

**Mendelova univerzita v Brně
Agronomická fakulta**

TECHNOLOGIE ZPRACOVÁNÍ BIOMASY ZA ÚČELEM ENERGETICKÉHO VYUŽITÍ

**Ing. Petr Trávníček, Ph.D.
Doc. Ing. Ivan Vitázek, CSc.
Ing. Tomáš Vítěz, Ph.D.
Ing. Luboš Kotek, Ph.D.
Ing. Petr Junga, Ph.D.**

**Mendelova univerzita v Brně
Agronomická fakulta**

TECHNOLOGIE ZPRACOVÁNÍ BIOMASY ZA ÚČELEM ENERGETICKÉHO VYUŽITÍ

**Ing. Petr Trávníček, Ph.D.
Doc. Ing. Ivan Vitázek, CSc.
Ing. Tomáš Vítěz, Ph.D.
Ing. Luboš Kotek, Ph.D.
Ing. Petr Junga, Ph.D.**

Brno, 2015



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Tato publikace je spolufinancována z Evropského sociálního fondu a státního rozpočtu České republiky.

Byla vydána za podpory projektu OP VK CZ.1.07/2.2.00/28.0302 Inovace studijních programů AF a ZF MENDELU směřující k vytvoření mezioborové integrace.

© Ing. Petr Trávníček, Ph.D. Doc. Ing. Ivan Vitázek, CSc. Ing. Tomáš Vítěz,
Ph.D. Ing. Luboš Kotek, Ph.D. Ing. Petr Junga, Ph.D., 2015

ISBN 978-80-7509-206-9

1. ÚVOD DO PROBLEMATIKY – MOŽNOSTI ENERGETICKÉHO VYUŽITÍ BIOMASY.....	10
2. ZDROJE BIOMASY.....	13
2.1 Formy tuhých biopaliv.....	17
2.2 Formy dřevěných paliv.....	18
2.3 Potenciál produkce biomasy v České republice	20
3. TECHNIKA V TECHNOLOGIÍCH PRODUKCE TUHÝCH BIOPALIV.....	24
3.1 Zpracování zemědělských produktů.....	24
3.2 Zpracování dřevin.....	26
3.3 Zpracování zbytkových produktů ze zemědělské a lesnické výroby určené pro energetické účely.....	28
4. HYDROTERMICKÉ ZPRACOVÁNÍ MATERIÁLŮ.....	30
4.1 Hydrotermické zpracování biomasy za účelem výroby kapalných paliv.....	30
4.2 Hydrotermická předúprava biologických materiálů za účelem dalšího energetického využití.....	33
5. TERMOCHEMICKÁ KONVERZE BIOMASY.....	36
5.1 Teorie spalování biomasy.....	36
5.2 Vlastnosti paliva.....	42
5.3 Zařízení na spalování biomasy.....	47
5.4 Zplyňování.....	50
6. KAPALNÁ BIOPALIVA.....	57
6.1 Bionafta.....	62
6.2 Bioetanol.....	73
7. PYROLÝZNÍ ZPRACOVÁNÍ BIOMASY A JINÝCH MATERIÁLŮ.....	78
7.1 Pyrolýza biomasy.....	81
7.2 Pyrolýza tuhých komunálních odpadů.....	100
7.3 Pyrolýza pneumatik.....	105
7.4 Produkty pyrolýzy.....	107
8. ANAEROBNÍ FERMENTACE.....	114
9. BIOPLYNOVÉ STANICE.....	127
10. TECHNICKÁ ZAŘÍZENÍ PRO ENERGETICKÉ TRANSFORMACE BIOPLYNU.....	142

11. BEZPEČNOST BIOPLYNOVÝCH STANIC	153
11.1 Popis jednotlivých zdrojů rizik.....	155
11.2 Analýza rizik provozu bioplynových stanic	164
12. PROBLEMATIKA AKUMULACE ENERGIE	179
12.1 Akumulace elektrické energie	179
12.2 Akumulace tepelné energie	188
LITERÁRNÍ ZDROJE:.....	190

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Přehled nákladů na vytápění domácností v roce 2013 u různých druhů paliv (TZB - info)	12
Obrázek 2 : Zdroje vzniku biomasy	14
Obrázek 3: Rozdělení zemědělské biomasy	17
Obrázek 4: Základní koncepce roštových ohnišť'	47
Obrázek 5: Schématické zobrazení různých typů technologií zplyňování v sesuvném loži... ..	53
Obrázek 6: Schematický náčrt reaktoru pro zplyňování v unášené vrstvě a) s dolním tokem, b) s horním tokem.....	54
Obrázek 7: Reogram metylesteru řepkového oleje	64
Obrázek 8: Schéma technologie výroby řepkového oleje – systém předlisování – extrakce... ..	66
Obrázek 9: Schéma technologie výroby řepkového oleje - systém předlisování – dolisování ..	66
Obrázek 10: Schéma sušení a filtrace oleje.....	68
Obrázek 11: Schéma technologického procesu preesterifikace olejů	70
Obrázek 12: Blokové schéma výroby bioetanolu z biomasy obsahující jednoduché cukry	76
Obrázek 13: Blokové schéma výroby bioetanolu z biomasy obsahující škrob	77
Obrázek 14: Blokové schéma výroby bioetanolu z lignocelulózové biomasy.....	77
Obrázek 15 : Energetická bilance (Autor: Kateřina Horáková).....	80
Obrázek 16: Schematický náčrt fluidního reaktoru	84
Obrázek 17: Technologie cirkulujícího fluidního lože.....	85
Obrázek 18: Technologie rotačního kuželového reaktoru	86
Obrázek 19: Abláční pyrolýza.....	87
Obrázek 20: Válcová pec	94
Obrázek 21: Nebozezový typ šnekového reaktoru.....	95
Obrázek 22: Torbed technologie	96
Obrázek 23: Multiple Hearth Furnace (MHF) technologie.....	97
Obrázek 24: Technologie pohyblivého kompaktního lože	98
Obrázek 25: Sušící pás	99
Obrázek 26: Schéma pyrolýzní jednotky Babcock:	103
Obrázek 27: Schéma jednotky RCP:	104
Obrázek 28: Schéma jednotky S-B-V:	105
Obrázek 29: Znázornění rozkladu organického materiálu na bioplyn	115
Obrázek 30: Koloběh uhlíku v anaerobním prostředí s aktivními metanogenními archea	115
Obrázek 31: Produkce metanu z velikostně upravených a velikostně neupravených částic kukuřičné siláže	121
Obrázek 32: Rychlost růstu mikroorganismů v různých teplotních režimech	122
Obrázek 33: Procesní stupně bioplynové stanice	127
Obrázek 34: Procesní stupně bioplynové stanice	127
Obrázek 35: Jednostupňová a dvoustupňová bioplynová stanice	129

Obrázek 36: Způsob dávkování vláknitých materiálů do fermentoru.....	132
Obrázek 37: Diskontinuálně provozovaný fermentor	133
Obrázek 38: Kontinuálně provozované fermentory	134
Obrázek 39: Umístění zásobníku bioplynu	135
Obrázek 40: Integrovaný jednomembránový zásobník bioplynu	136
Obrázek 41: Integrovaný dvoumembránový zásobník bioplynu	136
Obrázek 42: Samostatně stojící kulový zásobník bioplynu	137
Obrázek 43: Samostatně stojící zásobník bioplynu, vak.....	138
Obrázek 44: Způsoby nakládání s fermentačním zbytkem.	140
Obrázek 45: Způsoby využití bioplynu	143
Obrázek 46: Schéma kogenerační jednotky	145
Obrázek 47: Stirlingův motor.....	146
Obrázek 48: Schéma funkce mikroturbíny.....	147
Obrázek 49: Schéma funkce palivového článku	147
Obrázek 50: Schéma trigenerační jednotky	150
Obrázek 51: Následky výbuchu v bioplynové stanici v obci Daugendorf (Německo).....	162
Obrázek 52: Postup analýzy rizik.....	166
Obrázek 53: Strom poruchových stavů pro únik bioplynu	170
Obrázek 54: Strom poruchových stavů pro vytvoření nebezpečné výbušné atmosféry.....	171
Obrázek 55: Strom událostí – rozvinutí nehody mimo zařízení.....	172
Obrázek 56: Strom událostí – rozvinutí nehody uvnitř zařízení	173
Obrázek 57: Schématické znázornění systému CAES	184
Obrázek 58: Potenciální oblasti pro rozvoj CAES systému v Evropě	185

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 : Základní rozdělení biomasy	14
Tabulka 2: Výhřevnost vybraných druhů dřevní biomasy	16
Tabulka 3: Hlavní obchodní formy tuhých biopaliv.	18
Tabulka 4: Výroba surovin pro produkci biopaliv.	21
Tabulka 5: Výroba surovin pro produkci biopaliv s vyšším podílem cukrovky.....	21
Tabulka 6: Potenciál zbytkové biomasy.....	22
Tabulka 7: Celkový energetický potenciál biomasy v ČR.....	23
Tabulka 8: Celková energie z biomasy (rok 2010).	23
Tabulka 9: Hydrolýza drcené slámy.....	31
Tabulka 10: Hydrolýza dalších odpadů.....	32
Tabulka 11: Produkce bioplynu v případě upraveného a neupraveného vstupního materiálu.	34
Tabulka 12: Hodnoty těkavých mastných kyselin u surového biologického odpadu a u upraveného biologického odpadu.....	35
Tabulka 13: Obsah prchavé hořlaviny	42
Tabulka 14: Charakteristické teploty popela.....	43
Tabulka 15: Výhřevnost dřeva a kůry v závislosti na druhu a vlhkosti dřeva	45
Tabulka 16: Elementární složení dřeva	45
Tabulka 17: Hlavní složky plynu ze zplyňování dendromasy	51
Tabulka 18: Podíl biopaliv v jednotlivých státech EU.....	58
Tabulka 19: Klasifikace biopaliv druhé generace	60
Tabulka 20: Příklady odpadů, jež lze zpracovat za účelem výroby biopaliva	60
Tabulka 21: Příklady mezinárodních projektů v průmyslovém měřítku.....	61
Tabulka 22: Produkce olejů různými rostlinami	61
Tabulka 23: Obecné vlastnosti bionafty.....	63
Tabulka 24: Dynamická viskozita různých druhů paliv.....	64
Tabulka 25: Vybrané vlastnosti metylesterů z různých rostlinných olejů v porovnání s motorovou naftou	72
Tabulka 26: Porovnání energetických obsahů stejného množství různých paliv.....	73
Tabulka 27: Hodnoty dynamických viskozit pro pro palivo E85 a bionaftu	74
Tabulka 28: Bilance bioethanolu v ČR v letech 2010 až 2012	74
Tabulka 29: Chemické reakce v průběhu pyrolytického procesu v závislosti na teplotě	78
Tabulka 30: Shrnutí výhod a nevýhod různých typů reaktorů pro rychlou	82
Tabulka 31: Vlastnosti materiálů vhodných pro spalování s biomasou	91
Tabulka 32: Přehled technologií pro pražení biomasy.....	93
Tabulka 33: Potenciální využití pražené biomasy.....	100
Tabulka 34: Chemické složení směsného komunálního odpadu	101
Tabulka 35: Základní prvkové složení vybraných plastů.....	102
Tabulka 36: Vybrané průmyslové aplikace pyrolýzy pneumatik.....	106

