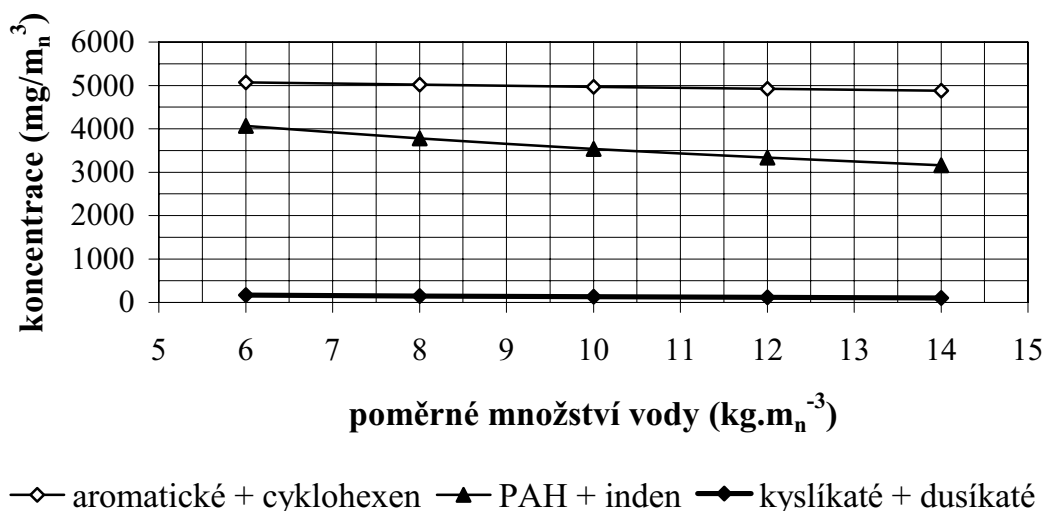
sloučenina	vstupní koncentrace (mg/m ³)			
	voda		RME	
	případ A	případ B	případ A	případ B
aromatické + cyklohexen [#]	5241	830	3023	2429
PAH + inden	6355	916	6190	1874
kyslíkaté, dusíkaté	1353	88	1679	288

benzen není zahrnut

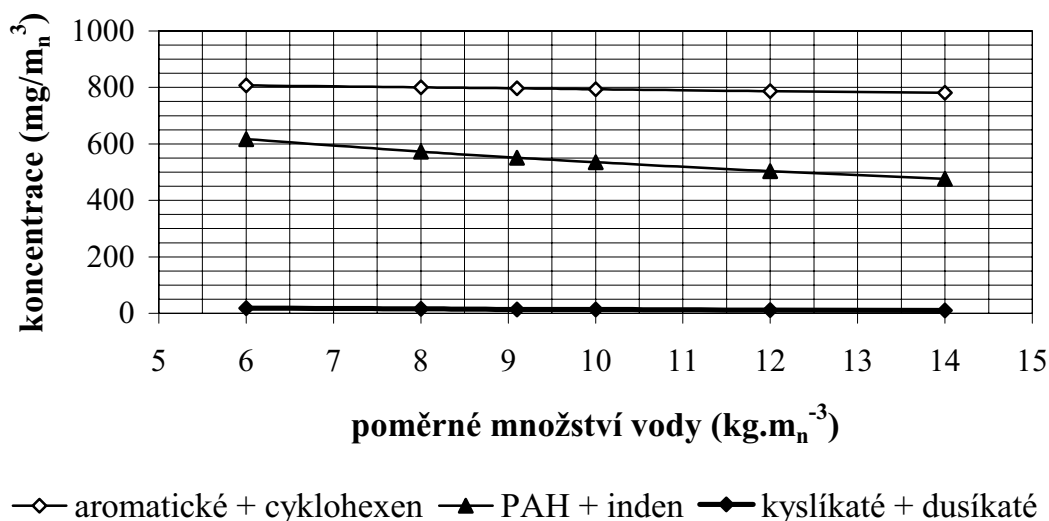
VODA

Vzhledem k velmi omezené přesnosti a dostupnosti teplotních korekcí Henryho konstant nebylo možno teoreticky určit, jak se bude soustava chovat při jiných teplotách, ačkoli by to bylo velmi zajímavé – nejen z hlediska vypírky při nižších teplotách, ale také z hlediska regenerace kapaliny při teplotách vyšších.

Z grafů na obr. 3 a 4 je zřejmé, že samotná absorpce výrazněji ovlivní výsledné koncentrace pouze u silně rozpustných a polárních sloučenin, jako jsou fenoly a dusíkaté látky. Vliv na PAH je poměrně malý. I při vysokých množstvích prací vody neklesne jejich koncentrace pod polovinu.