Tabulka 37: Fyzikální vlastnosti bio-oleje	109
Tabulka 38: Chemicko-fyzikální vlastnosti pevného zbytku (uvedeno v %)	110
Tabulka 39: Chemicko-fyzikální analýza pyrolýzního plynu při 650 °C	110
Tabulka 40: Chemicko-fyzikální vlastnosti biooleje (uvedeno v %).....	111
Tabulka 41: Chemicko-fyzikální vlastnosti pevného zbytku (uvedeno v %)	111
Tabulka 42: Chemicko-fyzikální vlastnosti pyrolytického plynu (uvedeno v %)	112
Tabulka 43: Chemicko-fyzikální vlastnosti biooleje.....	112
Tabulka 44: Vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti pevného zbytku	113
Tabulka 45: Výhřevnost plynu a výtěžnost jednotlivých produktů	113
Tabulka 46: Vybrané skupiny extracelulárních enzymů a jejich funkce	116
Tabulka 47: Základní kyseliny vznikající při acidogenezi.....	117
Tabulka 48: Produkty acidogenního rozkladu glukózy.....	117
Tabulka 49: Základní reakce probíhající při acetogenezi	118
Tabulka 50: Základní reakce probíhající při metanogenezi	119
Tabulka 51: Požadavky na prostředí v průběhu anaerobní fermentace.....	120
Tabulka 52: Generační doby anaerobních mikroorganismů	120
Tabulka 53: Teoretická produkce bioplynu	121
Tabulka 54: Složení bioplynu	142
Tabulka 55: Základní fyzikální vlastnosti bioplynu a jeho hlavních složek	143
Tabulka 56: Požadavky na kvalitu biometanu pro možnost jeho dodávky do plynárenských sítí v ČR.....	150
Tabulka 57: Počet bioplynových stanic v jednotlivých evropských státech (rok 2012)	153
Tabulka 58: Základní charakteristika metanu	156
Tabulka 59: Srovnání toxicity sirovodíku a kyanovodíku	157
Tabulka 60: Obsah sirovodíku ve vstupním materiálu pro anaerobní fermentaci	157
Tabulka 61: Základní fyzikální a chemické vlastnosti sirovodíku.....	158
Tabulka 62: Případy havárií spojené s únikem bioplynu	160
Tabulka 63: Případy havárií spojené s požárem na bioplynové stanici	160
Tabulka 64: Případy havárií spojené s explozí na bioplynové stanici	161
Tabulka 65: Základní charakteristika surovin pro anaerobní fermentaci v zařízení na výrobu bioplynu.....	163
Tabulka 66: Obsah fosforu a dusíku v materiálu v nádrži zbytků po anaerobní fermentaci..	164
Tabulka 67: Obsah některých organických sloučenin ve zbytku po anaerobní fermentaci ..	164
Tabulka 68: Základní vodící slova metody HAZOP a jejich význam	168
Tabulka 69: Základní vodící slova metody Human HAZOP a jejich všeobecný význam.....	169
Tabulka 70: Stupně nebezpečnosti podle F&E INDEXU	177
Tabulka 71: Výhody a nevýhody jednotlivých typů elektrických akumulátorů	181
Tabulka 72: Vybrané parametry přečerpávací elektrárny Dlouhé stráně.....	183

Předmluva

Tato skripta jsou základní studijní literaturou pro předmět Technika bioenergetických transformací, který je vyučován na Agronomické fakultě Mendelovy univerzity v Brně. Cílem výuky tohoto předmětu je seznámit posluchače s možnostmi využití biomasy pro energetické účely. Skriptum popisuje nejen tradiční způsoby energetického využívání biomasy jako je například spalování biomasy, ale představuje i méně obvyklé technologie jako je například pyrolýza či hydrotermické zpracování materiálů. Zabývá se také otázkami zdrojů biomasy pro dané technologie, bezpečností nebo také otázkou akumulace energie, která je klíčová pro některé alternativní způsoby výroby energie. Při tvorbě skript byl kladen důraz na nové poznatky z provozu a výzkumu. Poznatky byly čerpány z českých i zahraničních výzkumných organizací. Studentům je tak v podobě skript nabídnut ucelený náhled na danou problematiku i s jejími moderními trendy. Zpracování biologicky rozložitelných materiálů pocházejících ze zemědělství, lesnictví nebo odpadového hospodářství za účelem dalšího energetického využití je do budoucna velmi perspektivní a podporované i Evropskou unií. Studenti tak mohou na odpovědných pozicích zemědělských a potravinářských podniků, podniků zabývajících se nakládáním a zpracováním odpadů i v dalších odvětvích aplikovat nabyté informace při rozhodování o výběru vhodné technologie na zpracování příslušného druhu biologicky rozložitelného materiálu za účelem energetického využití .

Autoři srdečně děkují Silvii Klapalové za korekturu textu a věcné připomínky.

Za autory Ing. Petr Trávníček, Ph.D.

V Brně dne 30. 9. 2014

1. ÚVOD DO PROBLEMATIKY – MOŽNOSTI ENERGETICKÉHO VYUŽITÍ BIOMASY

Biomasa představuje přibližně 80% podíl z celkově využitelného potenciálu obnovitelných zdrojů v České republice, jejichž význam již několik let pozvolna narůstá. Využití obnovitelných zdrojů energie (dále jen „OZE“) pro výrobu elektřiny vzrostlo z 2,6 TWh v roce 2004 na současných 8,1 TWh (2012) a tvoří tak na hrubé domácí spotřebě elektřiny již 11,43 %. Pojem biomasa je sjednocujícím pojmem pro veškerou hmotu organického původu, která má širokou škálu vlastností. Zahrnuje dendromasu (dřevní biomasu), fytomasu (rostlinnou biomasu) a biomasu živočišného původu. Zdrojem biomasy jsou rovněž biologicky rozložitelné odpady (dále jen „BRO“), a to čisté nebo vytríděné z ostatních složek (například zemědělská keжда nebo vytríděný biologicky rozložitelný průmyslový a komunální odpad). Využívání biomasy představuje významný zdroj jak na národní, tak zejména na regionální úrovni. Vedle energetického přínosu biomasy pro diverzifikaci a změnu palivového mixu české energetiky lze spatřovat přínos využívání biomasy především v rozvoji lokální ekonomiky, v pozitivním vlivu na zaměstnanost, významu pro lokální energetickou nezávislost a v neposlední řadě zejména z hlediska environmentálního.

Biomasa má poměrně široké spektrum podob co do druhů biopaliv a možností jejich využití. Hlavními oblastmi energetického využití biomasy je využití pevné biomasy pro přímé spalování na výrobu tepla a elektrické energie, výrobu bioplynu a kapalných biopaliv. V oblasti plánování je výstavba jednotek na pyrolýzní zpracování biomasy. Vedle toho ale hraje význam i neenergetické a materiálové využití biomasy. V následujících odstavcích je uveden hrubý přehled rozmanitého využití biomasy při různých aplikacích.

Využití biomasy v bioplynových stanicích

Přibližně jedna pětina energie z obnovitelných zdrojů je vyrobena v bioplynových stanicích (BPS). BPS tak představují důležitý zdroj decentralizované výroby energie pracující s technologií vysoce účinné společné výroby elektrické a tepelné energie, tzv. kogenerace. Tyto zdroje by měly být nasazovány tam, kde je k dispozici vhodný vstupní materiál pro tvorbu plynu a současně je poptávka po teple a elektrické energii. V roce 2014 bylo v České republice v provozu 500 bioplynových stanic o celkovém instalovaném výkonu 392,35 MW a s výrobou elektřiny 2243 GWh. Z toho přibližně 65 % tvoří tzv. zemědělské bioplynové stanice (zpracovávající cíleně pěstované energetické plodiny a vedlejší zemědělské produkty), 1,5 % pak BPS komunální (zpracovávající biologicky rozložitelné odpady pocházející

z odpadu komunálního). Zbylou část tvoří bioplynové stanice na čistírnách odpadních vod a odplynění skládek komunálního odpadu.

Využití biomasy pro výrobu kapalných biopaliv

V souladu s evropskou směrnicí 2009/28/ES o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů se ČR zavázala postupně dosáhnout 10% podílu obnovitelné energie v dopravě. Zabezpečení tohoto cíle předpokládá důležitou roli zemědělského sektoru, hlavně vytvořením dostatečné plochy zemědělské půdy pro efektivní výrobu biomasy za tímto účelem. V současné době se pro splnění tohoto cíle uvažuje o výměře přibližně 380 tis. ha pro zajištění plodin na výrobu biopaliv, což činí necelých 9 % zemědělské půdy ČR. Surovinami pro výrobu tradičních biopaliv jsou obecně plodiny bohaté na oleje v případě výroby bionafty nebo na škrob a cukry v případě výroby bioetanolu. V podmínkách ČR jde zejména o řepku olejnou, cukrovou řepu a obiloviny. V obou případech se jedná o kapalná biopaliva, která je možné přimíchávat do konvenčních paliv.

Využití pro výrobu tvarovaných paliv

Biomasa pro vytápění je využívána zejména ve formě palivového dřeva, stále častěji ale také ve formě slisovaných malých částí dřeva nebo rostlin – pelet nebo briket. Podrobněji budou tyto paliva probrány v dalších kapitolách.