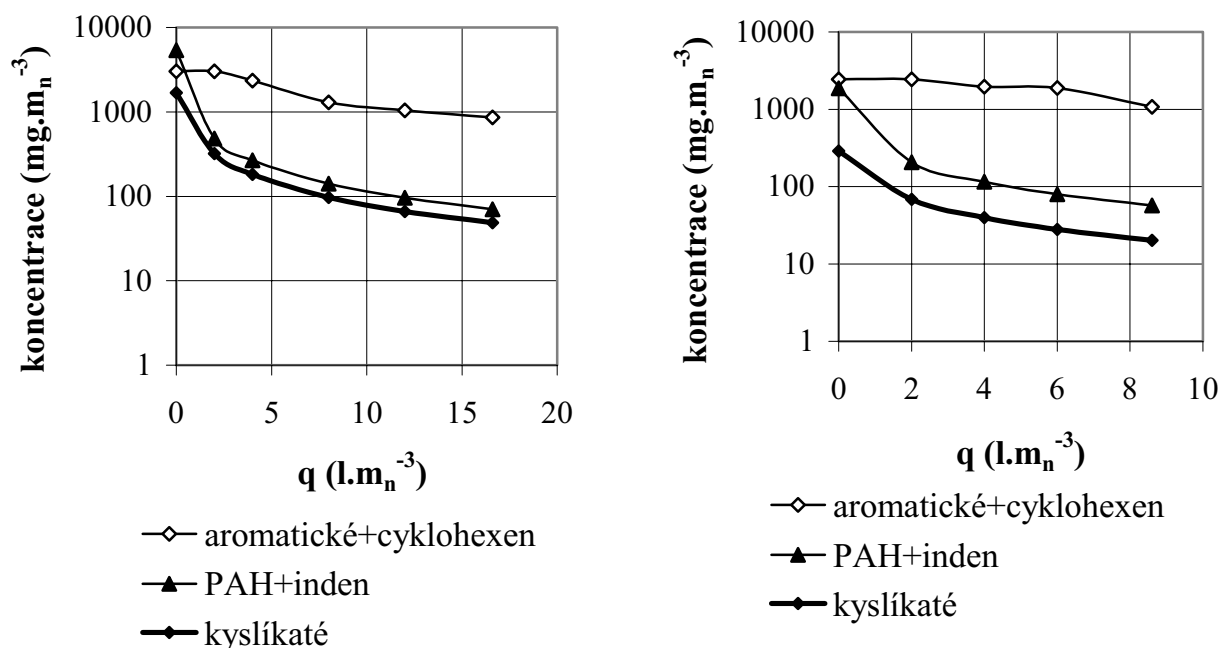


Obr. 3 Závislost rovnovážných koncentrací dehtu na poměrném množství prací vody – případ A

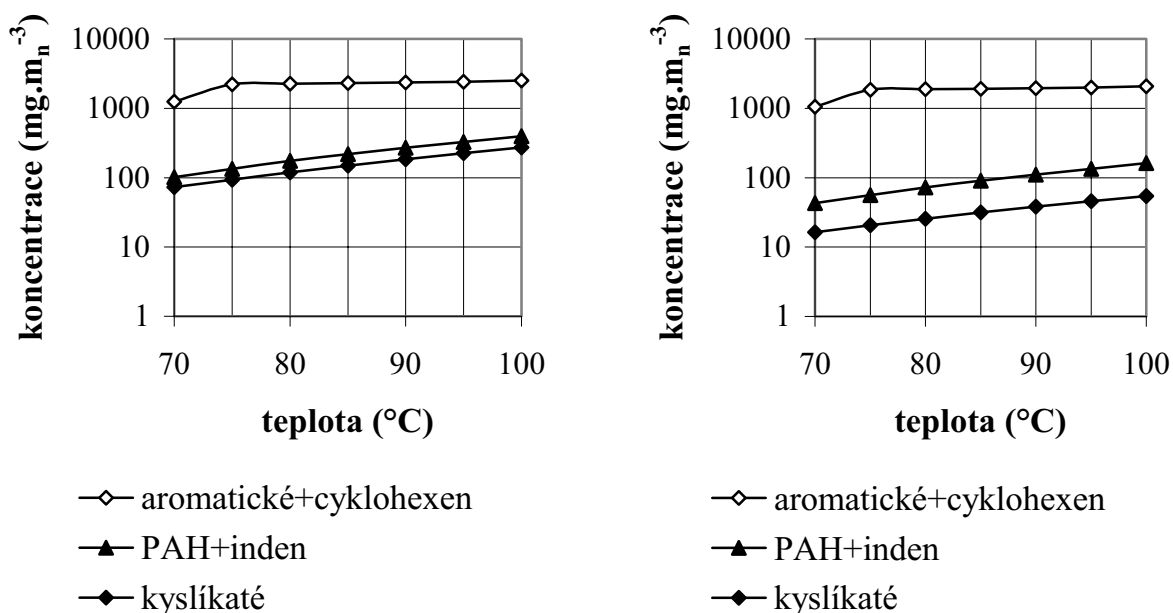


Obr. 4 Závislost rovnovážných koncentrací dehtu na poměrném množství prací vody – případ B

ORGANICKÁ KAPALINA – RME



Obr. 5 Závislost rovnovážných koncentrací dehtu na poměrném množství prací kapaliny– vlevo případ A, vpravo případ B
vypočteno pomocí Raoultova zákona; rovnovážná teplota 85 °C; benzen není zahrnut



Obr. 6 Závislost rovnovážných koncentrací dehtu na teplotě – vlevo případ A, vpravo případ B
vypočteno pomocí Raoultova zákona; poměrném množství prací kapaliny 5 l/m_n³; benzen není zahrnut

Z výsledků prezentovaných na obrázcích 5 a 6 lze učinit několik závěrů:

- vstupní koncentrace dehtu má výrazný vliv na koncentraci po vypírce – viz obrázek 3 – vstupní koncentrace PAH, indenu a kyslíkatých sloučenin jsou v případě A přibližně o 70% vyšší než v případě B; pro dosažení přibližně stejné výstupní koncentrace sumy těchto složek je v případě B zapotřebí pouze asi 1/3 množství prací kapaliny než v případě A (viz 5 a 15 l/m_n³); úspora prací kapaliny pozitivně ovlivní ekonomiku vypírky
- nejméně jsou vypírkou RME ovlivněny aromatické uhlovodíky, protože ale díky svým koncentracím kondenzují až při velmi nízkých teplotách, neohrožují funkci zařízení pro další úpravu a využití plynu
- se zvyšujícím se poměrným množstvím prací kapaliny klesá výstupní koncentrace dehtu a jeho rosný bod; nejvýraznější je pokles mezi 0 a 2 l/m_n³; i při relativně nízkých poměrných množstvích RME lze dosáhnout výborných výsledků

Kromě výstupních koncentrací byl pomocí rovnovážného modelu odhadnut také rosný bod dehtu – viz tabulku 35¹.