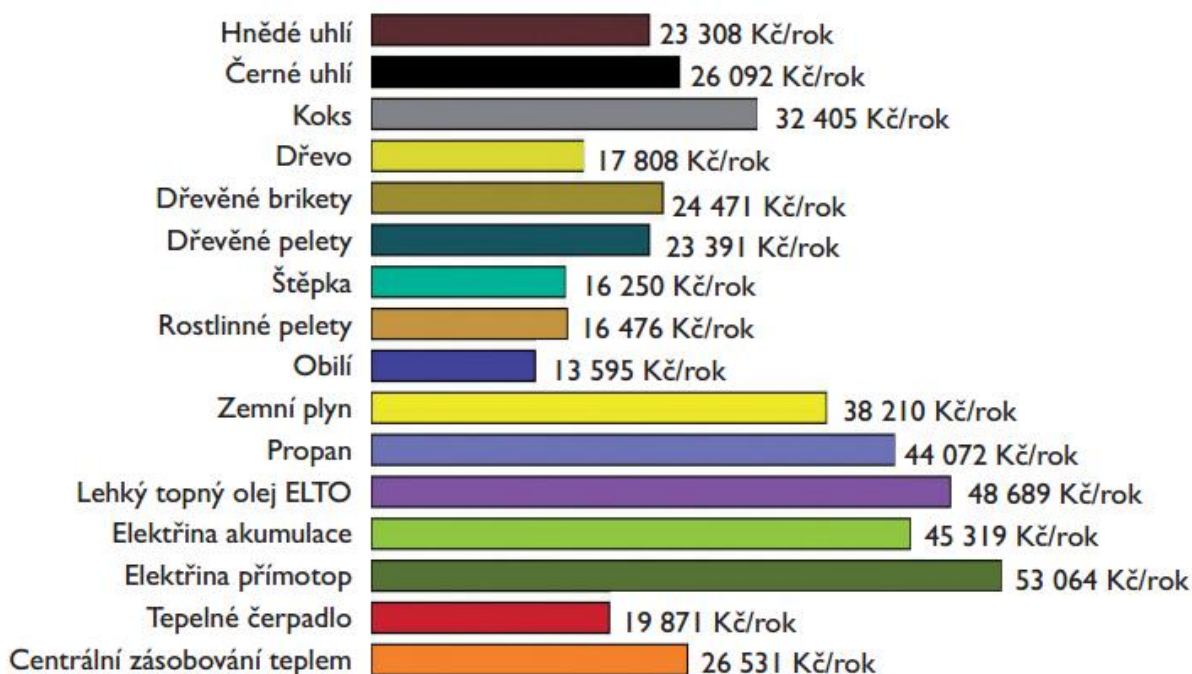
Energetické využití biomasy v obcích

Obce většinou disponují zdroji, jež by měly pokrýt alespoň jejich vlastní potřeby. S využitím moderních technologií, materiálů a znalostí je to velmi dobře možné. Využití OZE a s tím spojená energetická soběstačnost přináší kromě morálních a environmentálních výhod jako snížení znečištění ovzduší nebo emisí CO₂ i bezprostřední ekonomické zisky. Peníze za teplo a elektřinu zůstávají v regionu, elektřinu lze prodávat i za jeho hranice, ale zejména je zajištěna i budoucí spolehlivost a bezpečnost dodávek energií. Soběstačnost řeší také otázky sociální, neboť zaměstná místní občany nebo podporuje zemědělce při pěstování energetických plodin. Významným impulsem pro obce je otázka zajištění čistých energetických zdrojů zejména pro vytápění. Od 50. let 20. století bylo dříve používané dřevo hojně nahrazováno teplem z fosilních zdrojů. V domácnostech se více topilo uhlím, později elektřinou, přičemž tento nepříznivý vývoj vrcholil v polovině 90. let 20. století. S využitím fosilních zdrojů souvisí řada negativ, zejména závislost na neobnovitelných zdrojích a

environmentální zátěž. Nejjednodušší formou využití biomasy v obcích je spalovací proces. Biomasa se tak za posledních deset let stala základním zdrojem tepla v řadě měst a obcí. Vedle toho je z hlediska efektivního využití biomasy v obcích možné materiálové využití vyříděného biologicky rozložitelného komunálního odpadu v kompostárnách nebo jako suroviny pro bioplynové stanice.

Možnosti energetického využití biomasy v domácnostech

Jednou z prioritních oblastí energetického využití biomasy je její uplatnění jako zdroj pro výrobu tepla v domácnostech. Obnovitelné zdroje se nyní podílejí na výrobě tepla v domácnostech zhruba 17 %, z čehož většinu tvoří biomasa ve formě kusového palivového dříví, dřevěných pelet a briket. Obecně podíl výroby palivového dříví na celkové lesní těžbě narůstá již od poloviny 90. let (5 % v roce 1995) až na současných 12 % (2011). Pro užití biomasy v domácnostech je nejperspektivnější formou palivové dříví a pelety, případně brikety určené pro vytápění a přípravu teplé užitkové vody (TUV). Využití těchto paliv v domácnostech je také levnější než vytápění ostatními druhy paliva (fosilními, či elektřinou). Srovnání nákladů na vytápění domu s roční spotřebou 65 GJ je uvedeno na obrázku 1.



Obrázek 1: Přehled nákladů na vytápění domácností v roce 2013 u různých druhů paliv (TZB - info)

2. ZDROJE BIOMASY

Biomasa je jakýkoli organický materiál rostlinného nebo živočišného původu získaný ze zemědělské a lesnické výroby a z vedlejších produktů, jako například z průmyslových a městských odpadů, který je využíván jako surovina pro výrobu energie a různých materiálů.

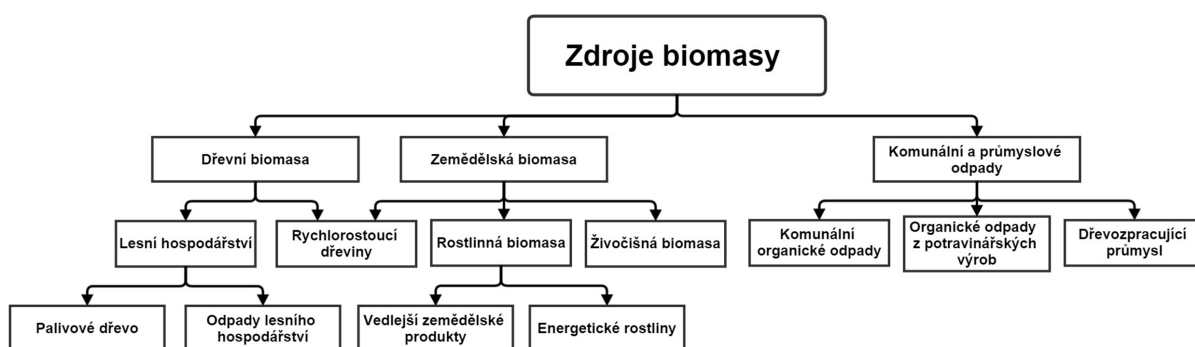
Biomasa v podobě rostlin je chemicky zakonzervovaná sluneční energie. Je to současně jeden z nejuniverzálnějších a nejrozšířenějších zdrojů energie na Zemi. Mimo to, že poskytuje výživu, používá se jako stavební materiál, vyrábí se z ní papír, léky nebo chemikálie, je také výborným palivem. Biomasa se jako palivový zdroj využívá od objevení ohně. Výhodou je, že nabízí nejen velkou různorodost vstupních surovin, ale i univerzální využití v energetice. Je jí možné využít nejen na výrobu tepla, ale i na výrobu elektrické energie v moderních spalovacích zařízeních. Kapalné a plynné formy biomasy (etanol, metanol, dřevoplyn, bioplyn) je také možné použít na pohon motorových vozidel.

Biomasa – základní údaje

Celková hmota biomasy na Zemi (vlhké)	2000 miliard tun
Hmotnost rostlin na souši	1800 miliard tun
Hmotnost lesů na Zemi	1600 miliard tun
Hmotnost biomasy na jednoho obyvatele Země	400 tun
Energie uskladněná v biomase na souši	25000 EJ
Čistý roční přírůstek hmotnosti biomasy na souši	400 miliard tun
Roční přírůstek energie uskladněné v biomase na souši	3000 EJ za rok (95 TW)
Celková spotřeba všech forem energie na Zemi za rok	400 EJ za rok (12 TW)
Spotřeba energie z biomasy	55 EJ za rok (1,7 TW)

Využití biomasy pro energetické účely je v ČR tradičním a v posledních 20 letech rozvíjejícím se oborem hospodářské činnosti. Přestože vyrobený objem energie z biomasy nemůže výrazně konkurovat jiným primárním zdrojům energie, zaujímá stále významnější komplementární postavení v energetickém mixu České republiky. Při trvale udržitelném nastavení využití biomasy pro výrobu energie lze dosáhnout řady doprovodných ekologických (v lokálním i globálním kontextu), krajinářských či regionálně-rozvojových přínosů pro ČR. Vedle diversifikace zemědělského hospodaření lze významně přispět k rozvoji biodiverzity české krajiny a rovněž sladit pěstování biomasy s půdoochrannými a protipovodňovými opatřeními. Vhodnou formou podpory rozvoje vybraných technologií využití biomasy lze

dosáhnout i příznivého dopadu na rozvoj zaměstnanosti na českém venkově a zároveň snížit strategickou závislost (včetně výdajů) na dovážených primárních zdrojích. Na základě odborné literatury a expertních odhadů je možno současný podíl biomasy na světové úrovni dodávek primárních zdrojů energie (PEZ) zvýšit do roku 2050 dvakrát až šestkrát. Předpokladem je vytvoření udržitelného rámce pro regionální využívání zemědělské půdy a lesního potenciálu, a zamezení potenciálního konfliktu mezi potřebným růstem potravinové výroby pro zajištění rostoucí populace na planetě a energetickým využíváním půdy, omezenými zdroji vody a ochranou biodiverzity. Zdroje biomasy je možné znázornit podle schématu uvedeném na obrázku 2.



Obrázek 2 : Zdroje vzniku biomasy

Základní rozdělení biomasy je uvedeno v tabulce 1.

Tabulka 1 : Základní rozdělení biomasy

Zdroje biomasy	Dřevní biomasa - lesní a plantážové dřevo, dřevozpracující průmysl - vedlejší produkty a zbytky, použité dřevo, směsi a příměsi
	Bylinná biomasa - zemědělské a záhradní byliny, vedlejší produkty ze zpracování bylinné biomasy, směsi a příměsi
	Ovocná biomasa - sadové a záhradní plody, vedlejší produkty a zbytky pocházející ze zpracování ovoce, směsi a příměsi
	Příměsi a směsi biomasy - z různých typů biomasy

Dřevní biomasa

Mezi dřevní biomasu lze řadit:

- lesní a plantážní drevo (celé stromy, kulatina, zbytky po těžbě dřeva, polena, kůra z lesních prací, dřevní biomasa z údržby krajiny),
- dřevozpracující průmysl, vedlejší produkty a zbytky (chemicky neošetřené dřevěné zbytky, chemicky ošetřené dřevěné zbytky, vláknité odpady rostlinného původu z celulózového a papírového průmyslu),
- použité drevo (chemicky neošetřené drevo, chemicky ošetřené drevo).

Dřevo je obnovitelná surovina produkovaná v lese. Les je přitom považovaný za krátkodobě regenerativní systém. Jeho obnova je porovnatelná s délkou lidského života. Obecně se považuje, že využívání dřeva vede ke snížení skleníkového plynu CO₂ do ovzduší. Je to látkově a termicky využitelný, biologicky rozložitelný materiál. Po biologické degradaci je následně začleněn do přírodního řetězce. Při jeho zpracování je vyloučený vznik nezpracovatelného odpadu. To potvrzuje i v současné době větší oblíbenost dřevní biomasy.

Tento sekundární produkt bývá propagovaný v následujících formách:

- štěpka,
- piliny,
- sekané dýhy,
- zbytková kulatina,
- odřezky.