Tab. 7 Rosný bod dehtu po modelové vypírce RME

	případ A					případ B			
poměrné množství prací kapaliny (l/m _n ³)	17	12	8	4	2	9	6	4	2
rosný bod dehtu ve vystupujícím plynu (°C)	< 2	< 4	< 6	< 10	< 15	< 0	< 0	< 0	< 5

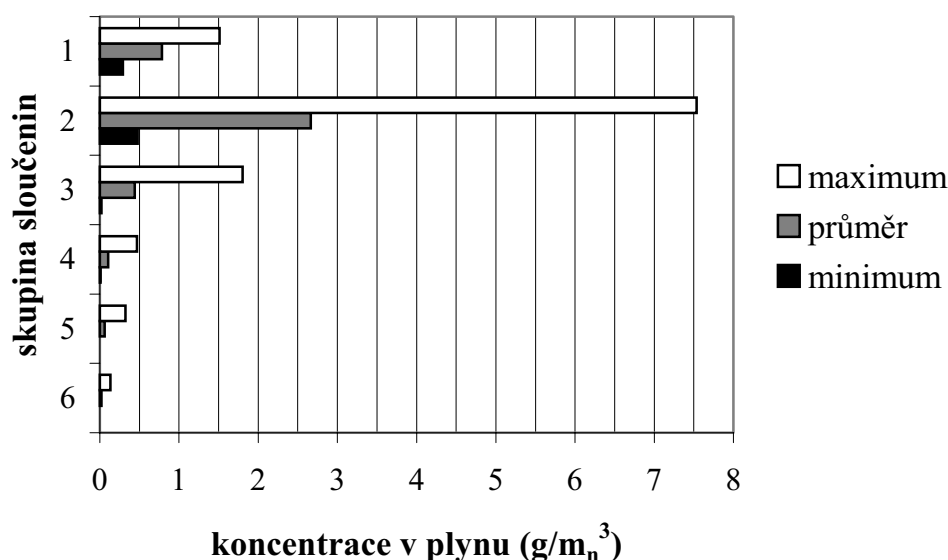
7.2 EXPERIMENTÁLNÍ VYPÍRKA

Pro účely hodnocení experimentů byly organické sloučeniny zahrnuté do dehtu rozděleny do několika skupin:

1. Aromatické sloučeniny (benzen, toluen, fenylacetylen, etylbenzen, styren, xyleny) + cyklohexen
2. Deriváty aromatických sloučenin (inden, indan, allylbenzen) + PAH (C10 až C24)
3. Sloučeniny s kyslíkem (fenol, benzaldehyd, p-cresol, benzofuran, metylbenzofurany, dibenzofurany, metyldibenzofuran, benzonaftofurany)
4. Sloučeniny s dusíkem (triazol, benzonitril, chinolin, prolin)
5. Blíže nespecifikované PAH s molární hmotností 161 až 302 kg/kmol
6. Sloučeniny zastoupené ve stopových množstvích (C3(=)benzen, etylinden, fnylinden, 6H-cyklobuta(k)fenantren, etylfenantren, naftylkarbonitril, naftoly)

V první řadě byl vyhodnocen obsah a složení dehtu v surovém plynu (před laboratorní vypírkou). Souhrnné výsledky jsou zobrazeny graficky na obrázku 7.

¹ Vzhledem k omezenému teplotnímu rozsahu použitých korelací tlak sytosti – teplota jsou hodnoty většinou extrapolované.



Obr. 7 Souhrnný přehled koncentrací jednotlivých skupin dehtu v surovém plynu skupina 1 jedna je kvůli přehlednosti grafu zobrazena v měřítku 1:10

Z obrázku je zřejmé, že obsah dehtu v surovém plynu kolísal ve značném rozmezí. Tato skutečnost je způsobena zejména nestabilním provozem zplyňovače Biofluid a variacemi v druhu paliva, v menší míře pak nahodilými chybami při odběru a zpracování vzorku dehtu. U zplyňovače daného měřítka a při zvoleném způsobu odběru vzorků nelze těmto fluktuacím zabránit.

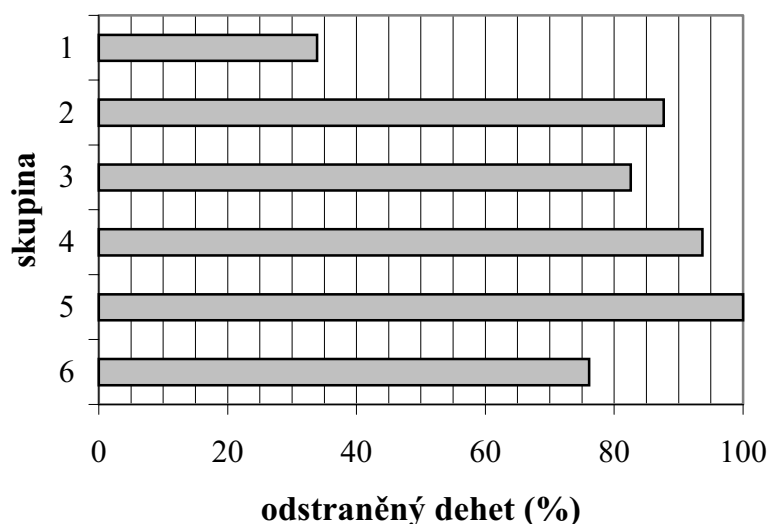
Zmíněný široký rozsah vstupních koncentrací samozřejmě negativně ovlivní hodnověrnost výsledků při porovnání jednotlivých experimentů.

Před dalšími kroky je vhodné kromě koncentrací dehtu v plynu zhodnotit také jeho složení. Je zřejmé, že dominantní část dehtu tvoří aromatické látky (skup. 1). Ty však většinou nejsou příčinou provozních obtíží (záleží na koncentracích), a proto obraťme pozornost na „nežádoucí sloučeniny“, tj. skup. 2 až 6. Převahu mezi nežádoucími sloučeninami mají PAH (75 až 95 %_{hm}), avšak poměrně silně zastoupeny jsou i kyslíkaté sloučeniny (5 až 20 %_{hm}). Sloučeniny dusíku a neidentifikované + stopové sloučeniny zaujímají obvykle méně než 5 %_{hm} (výjimečně až 10 %_{hm}).

Pokud jde o dominantní sloučeniny, pak těmi, co tvoří základ nežádoucího dehtu jsou inden, naftalen, metylnaftaleny, acenaftylen, bifenyl, fluoren, antracen, fenantren, 4H-Cyklopenta[def]fenantren, fluoranten, pyren, fenol, benzo[b,d]furan, dibenzofurany a prolin. Tyto látky (15 sloučenin nepočítaje isomery metylnaftalenu a dibenzofuranu) jsou zastoupeny v nežádoucím dehtu ve většině případů více než jedním procentem (takřka vždy více než 0,5 %) a dohromady se podílí na jeho složení z 80i až 95i %_{hm}. Byly proto zvoleny jako reprezentativní pro rovnovážný model na výpočet kondenzace dehtu.

VODA

Pro příklad jsou uvedeny výsledky z experimentu, kdy byl plyn značně zatížen dehty. Tabulka 8 je potom přehledem rosných bodů dehtu po vypírce plynu vodou za různých teplot. Hodnoty byly vypočteny pomocí modelu kondenzace dehtu a jedná se opět o velmi hrubý odhad.



Obr. 8 Poměrné množství odstraněného dehtu při vypírce vodou $\approx 40\text{ }^{\circ}\text{C}$

skupina	1	2	3	4	5	6	2až6
před (mg/m_n^3)	15124	7097	1108	340	131	29	8704
za (mg/m_n^3)	9997	875	193	22	0	7	1096

poměrné množství kapaliny $Q_L/Q_G = 16,6\text{ l}/\text{m}_n^3$

záchyt na filtru $13700\text{ mg}/\text{m}_n^3$ (vlhkost z odpařování vody) z toho 99 %
těkavé složky

Tab. 8 Rosný bod dehtu po vypírce vodou

teplota vypírky ($^{\circ}\text{C}$)	2	9	20	31	40
rosný bod dehtu ve vystupujícím plynu ($^{\circ}\text{C}$)	< 0	< 0	< 8	< 9	< 20

Na skupinu 1, tj. aromatické uhlovodíky, měla vypírka malý až zanedbatelný vliv. Nicméně aromatické uhlovodíky kondenzují při nízkých teplotách, a proto většinou nepředstavují riziko kondenzace v systému. Relevantní vzhledem k nežádoucí kondenzaci jsou ostatní skupiny, a to především skupina 2 a 5.

Výše vroucí PAH ze skupiny 2 byly při vypírce eliminovány prakticky stoprocentně. S nízkou účinností byly odstraněny především inden+indan, naftalen a metyl-naftaleny. Tyto látky jsou hlavní příčinou problémů spojených s kondenzací dehtu (inden jen v omezené míře, neboť jeho rovnovážné koncentrace jsou poměrně vysoké a často nejsou podkročeny).

Ve skupině kyslíkatých látek (3) dominují fenol, kresol, benzo[b,d]furan a dibenzo[b,d]furan. První dvě látky vykazují vysokou rozpustnost ve vodě a navíc jsou schopny tvořit polární vazby. Při vypírce nenasycenou vodou jsou proto z více než 95% odstraněny. Podobně vysokou účinnost odloučení vykazují i dibenzo[b,d]furan. Ne však z titulu rozpustnosti, nýbrž proto, že má při daných teplotách velmi nízké tence par. Relativně vysoké zbytkové koncentrace má benzo[b,d]furan. Je tomu tak díky jeho poměrně nízké rozpustnosti ve vodě a vysokým rovnovážným koncentracím.

Skupinu 4 zastupuje téměř výhradně prolin. Tato látka je s vodou prakticky mísitelná a tvoří s ní polární vazby. Přesto je účinnost jejího odstranění poměrně nízká, což se dá obtížně vysvětlit, neboť i rovnovážné koncentrace prolinu vypočtené pomocí modelu absorpce jsou prakticky nulové. Prolin je málo probádanou látkou, ale v zásadě by neměl i přes uvedené skutečnosti činit potíže.