Tento materiál je často také využíván pro výrobu aglomerátů, ale i jako nosič energie. Při současném nárůstu cen fosilních paliv, pramenícím z omezenosti jejich zdrojů a ekologické zátěži se jeví jako velmi perspektivní výrobek.

Dřevní biomasa je nejčastěji používaná jako základní vstupní materiál pro výrobu aglomerovaných velkoplošných materiálů – dřevotřískových desek, MDF desek, HDF desek či OSB desek. V posledním období vzrůstá její popularita při použití jako nosiče energie. Při současném nárůstu cen fosilních paliv a jejich vysoké ekologické zátěži, se výhody dřevěné biomasy projeví jednoznačně. Další využití tohoto produktu je například při výrobě dřevěného uhlí, ale i některých průmyslově využívaných chemikálií.

V tabulce 2 jsou uvedeny hodnoty výhřevností některých druhů dřevní biomasy.

Tabulka 2: Výhřevnost vybraných druhů dřevní biomasy

Dřevní biomasa	Výhřevnost [kJ·kg⁻¹]	Prostorový přepočítací koeficient
Dřevní štěpka	10 509	0,4
Piliny	10 511	0,3
Průmyslové odřezky vznikající při výrobě lepených dřevěných desek	16 000	0,71
Průmyslové odřezky vznikající při zpracování kulatiny.	10 500	0,55
Zbytková kulatina	10 520	0,77

Fytomasa - bylinná biomasa

Jedná se o biomasu z rostlin, které nejsou dřevnaté a které po konci vegetačního období odumírají. Jedná se o:

- zemědělské a zahradní byliny (obilniny, trávy, olejniny na semeno, kořeniny, luštěniny, květiny, bylinná biomasa z údržby krajiny),
- vedlejší produkty a zbytky (chemicky neošetřené zbytky, chemicky ošetřené zbytky),
- směsi a příměsi.

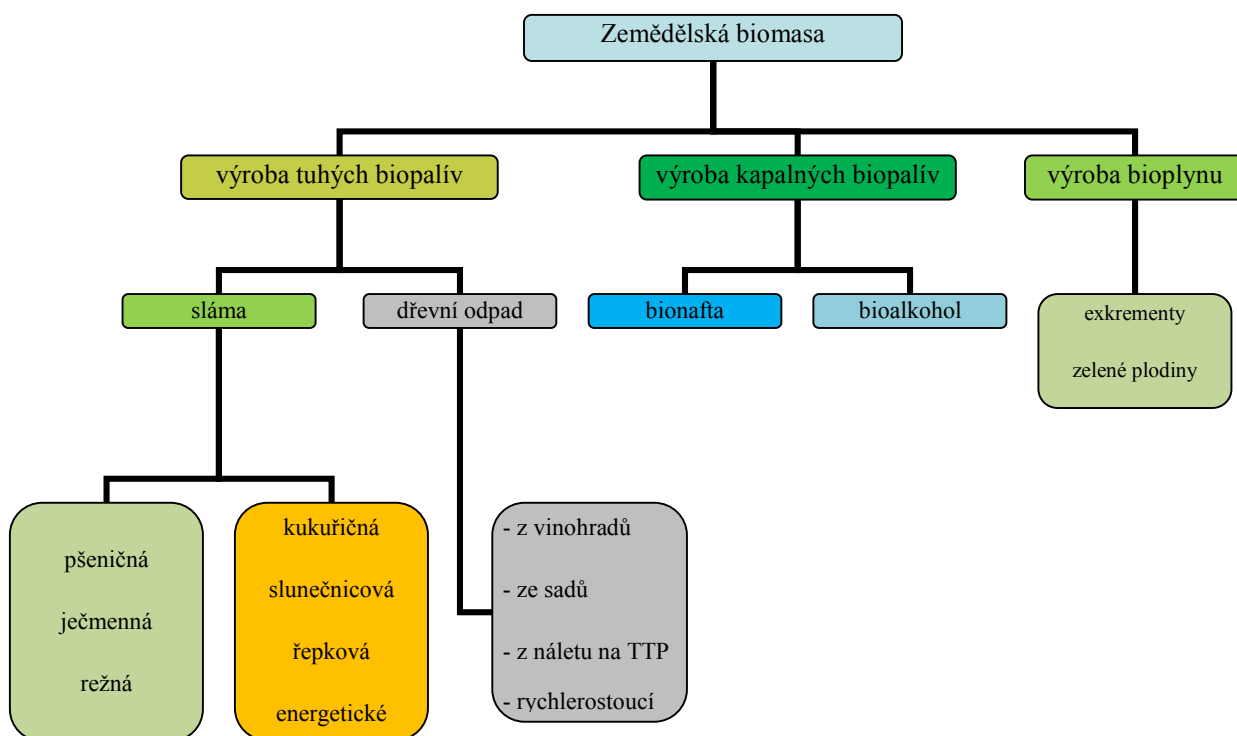
Ze zemědělské biomasy se jeví jako nejperspektivnější sláma (obilná, řepková, slunečnicová, kukuřičná). Má vysokou výhřevnost, cca 15 MJ·kg⁻¹, nízké výrobní náklady na jednu tunu a strojně-technologická linka na přípravu slámy jako paliva ve formě balíků se běžně používá. Zájemci musí investovat do spalovacího zařízení na spalování slámy s příslušenstvím (zařízení na přípravu a dopravu slámy do kotle, potrubní připojení, rozvody tepla, regulační prvky).

Ovocná biomasa

Tento druh biomasy reprezentují části rostlin obsahující semena. Patří sem například:

- sadové a zahradnické plody (boule, jádroviny, ořechy),
- vedlejší produkty a zbytky pocházející ze zpracování ovoce (chemicky neošetřené ovocné zbytky, chemicky ošetřené ovocné zbytky),
- směsi a příměsi.

Rozdělení zemědělské biomasy kvůli lepší přehlednosti můžeme znázornit schématicky, obrázek 3.



Obrázek 3: Rozdělení zemědělské biomasy

Směsi a příměsi

Směsi jsou záměrně smíchaná biopaliva a příměsi jsou neumýšlně smíchaná biopaliva. Typy směsí a příměsí jsou definované v příslušných technických normách.

2.1 Formy tuhých biopaliv

Tuhé biopalivo se vyskytuje v různých velikostech a tvarech. Velikost a tvar ovlivňuje manipulaci s palivem a jeho vlastnosti hoření. Tuhá biopaliva se mohou dodávat například v následujících formách:

- brikety, pelety, palivový jemný prach, piliny, dřevěná štěpka, rozdrčené dřevěné palivo, polena, celé dřevo, malé a velké balíky slámy, kulaté balíky slámy, kůra, řezanka ze slámy, zrno nebo semeno, slupky, ovocné zbytky, vláknité výlisky atd.

Pod pojmem biopaliva se však ukrývá velký počet zdrojů energie organického původu od dřeva až po bylinnou biomasu. Biopaliva jsou v podstatě všechny tuhé, kapalné a plynné látky vyrobené přímo z rostlin anebo nepřímo z průmyslových, zemědělských nebo domácích odpadů. Rostliny kromě toho, že mohou být získány přímo z přírody, mohou také být získávány cíleným pěstováním pro energetické účely.

V tabulce 1 jsou uvedeny hlavní skupiny tuhých biopaliv rozdělené podle původu a zdrojů. V tabulce 3 jsou potom uvedeny formy paliva pocházející z biomasy, se kterými se obchoduje.

Tabulka 3: Hlavní obchodní formy tuhých biopaliv.

Název paliva	Typická velikost částic	Běžná metoda přípravy
Brikety	$\varnothing > 25 \text{ mm}$	Mechanickým stlačením
Pelety	$\varnothing < 25 \text{ mm}$	Mechanickým stlačením
Palivový jemný prach	$< 1 \text{ mm}$	Mletím
Piliny	1 až 5 mm	Řezáním ostrými nástroji
Dřevěná štěpka	5 až 100 mm	Řezáním ostrými nástroji
Rozdrcené dřevěné palivo	různé	Řezáním ostrými nástroji
Polena	100 až 1 000 mm	Řezáním ostrými nástroji
Celé dřevo	$> 500 \text{ mm}$	Řezáním ostrými nástroji
Malé balíky slámy	$0,1 \text{ m}^3$	Stlačením a svázáním do obdélníkového průřezu
Velké balíky slámy	$3,7 \text{ m}^3$	Stlačením a svázáním do obdélníkového průřezu
Válcové balíky slámy	$2,1 \text{ m}^3$	Stlačením a svázáním do kruhového průřezu
Kůra	různé	Odkorněním zbytků stromů, rozřezaná nebo nerozřezaná
Řezanka ze slámy	10 až 200 mm	Rozřezáním během sběru
Zrno anebo semeno	různé	Bez přípravy nebo sušením
Slupky a ovocné jádra	5 až 15 mm	Bez přípravy
Vláknité výlisky	různé	Přípravou z vláknitého odpadu odvodněním

2.2 Formy dřevěných paliv

Dřevo je pro člověka jedním z nejdůležitějších palivových zdrojů. Dřevo jako palivo může mít různou podobu – může se využívat jako kusové, jako dřevní odpad (např. ve formě štěpek anebo pelet) anebo se může pěstovat jako energetická rostlina (například vrba atd.). Při jeho

využívání je podstatné, že se dá energeticky zhodnocovat trvale udržitelným způsobem. Les je možné takovýmto způsobem využívat bez toho, aby se ohrozila existence přírodních ekosystémů. Souvisí to s tím, že při těžbě a zpracování dřeva na jiné než energetické účely vzniká velké množství odpadu, které často zůstává nevyužité. Dřevěná štěpka, resp. piliny, ze kterých se vyrábějí pelety, jsou cenným palivem právě tak jako odpady z dřevozpracujícího průmyslu.

Velkou výhodou dřeva je, že při dobrém uložení si uchovává svůj energetický obsah – dokonce jej v prvních dvou až třech letech (v procesu schnutí) relativně zvyšuje. To je důležitý fakt, protože vlhkost ve dřevě se uvolňuje až ve spalovacím zařízení, a to na úkor výhřevnosti. Současně při spalování vlhkého dřeva klesá i teplota spalování, což vede k nedostatečnému zoxidování všech spalitelných složek, zvyšuje kouřivost, zanášení spalinových cest a snižuje se také životnost kotle. Při správném spalování a při správné vlhkosti hoří dřevo téměř bez kouře, lehce se zapaluje, při manipulaci nešpiní a tvoří se málo popele (asi 1 % původní hmotnosti). Dřevěný popel se těžko spéká a hodí se i jako přírodní hnojivo.

Nejdéle hoří tvrdá dřeva, nejrychleji potom lehká listnatá (např. bříza) a jehličnatá dřeva. Výborně však hoří každé dřevo, které má nízký obsah vlhkosti, tj. 15 až 20 %. Všeobecně se požaduje délka sušení 18 až 24 měsíců.