Sloučeniny skupiny 6 jsou v plynu zastoupeny ve stopových koncentracích, a tudíž se předpokládá, že po vypírce již nebudou způsobovat problémy.

ORGANICKÁ KAPALINA – RME

Pro příklad jsou uvedeny výsledky z experimentu, kdy byl plyn středně zatížen dehty a poměrné množství kapaliny bylo nižší – viz obrázek 9 s tabulkou. Tabulka 9 poskytuje přehled rosných bodů dehtu po vypírce plynu RME za různých teplot. Hodnoty byly vypočteny pomocí modelu kondenzace dehtu a jedná se také o velmi hrubý odhad.

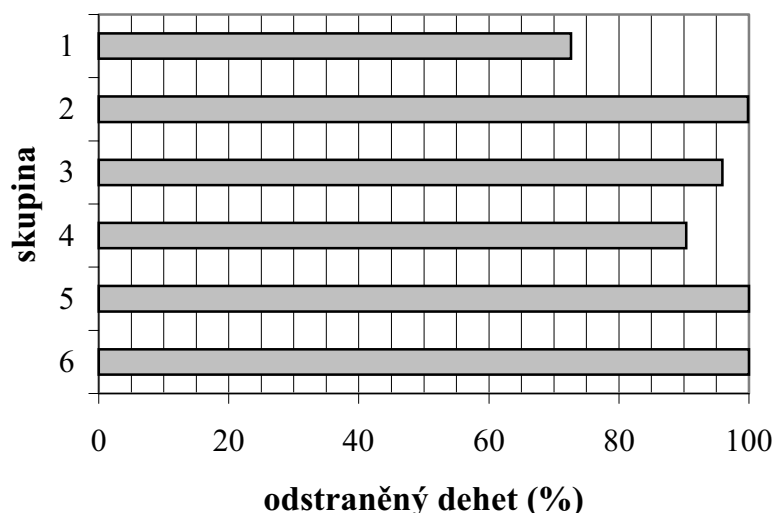
Odstraňování dehtu pomocí RME bylo ve všech posuzovaných případech velmi úspěšné. Výrazný pokles koncentrace byl zaznamenán nejen u důležitých skupin, které jsou příčinou problémů spojených s kondenzací, ale i u aromatických uhlovodíků (skup. 1).

PAH ve skupině 2 a 5 byly odstraněny ve všech případech takřka stoprocentně. Zbytkovými sloučeninami jsou inden+indan, naftalen, popř. metylindeny. Jejich koncentrace jsou nicméně velmi nízké, řádově v jednotkách až desítkách mg/m_n^3 . Při čtyřicetistupňové vypírce byl ve výstupním plynu detekován navíc fluoren (1,5 mg). To způsobilo, že se rosný bod dehtu liší od ostatních případů. Pravděpodobně se ale jedná o nahodilou chybu.

Výstupní koncentrace sloučenin skupiny 3 jsou podobně nízké jako u skupiny 2. Nejvýznamnější složkou je benzo[b,d]furan, popř. benzaldehyd. Fenol, kresol a dibenzofurany byly prakticky odstraněny.

Ve skupině dusíkatých sloučenin (4) dominuje 1,2,4-triazol a v mnohem menší míře prolin. Tlak par 1,2,4-triazolu je srovnatelný s tensí naftalenu, a proto není tento výsledek ničím výjimečným. Výstupní koncentrace jsou 1,2,4-triazolu zanedbatelně nízké.

Skupina 6 není důležitá a až na jednu výjimku byly její sloučeniny zcela odstraněny.



Obr. 9 Poměrné množství odstraněného dehtu při vypírce RME $\approx 86\text{ }^{\circ}\text{C}$

skupina	1	2	3	4	5	6	2až6
před (mg/m_n^3)	7784	2019	302	86	34	13	2453
za (mg/m_n^3)	2133	3	12	8	0	0	24

poměrné množství kapaliny $Q_L/Q_G = 8,6\text{ l}/\text{m}_n^3$

Tab. 9 Rosný bod dehtu po vypírce RME

teplota vypírky ($^{\circ}\text{C}$)	22	31	40	56	73	85	86
rosný bod dehtu ve vystupujícím plynu ($^{\circ}\text{C}$)	< 0	< 0	< 14	< 0	< 0	< 0	< 0

7.3 SROVNÁNÍ

Teoretické a experimentální výsledky zjištěné u vody nelze přímo srovnávat, protože výpočet je omezen na teplotu $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nezahrnuje kondenzaci samostatné fáze dehtu.

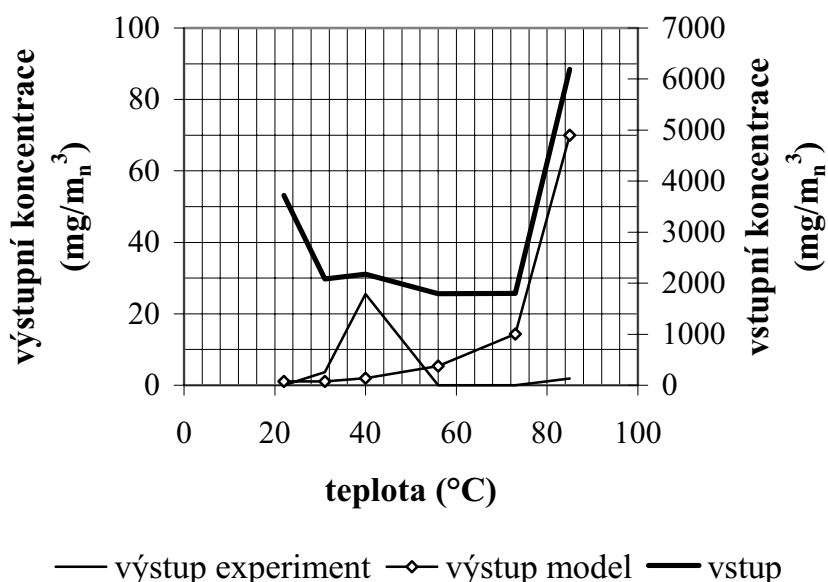
Srovnání výpočtu a experimentu u organické kapaliny – RME je znázorněno na obrázcích 10 a 11.