Palivové dřevo

Palivové dřevo vzniká v lesnické výrobě při manipulaci se dřevem, s částmi kmenů, větví, které nevyhovují kvalitativním požadavkům na dřevní sortiment vyšší jakosti. Palivové dřevo je obvykle určené pro vytápění rodinných domů a je třeba jej převážně ručně zpracovat.

Brikety

Brikety jsou válcovité, obdélníkové, resp. n-úhelníková tělesa s průměrem 4 až 10 cm a délkou asi 15 až 25 cm vyrobené z odpadní biomasy drcením, sušením a lisováním za tepla bez jakýchkoli chemických přísad. Brikety větších průměrů mají ve středu díru pro lepší přístup vzduchu a tím i dokonalejší hoření. Brikety mají relativně vysokou výhřevnost (16 až 19 MJ.kg⁻¹), dále nízkou popelnatost (0,5 až 4 %), téměř neomezenou skladovatelnost, bezprašnost a jednoduchou manipulaci.

Štěpka

Štěpky jsou 2 až 4 cm dlouhé kousky dřeva, které se vyrábějí štěpkováním z dřevěných odpadů, např. kmenů o malém průměru, kůry nebo větví. Její výhodou je, že rychle schne a že umožňuje i automatický provoz kotlů při použití zásobníku a dopravníku paliva.

Pelety

Pelety jsou relativně novou formou dřevěného paliva, které umožnilo spalovacím zařízením spalujícím biomasi jejich částečný nebo zcela automatický provoz. Peleta je granulě kruhového průřezu s průměrem nejčastěji okolo 6 až 8 mm a délkou 5 až 30 mm.

Pelety se vyrábějí výhradně z odpadního materiálu (piliny nebo hobliny), bez jakýchkoli chemických přísad. Jejich velkou výhodou je nízký obsah vlhkosti – asi 8 až 12 %. Relativně vysoká hustota materiálu ($\text{min. } 650 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) znamená i vysokou výhřevnost ($17 \text{ až } 20 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$). Těmito parametry se pelety vyrovnají hnědému uhlí. Jejich předností je nízký obsah popela – přibližně 1 až 2 %.

V poloautomatických kotlech se zásobníky na pelety konstruují tak, aby objem vsypaného paliva vystačil až na 1 týden. Po této době je třeba vybrat popel a doplnit palivo. Delší cyklus příkladání umožňují zásobníková sila. V případě vybudování sila se uživatel nemusí starat o palivo téměř celý rok.

2.3 Potenciál produkce biomasy v České republice

Disponibilní zemědělský půdní fond pro výrobu potravin a pro nepotravinářské účely

Z celkové zemědělské půdy v ČR 3 480 tis. ha je při zajištění 100 % potravinové soběstačnosti k dispozici podle Akčního plánu pro biomasu v ČR pro jiné využití včetně energetického, celkem 1160 tisíc ha až 1508 tisíc ha. Tato plocha obsahuje ornou půdu a rovněž trvalé travní porosty (TTP).

Potenciál cíleně pěstované biomasy pro výrobu biopaliv v dopravě

V souladu s evropskou směrnicí se předpokládá podíl kapalných biopaliv ve výši 10 % na celkové spotřebě pohonných hmot (diesel, benzín). Tomu odpovídá energetický obsah ve výši 26 PJ. Jako hlavní plodiny pro výrobu biopaliv lze označit cukrovou řepu, obiloviny a řepku olejku. Každá z těchto plodin má různý výnos a různou energetickou výtěžnost biopaliv z hektaru. Kombinací více plodin je také zajištěna určitá strategická flexibilita využití přebytečné produkce obilovin nebo řepky. Z těchto důvodů Akční plán pro biomasu v ČR

navrhuje „palivový mix“, který je uveden v tabulce 4. Tato tabulka ilustruje kombinaci plodin, výtěžnosti biopaliv z hektaru a energetické hodnoty jednotlivých plodin. V tomto „základním“ scénáři je potřebná plocha půdy pro pokrytí 10% spotřeby biopaliv ve výši 380 tis.ha. Energetická hodnota biomasy v základním scénáři pěstované pro účely výroby biopaliv představuje celkovou hodnotu ve výši 26,2 PJ. Za předpokladu, že ve střednědobém horizontu stát výrazně podpoří využití lihu na trhu kapalných biopaliv, uvádí APB alternativní scénář s menší náročností půdního potenciálu (319 tis. ha). V tomto scénáři se výrazně uplatňuje vysoký podíl cukrovky pro výrobu lihu za současného snížení podílu řepky, viz. tabulka 5.

Tabulka 4: Výroba surovin pro produkci biopaliv.

Plodina	Druh paliva	Alokovaná plocha půdy	Spotřeba plodiny na výrobu biopaliva	Výtěžnost biopaliv z 1 ha	Obsah energie		Celková energetická hodnota
					GJ·m ⁻³	GJ·ha ⁻¹	
		v tis. ha	Mg·m ⁻³	m ³ ·ha ⁻¹			PJ
Cukrovka	etanol	80	9,32	5,85	21	122,85	9,8
Kukuřice/pšenice	etanol	30	2,13/2,57	3,43/2,04	21	72/42,8	1,7
Řepka	FAME	240	2,3	1,30	33	43	10,3
TTP	biometan	20	0,01	2700	0,0212	57,24	1,4
Kukuřičná siláž	biometan	10	0,006	8100	0,0212	172	1,7
BRO (tis.t)	biometan	-	-	100	0,0212	-	0,1
Použité kuchyňské oleje a tuky (tis.t)	FAME	-	-	32	37 GJ/t	-	1,18
Celkem		380					26,2

Tabulka 5: Výroba surovin pro produkci biopaliv s vyšším podílem cukrovky.

Plodina	Druh paliva	Alokovaná plocha půdy	Spotřeba plodiny na výrobu biopaliva	Výtěžnost biopaliva z 1 ha	Obsah energie		Celková energetická hodnota
					GJ/m ³	GJ/ha	
		tis. ha	t/m ³	m ³ /ha			PJ
Cukrovka	etanol	130	9,32	6,06	21,2	128,5	16,5
Pšenice	etanol	24	2,6	2,03	21,2	43,0	1
Řepka	FAME	135	2,4	1,26	32	40,3	5,4
TTP	biometan	20	0,006	2700	0,0212	57,24	1,4
Kukuřičná siláž	biometan	10	0,006	8100	0,0212	172	1,7
BRO (tis.t)	biometan	-	0,01	100	0,0212	-	0,3
Celkem		319					26,3

Potenciál zbytkové biomasy pro přímé spalování a výrobu bioplynu

Velmi důležitou součástí stanovení potenciálu biomasy ze zemědělské půdy jsou také vedlejší produkty zemědělské prvovýroby: sláma obilovin a řepky, exkrementy hospodářských zvířat, vedlejší produkty z výroby biopaliv a vedlejší produkty z čištění obilí.

Při stanovení využitelného potenciálu slámy obilovin a řepky bylo použito studie zpracované Výzkumným ústavem krajiny a okrasného zahradnictví (dále VÚKOZ) (2010). Technický potenciál této studie byl přepočten na nižší využitelný potenciál.

Výrazné snížení technického potenciálu na jeho využitelnou úroveň je z řady důvodů: Negativní vlivy mohou mít charakter půdoochranný (např. povinnost ponechání slámy na poli), environmentálně-klimatický (příliš vlhké počasí znemožní sklizeň slámy, neúroda) nebo logistický (nedostatek skladovacích kapacit nebo znehodnocení paliva vlivem špatného uskladnění). U řepkové slámy je navíc nutné vzít v úvahu, že se semeno sklízí i v době, kdy ještě není zbytek rostliny zcela suchý a není jej možné slisovat do balíků.

Pro stanovení využitelného potenciálu slámy obilovin a řepkové slámy byly zvoleny podle studie VÚKOZ koeficienty 0,65 respektive 0,45 (tabulka 6). Tyto koeficienty zohledňují potřebu ponechání určitého podílu slámy pro zachování obsahu organické složky v půdě. V současnosti představuje nízké využití slámy z řepky určitou energetickou rezervu pro budoucí využití.

Tabulka 6: Potenciál zbytkové biomasy

	Technický potenciál slámy obilovin a řepky [PJ]	Koeficienty pro stanovení využitelného potenciálu	Využitelný potenciál [PJ]
Zbytková obilná sláma	69,7	0,65	45,3
Zbytková sláma řepky	9,8	0,45	4,4
Produkty z čištění a zpracování obilovin	3,0	1,0	3,0
Výpalky, pokrutiny	14,0	1,0	14,0
Exkrementy hospodářských zvířat	4,0	1,0	4,0
Celkem	100,5		70,7

Celkový potenciál biomasy v ČR

Souhrnný kvalifikovaně odhadnutý a vypočtený potenciál zemědělské a lesní biomasy pro výrobu energie v ČR leží v rozpětí 160,2 – 217,2 PJ/rok se střední hodnotou 189,7 PJ/rok (viz

tabulka 7). Hlavní podíl tohoto potenciálu leží v oblasti zemědělské biomasy (85 %) s komplementárním podílem lesní dendromasy (15 %). Energetický potenciál biologicky rozložitelného komunálního odpadu (BRKO) byl stanoven na 25 PJ/rok. V porovnání s aktuálně využívaným potenciálem biomasy ve výši zhruba 94 PJ/rok, znamená zjištěný celkový energetický potenciál biomasy prakticky dvojnásobek současného stavu.

Z důvodů produkčních, technologických a klimatických je uvedený energetický potenciál zemědělské biomasy stanoven v rozmezí, které reflektuje zmíněné nejistoty. Přesto naznačený rozptyl potenciálu umožňuje rámcově definovat postavení biomasy jako významné energetické suroviny se střednědobě mírně vrůstajícím rozvojovým potenciálem do roku 2020.

Tabulka 7: Celkový energetický potenciál biomasy v ČR

Druh biomasy	Hodnota potenciálu [PJ]	Střední hodnota [PJ]	%
Zemědělská biomasa	133,9-186,8	161,4	75,1
Lesní dendromasa	26,3-30,4	28,3	13,2
BRKO	25,0	2,05	11,7
Celkem	185,2-242,2	214,7	100

V tabulce 8 je uvedený přehled celkové energie z jednotlivých druhů biomasy v roce 2010.

Tabulka 8: Celková energie z biomasy (rok 2010).