Z obrázků jsou jasně patrná tři základní fakta platná pro obě skupiny sloučenin:

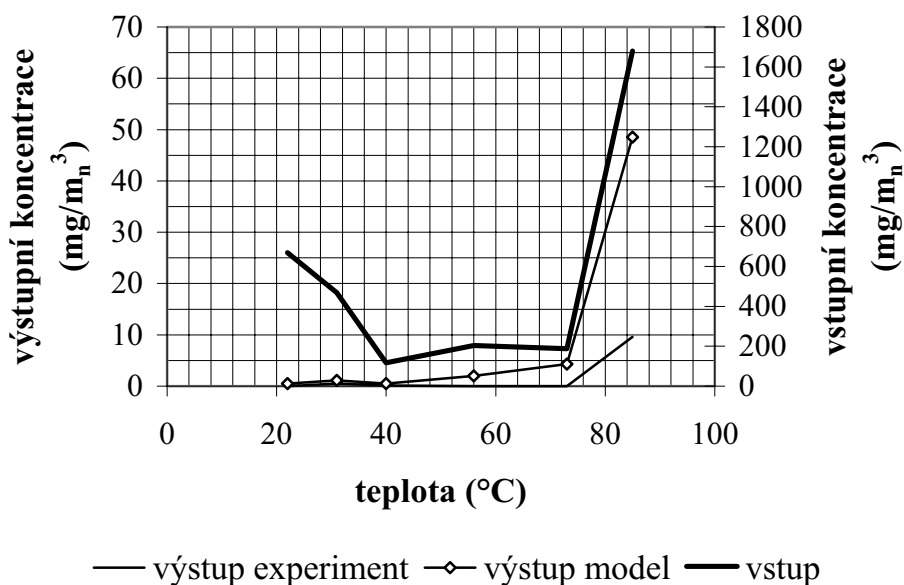
- vstupní koncentrace dehtu se u jednotlivých experimentů značně liší – až o 200 % u PAH a indenu a o 800 % u kyslíkatých sloučenin; vliv vstupní koncentrace tak může v některých případech zastínit vliv teploty vypírky
- u vypočtených koncentrací je zřetelná výrazná závislost na teplotě a na vstupní koncentraci
- u změřených koncentrací je teplotní a koncentrační závislost pouze intuitivní, a to jen při vyšších teplotách

Ačkoli se vstupní koncentrace při teplotě 30 a 40 °C pohybují okolo minimálních hodnot, jsou změřené výstupní koncentrace neobvykle vysoké. V případě PAH dosahují dokonce maxima. Jedním z možných vysvětlení je chyba při odběru nebo analýze vzorku, např. použitím znečištěného skla pro odběr vzorků.

Při vyšších teplotách, které jsou u organické vypírky hlavním předmětem bádání, je vidět jasný rozdíl mezi vypočtenými a změřenými výstupními koncentracemi. Rozdíl se zvětšuje s rostoucí teplotou, resp. s nárůstem vstupní koncentrace.



Obr. 10 Porovnání vstupních, výstupních a vypočtených koncentrací sumy PAH a indenu



Obr. 11 Porovnání vstupních, výstupních a vypočtených koncentrací sumy kyslíkatých sloučenin

Pokud budou prováděny další experimenty na modelech většího měřítka, bude nutno ještě zpřesnit a zlepšit odběry dehtu, např. použitím chladicího zařízení, které by udržovalo teplotu etanolové lázně na konstantní teplotě, a pečlivým čištěním odběrového skla a spojovacího materiálu.

Modelové zařízení by mělo přesněji simulovat reálný proces.

Výpočtový model kondenzace dehtu je vhodný především pro odhad trendů a jako nulová aproximace při stanovení reálných výstupních koncentrací dehtu; lze jej použít pro návrh průmyslového zařízení s tím, že výměník hmoty je zapotřebí mírně předdimenzovat, aby byl eliminován vliv nepřesnosti použitých korelací a reálných podmínek; potom by mělo být dosaženo minimálně stejných nebo lepších výsledků, než stanoví výpočet.

8 ZÁVĚR

Cílem této disertační práce bylo provést teoretický rozbor termodynamických stavů a fyzikálních mechanismů uplatňujících se při vypírce dehtu, získat přesnější data pro vyčíslení teploty kondenzace vybraných složek dehtu, vyčíslit závislost rovnovážné koncentrace dehtu v plynu na teplotě soustavy, porovnat organickou prací kapalinu s vodou po stránce teoretické a technologické a srovnat jejich potenciál i experimentálně.