	Energie v palivu užitém na výrobu tepla	Energie v palivu užitém na výrobu elektřiny	Energie celkem
	[PJ]		
Biomasa (mimo domácnosti)	21,0	13,4	34,4
Biomasa (domácnosti)	48,5	0	48,5
Bioplyn	2,8	4,6	7,4
Biologicky rozl. část TKO	0,6	2,1	2,7
Biologicky rozl. část PRO a ATP	1,0	0	1,0
Kapalná biopaliva	0	0	0
Celkem	73,9	20,1	94

3. TECHNIKA V TECHNOLOGIÍCH PRODUKCE TUHÝCH BIOPALIV

Technologie pro zpracování biopaliv do forem přijatelných pro spalování se rozdělují podle základních hledisek:

- Podle původu, druhu a struktury paliva,
 - sláma a stébelniny
 - dřevo
- Podle obsahu vody na počátku zpracování a na počátku spalování,
- Podle systému dopravy paliva a výkonnosti určeného kotle.

Z uvedeného vyplývá velká variabilita metod sklizně a zpracování pevných biopaliv.

3.1 Zpracování zemědělských produktů

Výroba paliv ze slámy

Energetické využívání slámy není v České republice žádnou novinkou. Některá zařízení, která využívají slámu jako palivo pro výrobu tepla, případně elektrické energie, fungují již déle než 20 let. Při energetickém využívání slámy jsou nejčastěji používány velké hranolové balíky. Využívání balíků vyžaduje v místě spotřeby rozdružovací zařízení nebo možnost doutňákového spalování celých balíků. V kotlích s vhodně řešeným vkládacím zařízením lze spalovat i řezanku. Nevýhodou tohoto řešení jsou ale zpravidla zvýšené nároky na obsluhu zařízení.

Pro energetické účely se mohou využívat slámy následujících plodin:

- sláma řepky olejky
- sláma pšenice obecné
- sláma ječmene setého

Technologie sklizně

Pro sklizeň slámy určené k energetickým a průmyslovým účelům v suchém stavu je nejčastěji užívána alternativa s využitím balíkovacích lisů na hranolové, případně válcové balíky. V první fázi sklizně jsou z porostu odděleny vrchní části rostlin, ze kterých jsou vyseparována semena. První fáze sklizně je v podmínkách ČR realizována sklízecí mlátičkou. Lis sbírá

slámu ze řádku. Sběru může předcházet obracení a shrnování více řádků na jeden za účelem snížení obsahu vody a zvýšení efektivity sklizně. Lisované balíky padají na pozemek, odkud jsou pak pomocí nakladače nebo manipulačního zařízení integrovaného k dopravnímu prostředku naloženy a odvezeny na místo skladování. Velké sklízecí lisy mohou být vybaveny manipulačním přívěsem na přibližování balíků. Balíky pak nepadají na zem, ale jsou přibližovány na kraj pozemku. Méně často má výstupní materiál formu malých balíků, paketů, briket nebo pelet. Slisovaný materiál je pak nakládán rovnou na dopravní prostředek a odvážen na místo skladování.

Další alternativa sklizně je využití sklízecí řezačky. Při tomto způsobu lze slámu sbírat z řádku pomocí sběracích adaptérů.

Vzniklá řezanka je metána do velkoobjemových dopravních prostředků a odvážena na místo dalšího zpracování nebo skladování.

Výroba paliv z energetických bylin

Energetické byliny jsou další alternativou pro produkci tuhých paliv. Narozdíl od předchozího případu, kdy se zpracovávají vedlejší produkty ze sklizně, jsou energetické plodiny záměrně pěstované pro přímé spalování. Mezi pěstované druhy těchto plodin můžeme řadit následující:

- krmný šťovík
- laskavec
- konopí seté
- čirok
- chrastice
- kostrava

Technologie sklizně

Z výše uvedených rostlin se v praxi v České republice nejvíce využívá šťovík, pro jehož pěstování je zajištěna dodávka osiva a jsou dostatečně ověřeny zpracovatelské postupy. Jeho výnos je při dodržení pěstebních postupů dostatečně vysoký pro perspektivní využívání. Technologie sklizně bude tedy demonstrována na příkladě šťovíku.

Pro fytoenergetiku je důležité, že tato plodina rychle ukončí vegetaci a vysychá „na kořenu“ již uprostřed léta. Je to jedna z mála energetických plodin, kterou lze sklídit již v červenci v suchém stavu (do 25 % vlhkosti). Výhodou je i to, že sklizeň této plodiny začíná ještě před

žněmi. Jako všechny ostatní energetické plodiny se pro spalování sklízí jednou za rok. Druhá seč není vhodná, neboť odstranění zelených listů snižuje obsah zásobních látek v kořenech. Použijeme běžné zemědělské stroje. Přímá sklizeň silážní řezačkou se doporučuje tam, kde je kotelna či jiné zařízení pro využití sklizeného šťovíku blízko pole, aby nebyla doprava zbytečně nákladná. V ostatních případech volíme posekání do řádků a následné lisování do kulatých nebo hranatých balíků.

3.2 Zpracování dřevin

Dřeviny z plantáží

Plantáže energetických dřevin jsou výhodné z hlediska zpracování pro následné využití, protože je dříví soustředěno na jednom místě, čímž se usnadní jeho zpracování. Nejčastějším způsobem zpracování je štěpkování na štěpku určité délky.

Plantáže rychle rostoucích dřevin lze snadno ošetřovat, protože stromy rostou v řadách. Mezi řady lze snadno zajíždět a pohybovat se mechanizací. Sklizeň a zpracování stromů je také snadná, protože je to dřevní hmota homogenní a pravidelného vzrůstu. Nehrozí vznik škodlivých produktů při hoření vlivem chemicky znečištěného dřevního odpadu, protože dřevo z plantáží rychle rostoucích dřevin není kontaminováno.

Vzhled a tvar plantáží vychází z předpokladu snadné údržby a sklizně. V některých lokalitách mohou být plantáže součástí biokoridorů, proto by měl být projekt zakládání energetických plantáží vypracován tak, aby se plantáž stala součástí přirozené krajiny.

Mezi dřeviny, které se nejčastěji vysazují na plantážích patří především japonský topol a vrba Smithova.

Technologie sklizně

Dřeviny z plantáží se sklízí prakticky v živém stavu i když většinou v období vegetačního klidu s menším obsahem vody (kolem 55 %) bez listů. Protože takto sklizená hmota ve formě štěpky ve skladech obtížně a s určitými ztrátami dosychá, byly ve Švédsku vyvinuty metody sklizně snopkováním. Při této metodě sklizně se odříznuté kmínky váží do snopků o hmotnosti 2 – 3 tuny, které se na vhodných místech mechanizovaně ukládají tak, aby přes léto doschly na obsah vody pod 30 %. Na podzim, před topnou sezónou se štěpkují a štěpka se naváží ke kotelnám. Jedná se o jednu operaci navíc, ale dosahuje se tímto kvalitního paliva. Na rozdíl od slámy, která se sklízí a zpracovává většinou běžnými zemědělskými sklizňovými

stroji, vyžaduje dřevní palivo speciální stroje od ručních motorových pil k manipulační technice, přes štěpkovače až ke speciálním strojům na sklizeň polního dříví z plantáží.

Dřeviny z lesních porostů

Při správě a údržbě lesa vzniká materiál, který má velký energetický potenciál, jedná se o následující komodity:

- hmota pařezů a kořenů
- hroubí
- odpady vznikající při zpracování dříví

Hmota pařezů má velký energetický potenciál, nicméně zejména kvůli velikosti a následné špatné manipulaci, či příměsím (kameny, hlína) není v současné době příliš často energeticky využíván. Odpady vznikající při zpracování dříví se zejména rozumí:

- materiály vznikající při pilařském zpracování dřeva (krajiny, odřezky, řezivo, piliny);
- zbytky při výrobě nábytku a jiných výrobků ze dřeva (dřevotřískové desky, odřezky, hobliny);
- zbytková dřevní hmota vznikající při výrobě celulózy;
- hnědá a bílá štěpka vzniklá při zpracování odkorněného a neodkorněného dřeva.

Technologie zpracování a transport

V praxi se setkáváme s využitím tří technologií zpracování těžebních zbytků, a to štěpkování, drcení (dezintegrace) a svazkování s následným štěpkováním. Technologie pro dovoz zpracovaných těžebních zbytků a jejich výběr záleží především na množství materiálu a dopravní vzdálenosti. Obecně je vhodné přepravovat těžební zbytky ve formě štěpek ve velkoobjemových kontejnerech. Z kalkulací i zkušeností vyplývá, že v běžných podmínkách České republiky je ekonomické vozit štěpku do vzdálenosti 50 km, v případě menších dodávek může být ekonomickým limitem i 20 km a je nutno používat velkoobjemové návěsy nebo kontejnery. Využití odvozních souprav, nakladačů a kontejnerů závisí od parametrů konkrétně zvoleného typu. Výhodou transportu štěpky je použití standardních dopravních prostředků a výhodné je taky skladování. Železniční doprava je ale často neefektivní. Co se týká manipulace s materiálem, tak je nutné jakoukoliv manipulaci s lesními štěpkami minimalizovat. Z tohoto pohledu je vhodné, aby štěpka ze štěpkovače nebo drtiče přímo putovala do dopravních prostředků nebo kontejnerů. Do budoucna lze předpokládat rozvoj technologií využívajících lesních štěpek k energetickým účelům.

3.3 Zpracování zbytkových produktů ze zemědělské a lesnické výroby určené pro energetické účely

Balíky slámy

Balíkování sklizené slámy může být vhodným způsobem, jak připravit slámu pro její energetické využití. Sláma je lisována do různých tvarů a různých velikostí, v zásadě existují celkem tři typy lisů:

- lisy na válcové balíky
- lisy na hranaté balíky
- svinovací lisy

Lisy na válcové balíky jsou pro svoji nižší pořizovací cenu stále nejoblíbenějším typem sběracích lisů. Dnes se vyžaduje možnost změny velikosti lisovací komory a tím i velikosti balíků s ohledem na druh zpracovávaného materiálu a řezací ústrojí, které je také s většinou lisů dodáváno. To se vyžaduje především pro silážování, ale také pro spalování. Lis však potřebuje o něco výkonnější motor traktoru. Měnitelné rozměry lisovací komory umožňují vytvářet balíky slámy o průměru až 1,8 m s obsahem až 3 m³ slisované slámy o hmotnosti do 500 kg, zatímco pro silážní plodiny může být průměr balíků i pod 1 m. Šířky sběracího ústrojí se většinou pohybují nad 2 m. Dalším typem lisů jsou lisy na hranaté balíky, kde výrobci těchto lisů umísťují řezací ústrojí většinou za sběrač. Lis bývá umístěn za traktorem, existují však i samojízdné lisy, většinou na velké hranaté balíky. Další alternativou jsou takzvané svinovací lisy. Tento systém byl původně využíván při výrobě lan (z konopí, sisalu a lnu). Systém je především využíván v Německu. Tento lis vytváří nekonečné svinuté provazce válcového tvaru se značným stupněm stlačení, které je větší nežli u běžných velkých vysokotlakých lisů a přibližuje se stupni stlačení briketovacích lisů. Průměry svinováním vytvořených válců se pohybují od 300 mm do 800 mm a nekonečný válec se přídatnou pilou řeže na potřebné délky.

Peletování a briketování

Briketovací a peletovací stroje s ohledem na perspektivu rozvoje standardizovaných fytopaliv vytvářejí standardní trvalé formy fytopaliv, potažmo dendropaliv, schopných dopravy na velké vzdálenosti, optimálního skladování a automatického režimu při provozu kotlů a různých topenišť. Vyrábějí se s výkonností od 0,1 tun za hodinu (např. pro menší

dřevozpracující truhlářské výroby) až po výkonnost 5 tun za hodinu pro velké peletárny, které navazují na teplárny.

Systémy tvarovacích zařízení jsou následující:

- a) Pístové hydraulické nebo mechanické lisy jednorázové s průměrem briket 50 až 60 mm, univerzální na slámu, piliny, papír, pazdeří (zde kombinace s kalibrovacím drtičem)
- b) Šnekové lisy jednovřetenové nebo dvouřetenové. Brikety ze šnekových lisů se vyznačují vysokým stupněm stlačení a vysokou trvanlivostí. Tyto lisy jsou vhodné na lisování pilin, není je však vhodné využívat pro lisování stébelnin.
- c) Protlačovací, granulační lisy, odvození od granulačních lisů na výrobu tvarovaných krmiv na bázi slámy. Rozlišují se dva typy lisů, s kruhovou, vertikální maticí a horizontální deskovou maticí

Polena

Představují ve světě přibližně 70 % spotřebovávaného palivového dříví. Připravují se běžným těžebním postupem lesního hospodářství, na který navazuje konečná fáze zpracování kombinovanými řezacími a štípacími stroji, případně se konečná forma těchto paliv dokončuje ručně. Tato paliva jsou určena především pro vytápění rodinných domů.

Štěpkování

Dřevní štěpky představují 15 – 20 % dřevního paliva, které se vyrábí z méně hodnotného, odpadového dřeva, tenčiny, dřevního šrotu, kůry a z výnosů plantáží rychlerostoucích dřevin. Hmotu je štěpkována soustavou nožů, technologie je menší a mobilnější, výkon menší než u drtičů, technologie je ale více náchylná k poškození. Obecně je tato technologie vhodná k nasazení na plochách o desítkách m³ klestu. Štěpkovače jsou v mobilním provedení poháněny traktorem nebo ve stacionárním provedení elektromotorem. Výkony motorů se pohybují od cca 4 kW (štěpkování větví) až po 200 kW u velkých štěpkovačů.

4. HYDROTERMICKÉ ZPRACOVÁNÍ MATERIÁLŮ

Hydrotermická úprava materiálů je založena na fyzikálních (resp. fyzikálně-chemických) principech, které využívají společného působení tlaku, zvýšené teploty a vlhkosti, čímž dochází ke strukturálním změnám materiálu (nejčastěji biomasy). Hydrotermická úprava materiálů, případně jejich zpracování, je prováděno za různými účely. V zásadě se v současné době využívá v následujících oblastech:

- Hydrotermická úprava krmiv
- Hydrotermická úprava dřeva
- Hydrotermické zpracování biomasy za účelem výroby kapalných paliv
- Hydrotermická předúprava biologických materiálů za účelem dalšího energetického využití

Prvními dvěmi oblastmi se v této kapitole nebudeme hlouběji zabývat, a to z toho důvodu, že proces hydrotermické úpravy krmiv a popis procesu hydrotermické úpravy dřeva za účelem zlepšení mechanických vlastností jsou náplní jiných předmětů vyučovaných na Mendelově univerzitě. Obecně lze však říci, že hydrotermická úprava krmiv se provádí za účelem zušlechtnění krmiv, a to především z hlediska zvýšení nutriční hodnoty, chutnosti a přijatelnosti krmiv pro hospodářská zvířata. Hydrotermická úprava dřeva za neenergetickým účelem se používá zejména pro:

- snížení řezných sil a zlepšení kvality řezu při loupání a krájení dýh
- uvolnění vnitřních napětí
- změnu barvy dřeva
- sterilizaci
- změnu tvaru přířezu ohýbáním

4.1 Hydrotermické zpracování biomasy za účelem výroby kapalných paliv

Při výrobě kapalných paliv se stále hledají nové cesty, které by alternativně nahradily stávající procesy výroby kapalných paliv z fosilních zdrojů, především ropy. V současné době je velmi aktuální téma alternativních kapalných biopaliv, která jsou vyrobena ze škrobnatých nebo cukernatých zemědělských plodin (v případě bioetanolu) nebo metylesteru různých druhů olejů (v případě bionafty). Je vedena diskuze, zda z hlediska energetické bilance je vůbec výhodné tato paliva vyrábět. Z tohoto důvodu se stále hledají směry, kde by tyto nedostatky byly odstraněny. Jedním z takových směrů může být výroba biopaliv z lignocelulozových odpadů nebo vedlejších rostlinných produktů s využitím hydrotermického rozkladu, kde

výstupem budou alkoholová biopaliva. Tato biotechnologická úprava biologických lignocelulóзовých materiálů je například od roku 2001 řešena ve Výzkumném ústavu rostlinné výroby v.v.i. Praha na experimentálním zařízení MHZ-30/2. Toto zařízení sestává ze sestavy plnicích, převáděcích a výtlačných šnekových lisů, které umožňují transport hydrolyzních odpadů v hydromodulu 5:1 do protitlaku asi 1,6 MPa v kontinuálních hydrolyzérch, kde je dosahována teplota hydrolyzovaných odpadů v intervalu 170 – 200 °C s expozicí 10 – 20 minut. Zařízení umožňuje nástřik kyseliny chlorovodíkové do vsázky, a to až na úroveň pH 3,5. Pro úpravu lignocelulóзовých odpadů je vstupní část hydrolyzního zařízení doplněna drtiči a pro úpravu dřevních odpadů a slámy extruderem. Výstup z hydrolyzérů je veden do soustavy expanderů a parní fáze z expandérů je kondenzována v tepelném výměníku a vedena do zásobníku kondenzátu.

Kondenzát je zdrojem chemických látek, zejména furalu, který se v kondenzační fázi vyskytuje v závislosti na obsahu hemicelulóz ve zpracovávaných odpadech při teplotě hydrolyzy nad 180 °C. Fural je možné z kondenzátu separovat a rektifikovat a představuje jeden z výstupních produktů. Toto technologické řešení minimalizuje v hydrolyzním produktu látky, které brzdí následné fermentační procesy. Hydrolyzát je v odvodňovacím lisovacím zařízení rozdělen na směs sacharidů, které jsou zpracovány fermentací na tzv. „bioetanol“ a na nehydrolyzovaný tuhý podíl s převahou ligninu, který po rafinaci představuje další výstupní produkt tohoto procesu. Cílem experimentů s výše specifikovaným zařízením bylo potvrzení hypotézy, že termickou tlakovou hydrolyzou je možné na tomto zařízení připravit z lignocelulóзовých odpadů a dalšího rostlinného materiálu hydrolyzní sacharidy pro výrobu tzv. „biologických paliv II. generace“.

Pro příklad jsou výtěžnosti bioetanolu při zpracování různých materiálů uvedeny v tabulce 9 a tabulce 10.

Tabulka 9: Hydrolyza drcené slámy

Teplota °C	Tlak MPa	Expozice min.	Výtěžnost cukrů [kg·Mg-1 suš.]	Výtěžnost bioetanol (98 %) [dm ³ ·Mg-1 suš.]
185	1,1	10	257	174
195	1,4	12	329	223
198	1,5	12	382	259
195	1,5	14 (recykl)	431	292
198	1,5	14 (recykl)	510	329

Tabulka 10: Hydrolýza dalších odpadů

Odpad	Teplota °C	Tlak MPa	Expozice min.	Výtěžnost cukrů [kg·Mg ⁻¹ suš.]	Výtěžnost bioetanol [dm ³ ·Mg ⁻¹ suš.]
Dřevo	185	1,1	12	209	142
Dřevo (recykl)	205	1,6	12	347	215
Papír	195	1,4	12	352	238
Papír	205	1,6	12	397	269
Papír + sláma	205	1,6	12	448	303

Na základě experimentů s využitím nezreagované ale již rozštěpené tuhé fáze je možno v přepočtu na množství substrátu na počátku, získat minimálně dalších 8 % hydrolyzních cukrů s převahou glukózy. Z tohoto množství hydrolyzních cukrů je možno získat 0,26 kg bioetanolu, což představuje cca 0,33 l bezvodého alkoholu (98% alkohol). Z 1 Mg pšeničné slámy je možno zpracováním v tomto zařízení získat 330 l bezvodého alkoholu.

Účelem je, aby uvedené zařízení bylo součástí tzv. centra pro výrobu fytopaliv, které se skládá z několika technologických celků:

1. linka k výrobě topných pelet,
2. briketovací linka,
3. linka pro tepelně tlakovou hydrolýzu biomasy včetně linky pro výrobu bezvodého bioetanolu

Experimenty s hydrotermickou úpravou materiálu za účelem výroby biopaliva jsou prováděny i ve světě. Jako příklad lze uvést země jako:

Portugalsko

V Portugalsku například probíhaly experimenty s hydrotermickou úpravou slamnatého materiálu. Tento materiál byl nejdříve rozstříhán na kousky o velikosti 1 – 3 cm a následně rozemlet. K hydrotermické úpravě docházelo v zařízení při teplotě 180 °C. Kapalná a pevná část byla od sebe oddělena pomocí centrifugy. Následně byl materiál inokulován speciálním kmenem kvasinek, který zintenzívil samotné alkoholové kvašení.

Dánsko

Pro experimenty v Dánsku bylo zvoleno sušené seno vojtěšky. Experimenty byly prováděny při teplotách 175 – 215 °C. Materiál byl separován pomocí vakuové filtrace. Následně bylo provedeno alkoholové kvašení, kde poměr konverze dosahoval až 62 %.

Japonsko

V Japonsku se zaměřili na výzkum produkce biopaliv ze zbytků potravin a další zdrojů, které jsou charakteristické pro jižní Asii. Jedná se například zbytky manioku, cukrové třtiny a nebo zbytků rýže.

USA

Za účelem výroby biopaliv druhé generace se hledají i alternativní zdroje biomasy. Jako perspektivní se považují různé druhy řas. Ve Spojených státech například experimentovali z řasami druhu *Chlorella pyrenoidosa*. V tomto případě byl experiment proveden při teplotě 280 °C a tlaku 0,69 MPa.

Experimentům se samozřejmě věnují i další vyspělé průmyslové země jako Německo nebo Velká Británie. Pro výrobu kapalných biopaliv lze využít celou řadu odpadních materiálů. Mimo výše uvedené lze mezi tyto materiály řadit i biologický odpad z údržby zeleně, obilné slupky, různé rostlinné zbytky apod.