Jelikož je práce tématicky zaměřena na využití energoplynu ve spalovacím motoru, zabývá se její první část negativním působením nečistot obsažených v plynu, jejich koncentracemi v surovém plynu, požadavky na kvalitu plynu dané výrobcí plynových spalovacích motorů a způsoby jejich dosažení. Největší pozornost je věnována odstraňování dehtu. V rámci teoretického rozboru byla popsána zejména kondenzace dehtu a absorpce dehtu vodou. Jeho součástí je rešerše o zdrojích rovnovážných dat a zjednodušený matematický popis fázové rovnováhy. Uvedené rovnice a rovnovážné konstanty jsou dále využity ve výpočtových modelech. Rozbor pokračuje popisem tvorby dehtové mlhy, tvorby roztoků, odstraňování částic z plynu (jak pevných tak kapalných) a přenosu hmoty.

Jádrem práce jsou kapitoly, v nichž byly vytvořeny podklady pro návrh systému mokrého čištění plynu se zaměřením na redukci obsahu dehtu. Byla navržena koncepce odlučování dehtu, byly vybrány a doporučeny vhodné typy odlučovačů, porovnány termodynamické vlastnosti pracích kapalin, popsány výpočtové modely rovnovážných stavů a pomocí nich vypočítány rovnovážné koncentrace dehtu při různých podmínkách vypírky. Dále byly vybrány vztahy pro výpočet difusních koeficientů, které jsou důležitým parametrem při výpočtu přenosu hmoty v pračce a byl zhodnocen proces čištění plynu po stránce technologické a ekonomické.

Důležitou součástí práce jsou poslední dvě kapitoly, které shrnují výsledky experimentálních prací zaměřených na modelovou vypírku plynu a porovnávají je s výsledky teoretickými.

Ve všech částech práce týkajících se samotné vypírky jsou porovnávány vlastnosti vody a organické kapaliny.

Obsah práce odpovídá původnímu zadání. Jejím hlavním přínosem je vytvoření výpočtového modelu kondenzace dehtu a shromáždění dostatečného množství teoretických a praktických podkladů potřebných k dimenzování pračky.

Výsledky jsou využitelné k rozvoji technologií pro výrobu elektrické energie z obnovitelných zdrojů.

9 POUŽITÁ LITERATURA – VÝTAH

- [1] TUYEN, V.N. (2003): Experimentální a teoretický výzkum vlastností plynu ze zplyňování biomasy v atmosférické fluidní vrstvě. Disertační práce (Edice PhD Thesis, sv. 181, ISSN 1213-4198).
- [3] SKOBLIA, S. a kol. (2003): Výroba energie z biomasy a odpadu. Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy“, str. 89–98. VUT v Brně, ISBN 80-214-2543-1
- [4] STEVENS, Don J. (2001): Hot Gas Conditionig: Recent Program With Larger-Scale Biomass Gasification Systems. National Renewable Energy Laboratory – Colorado. NREL/SR-510-29952
- [13] BERGMAN, P.C.A., Van PAASEN, S.V.B., BOERRIGTER, H. (2003): The Novel „OLGA“ Technology for Complete Tar Removal from Biomass Producer Gas, ECN – Netherlands. Proceedings of Expert Meeting „Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste“ edited by A.V. Bridgwater, chapter 38. CPL Press, ISBN 1-872691-77-3.
- [16] KLEINHAPPL, M. (2003): Gas Cleaning in Biomass Gasification Plants, TU Graz – Austria. Proceedings of Expert Meeting „Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste“ edited by A.V. Bridgwater, chapter 56. CPL Press, ISBN 1-872691-77-3.
- [18] HOFBAUER, H. a kol. (2003): Biomass CHP Plant Güssing – A Success Story, TU Vienna, Biomass Kraftwerk Güssing – Austria. Proceedings of Expert Meeting „Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste“ edited by A.V. Bridgwater, chapter 54. CPL Press, ISBN 1-872691-77-3.
- [34] TSCHALAMOFF, T. (1997): Untersuchungen zum Holzgasbetrieb von Otto-Gasmotoren im Leistungsbereich 100 ... 2000 kW. IEA Seminar IC Engines for LCV-gas from biomass gasifiers, Zürich.
- [37] MACKAY, D., WAN-YING SHIU, KUO-CHING MA (1995): Illustrated Handbook of Physical-chemical Properties and Enviromental Fate for Organic Chemicals – Vol. I to IV. CRC Press, USA. ISBN 0-87371-513-6 (vol. 1), ISBN 0-87371-583-7(vol. 2), ISBN 0-87371-973-5 (vol. 3), ISBN 0-87371-035-3 (vol. 4)
- [45] HIGMAN, CH., Van Der BURGT, M. (2003): Gasification. Gulf professional publishing, Elseviar Science, ISBN 0-7506-7707-4
- [46] ZHANG, Y., DRAELANTS, D. J., ENGELEN, K., BARON, G. V. (?): Improvement of Sulphur Resistance of a Nickel-modified Catalyc Fillter for Tar Removal from Biomass Gasification Gas.
- [47] BOERRIGTER, H., DEN UIL, H., CALIS, H.P. (2003): Green Diesel from Biomass via Fisher-Tropsch Synthesis: New Insights in Gas Cleaning and Process Design. ECN – Netherlands. Proceedings of Expert Meeting „Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste“ edited by A.V. Bridgwater, chapter 40. CPL Press, ISBN 1-872691-77-3.
- [49] DYKYJ, J., REPÁŠ, M. (1979):Tlak nasýtenej pary organických zlúčenín. VEDA, vydavateľstvo SAV, Bratislava. 71-054-79
- [50] DYKYJ, J., REPÁŠ, M., SVOBODA, J. (1984):Tlak nasýtenej pary organických zlúčenín (pokračovanie). VEDA, vydavateľstvo SAV, Bratislava. 71-074-83
- [52] FRENKEL, M. a kol. (2002): TRC Thermodynamic Tables – Hydrocarbons. Volume VII a VIII. TRC College Station, Texas. NSDR-NIST 75-123. ISBN 1-886843-11-2, ISBN 1-886843-12-0
- [53] FRENKEL, M. a kol. (2002): TRC Thermodynamic Tables – Non-Hydrocarbons. Volume VI. TRC College Station, Texas. NSDR-NIST 74-87. ISBN 1-886843-25-2
- [54] YAWS, C. L. (1994): Handbook of Vapor Pressure, Volume 3, C₈ to C₂₈ Compounds. Gulf Publishing Company, Texas. ISBN 0-88415-191-3
- [55] KŘEPELKA, V. (1995): Optimalizace parametrů palivové soustavy při použití metylesteru řepkového oleje jako paliva. ÚZPI, Praha. ISSN 0231-9470

- [61] SANDER, R. (1999): Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry, version 3 <<<http://www.mpch-mainz.mpg.de>>>

10 SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA

PUBLIKACE S ISBN NEBO ISSN:

- (1) KUBÍČEK, J., DVOŘÁK, P. (2002): Stanovení míry závislosti vlastností energoplynu na podmínkách zplyňování a jeho čištění. FSI Junior konference, Brno 2002, ISBN 80-214-2290-4
- (2) KUBÍČEK, J. (2003): Odstraňování nežádoucích látek z energoplynu vzniklého zplyňováním alternativních paliv. Sborník příspěvků z konference „RACIONÁLNÁ VÝROBA, PRENOS A SPOTREBA ENERGIE“ vydaných v časopise Acta Mechanica Slovaca, Košice 2003, ISSN 1335-2393
- (3) KUBÍČEK, J. (2003): Vlastnosti biopaliv ve vztahu k jejich spalování a zplyňování. Sborník příspěvků ze semináře „Energie z Biomasy“, Brno, ISBN 80-214-2543-1
- (4) KUBÍČEK, J., DVOŘÁK, P. (2004): Studie závislosti obsahu nečistot v energoplynu na podmínkách zplyňování. FSI Junior konference, Brno 2003, ISBN 80-214-2619-5
- (5) OCHRANA, L., SKÁLA, Z., DVOŘÁK, P., KUBÍČEK, J., NAJSER, J. (2004): Gasification of Solid Waste and Biomass. VGB – Volume 84/2004, page 70–74, ISSN 1435-3199
- (6) KUBÍČEK, J. (2004): Experimentální zplyňování biomasy ve fluidním zařízení–úskalí. Sborník příspěvků z mezinárodní konference „Dny spalování“, Brno 6/2004, ISBN 80-214-2650-0
- (7) KUBÍČEK, J. (2004): Odstraňování dehtu z energoplynu v pračce plynu. Sborník příspěvků z 6. mezinárodní konference „RACIONÁLNÁ VÝROBA, PRENOS A SPOTREBA ENERGIE“ vydaných v časopise Acta Mechanica Slovaca, Malá Lučivná 9/2004, ISSN 1335-2393
- (8) KUBÍČEK, J. (2004): Úprava energoplynu pro jeho využití ve spalovacích motorech. Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy III“, Brno 2004, ISBN 80-214-2805-8
- (9) LISÝ, M., BALÁŠ, M., KUBÍČEK, J., OCHRANA, L. (2005): Současné výsledky a perspektivy katalytického čištění plynu produkovaného při zplyňování. Sborník přednášek z XIV. Ročníku odborné konference „KOTLE A ENERGETICKÁ ZAŘÍZENÍ 2005“, Brno, ISSN 1801-306

OSTATNÍ PUBLIKACE

- (10) KUBÍČEK, J. (2002): Možnosti využití biomasy zplyňováním. Sborník příspěvků z konference „Energetické využití biomasy“, Český svaz vědeckotechnických společností, Česká energetická společnost, Praha.
- (11) SKOBLIA, S., KOUTSKÝ, B., CHRZ, V., MALECHA, J., NAJSER, J., DITTRICH, M., LISÝ, M., KUBÍČEK, J., VOSECKÝ, M., POHOŘELÝ, M., PUNČOCHÁŘ, M., BURYAN, P., OCHRANA, L. (2005): Research and practical application of biomass gasification in Czech Republic, Oral presentation, Joint Research Centre Workshop “Clean Recovered Fuels from Gasification of Waste and Biomass, Bucharest, Romania, June 2005

11 CURRICULUM VITAE

Personal data

Name Jiří Kubíček
Date of birth May 14th 1978
Marital status single
Present address Spojovací 16, 619 00 Brno, Czech Republic
E-mail jri.kubicek@seznam.cz

Career history

3/2005–up to present **Sales Technician**,
Olaer CZ, s.r.o. – Manufacturer and distributor of hydraulic
components

Education

2001–2004 **PhD. study**
Brno University of Technology, Faculty of Mechanical
Engineering, Institute of Power Engineering, Specialization
in Constructional and Process Engineering

1996–2001 **Diploma in Thermal Energetic Engineering**
(equivalent MSc.)
Brno University of Technology, Faculty of Mechanical
Engineering, Institute of Power Engineering, Department of
Thermal and Nuclear Engineering

1992–1996 **GCSE examination**
Aero Vodochody Professional School, Apprenticeship
Aeromechanic

Other details

Speaking knowledge English, German