4.2 Hydrotermická předúprava biologických materiálů za účelem dalšího energetického využití

Jak již bylo zmíněno výše vzhledem k působení vysokého tlaku, teploty a vlhkosti dochází k narušení struktury materiálu. Tento efekt zapříčiní, že po této úpravě budou jednotlivé látky lépe dostupné pro organismy, které tyto látky využívají. To může být výhodné například při anaerobní fermentaci, kdy jednotlivé kmeny bakterií tyto látky lépe zpracují. Hydrolyzovaná biomasa vykazuje stabilní parametry složení a umožňuje zkrácení reakční doby při anaerobní fermentaci a snížení potřebného objemu biomasy pro bioplynové transformace, čímž přispívá k vyšší efektivitě provozu bioplynových stanic. To vede k vyšší produkci bioplynu a ke kratší době zdržení vstupního materiálu v reaktoru.

Hydrotermická úprava čistírenských kalů

Anaerobní fermentace čistírenských kalů se využívá v mnoha čistírnách odpadních vod ke stabilizaci organické složky. Redukce hmoty, zvýšená produkce metanu nebo zlepšení vlastností kalu pro následné odvodnění jsou hlavními rysy tohoto procesu. Zpracování čistírenského kalu může být mezofilní či termofilní. U mezofilního procesu je delší doba zdržení a nižší produkce metanu, nicméně je energeticky méně náročný než proces termofilní a je více stabilnější. Termofilní proces, ale má výhodu v intenzivnější hygienizaci. Avšak existují postupy, které vedou ke zvýšení rozpustnosti komplexu částic a tím pádem k lepší dostupnosti živin pro organismy v rámci anaerobní fermentace. Může tak dojít k vyšší produkci methanu jak v případě mezofilního, tak v případě termofilního procesu. Jedním z těchto postupů je i hydrotermická úprava čistírenský kalů. Pro srovnání při anaerobní fermentaci surového čistírenského kalu došlo při jednom z pokusů k produkci bioplynu 202 ml bioplynu na gram vstupního materiálu v sušině. Po hydrotermické úpravě poté produkce bioplynu vzrostla na 339 ml bioplynu na gram vstupního materiálu v sušině, a to při přibližně stejné koncentraci metanu.

Hydrotermická úprava kejdy hospodářských zvířat

Kejda hospodářských zvířat je tradičně využívána při hnojení zemědělské půdy a je důležité, aby tento způsob přirozeného hnojení byl upřednostňován. Zároveň však kejda hospodářských zvířat díky obsahu důležitých mikroorganismů pro začátek anaerobní fermentace je hojně využívána pro kofermentaci s jinými materiály, jako například kukuřičná siláž, senáž apod. I v případě kejdy hospodářských zvířat lze však pomocí hydrotermické úpravy docílit zvýšení produkce bioplynu. V tabulce 11 je uvedena pro příklad produkce bioplynu v případě použití surového materiálu a materiálu po hydrotermické úpravě.

Tabulka 11: Produkce bioplynu v případě upraveného a neupraveného vstupního materiálu

Materiál	Surový		Upravený	
	Produkce bioplynu [ml·g ⁻¹]	Koncentrace CH ₄ [%]	Produkce bioplynu [ml·g ⁻¹]	Koncentrace CH ₄ [%]
Hovězí kejda	182	66,6	238	54,7
Prasečí kejda	385	65,9	420	70,1

Hydrotermická úprava biologického odpadu

Biologický odpad může pocházet z různých zdrojů. Je to například odpad z restaurací a jídelen, z úpravy městské zeleně, ale také z komunálního odpadu, jenž obsahuje významné procento biodegradabilních složek. Biologické odpady mají značný potenciál pro anaerobní fermentaci. Nicméně je nutné podotknout, že biologický odpad obsahuje často inhibující prvky, které brzdí proces anaerobní fermentace. Pro snížení inhibujících prvků může být využita i hydrotermická úprava daného bioodpadu. Inhibujících látek existuje celá řada, patří mezi ně i například těkavé mastné kyseliny, které mohou ve vyšších koncentracích působit na mikroorganismy toxicky. Dále to ale mohou být i těžké kovy.

Metoda hydrotermické úpravy biologického odpadu pocházejícího z komunálního odpadu byla například využita v pilotní jednotce v Číně. Výsledky z experimentu jsou uvedeny v tabulce 12.

Tabulka 12: Hodnoty těkavých mastných kyselin u surového biologického odpadu a u upraveného biologického odpadu

Materiál	Těkavé mastné kyseliny [mg·l⁻¹]	pH
Surový biologický odpad	10092 ± 1006	4,41 ± 0,21
Biologický odpad po hydrotermální úpravě	9035 ± 1787	4,77 ± 0,44
Po anaerobní fermentaci (186 dní): surový	706 ± 143	7,69 ± 0,04
Po anaerobní fermentaci (186 dní): upravený	159 ± 56	7,55 ± 0,04

Z výsledků vyplývá, že hydrotermická úprava napomáhá k odbourávání těkavých mastných kyselin. Větším problémem ale mohou být v případě biologického odpadu vytříděného z odpadu komunálního právě těžké kovy, kde vliv hydrotermické úpravy je minimální.

5. TERMOCHEMICKÁ KONVERZE BIOMASY

Termochemickou konverzí se obecně rozumí rozklad materiálu na bázi uhlíku pomocí vysokých teplot. Je využíváno několik způsobů termochemické konverze:

- Spalování
- Zplyňování
- Pyrolýza

V následující kapitole bude probrán pouze proces spalování a proces zplyňování. Proces pyrolýzy bude probrán v samostatné kapitole.

5.1 Teorie spalování biomasy

Hoření částice pevného paliva se liší od hoření plyných nebo kapalných paliv. Tyto odlišnosti jsou především dány tím, že u pevných paliv musí nejdříve proběhnout ohřev částice, poté odpaření vlhkosti a odplynění, a na závěr musí proběhnout heterogenní reakce mezi kyslíkem a pevným povrchem uhlíku.

Proces hoření částice pevného paliva se skládá z těchto dějů:

- ohřev částice,
- odpaření vlhkosti,
- uvolnění prchavé hořlaviny,
- hoření prchavé hořlaviny,
- hoření uhlíku,

přičemž hlavní úlohu při hoření pevného paliva (a tím i při hoření biomasy) má hoření uhlíku. Je to způsobeno tím, že uhlík je primární součástí pevného paliva a v prvkovém složení zaujímá majoritní podíl. Čím je vyšší tento podíl, tím je i vyšší výhřevnost paliva. Proto z tuhých paliv mají největší výhřevnost antracity, kde tento podíl může přesáhnout 90 % hmoty. U dřeva se podíl uhlíku v palivu pohybuje kolem 50 %. Hoření uhlíku je velmi důležité pro celkový proces spalování. Hoření uhlíku totiž zaujímá až 90 % celkové doby, která je zapotřebí pro hoření částice. Pro dokonalé vyhoření uhlíku je velmi důležité vhodné nastavení přívodu vzduchu a vhodná konstrukce topeniště kotle.

Hoření uhlíku

Hoření uhlíku je heterogenní chemická reakce mezi pevným povrchem uhlíku a kyslíkem. Rozhodujícím jsou však i fyzikální děje související s transportem kyslíku k povrchu uhlíku

(turbulentní a molekulární difuze). Základní teorie heterogenního hoření uhlíkové částice vychází z těchto zjednodušujících předpokladů:

- koncentrace kyslíku na celém povrchu částice je stejná,
- rychlost reakce je úměrná koncentraci kyslíku na povrchu,
- reakce probíhá na povrchu uhlíku a výsledkem jsou konečné produkty (bez meziproductů).

Tyto zjednodušující předpoklady dávají najevo, že hoření uhlíku bude záviset především na dvou dějích. Jedná se o přívod kyslíku (ve vzduchu) k povrchu uhlíku a rychlosti samotné reakce na povrchu uhlíku.

Jako rychlost chemické reakce můžeme označit hmotnostní tok kyslíku, který je vztažen na jednotku plochy za jednotku času. V tomto případě bude tedy platit:

$$m_{O_2} = k \cdot C^S_{O_2} \quad [g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}] \quad (5-1)$$

k ...konstanta rychlosti chemické reakce

$C^S_{O_2}$...koncentrace kyslíku na povrchu částice

Rychlost hoření je závislá na vlastnostech paliva a na fyzikálních podmínkách. Mezi rozhodující patří koncentrace kyslíku na povrchu, teplota a tlak. Zvláště výrazná je závislost rychlosti hoření na teplotě, kterou popisuje Arrheniův zákon.

Kinetické a difúzní spalování

Hoření paliva je složitý děj, který si můžeme představit jako fyzikální a chemické děje, probíhající konečnou rychlostí. Mezi fyzikální procesy patří především směšování paliva a okysličovaadla, tepelná příprava hořlavé směsi pro vzplanutí, rychlost proudění směsi atd. Hoření paliva je v podstatě bouřlivé okysličování a jedná se o chemický děj. Tyto děje probíhají konečnou rychlostí, jak bylo uvedeno, a potřebují určitý čas na svůj průběh. Součet těchto časů dává celkovou dobu hoření. Pro celkovou dobu τ_c bude platit:

$$\tau_c = \tau_f + \tau_{ch} \quad [s] \quad (5-2)$$

τ_f ... doba průběhu fyzikálních dějů [s]

τ_{ch} ...doba průběhu chemických dějů [s]

Pro celkovou dobu hoření může být rozhodující buď fyzikální nebo chemická část děje. Nejpomalejší děj (nejdelší doba průběhu) rozděluje hoření na kinetické a difuzní. Kinetické

hoření probíhá tehdy, když doba fyzikální části procesu je menší než doba nutná pro průběh hoření.

$$\tau_f \ll \tau_{ch} \quad [s] \quad (5-3)$$

a platí

$$\tau_c \approx \tau_{ch} \quad [s] \quad (5-4)$$

Z výše uvedeného vztahu vyplývá, že celková doba hoření je určována dobou průběhu chemické reakce. Řídicími zákony budou zákony kinetiky chemických reakcí. Rozhodující pro rychlost průběhu kinetického hoření budou vlastnosti paliva (aktivační energie), teplota, tlak a koncentrace reagujících látek. Zabezpečit kinetický průběh spalování není jednoduché. Z praktického hlediska se o kinetický způsob hoření jedná při předem smíšené homogenní hořlavé směsi plynného paliva a oksylichovadla.

Difúzní hoření probíhá v případě, kdy fyzikální část je časově mnohonásobně větší než čas nutný pro vlastní chemickou reakci. Platí tedy:

$$\tau_f \gg \tau_{ch} \quad [s] \quad (5-5)$$

a platí

$$\tau_c \approx \tau_f \quad [s] \quad (5-6)$$

Celková doba hoření je omezena průběhem fyzikálních dějů. U hoření se jedná především o směšování paliva a oksylichovadla. Vlastní chemická reakce má velmi rychlý průběh. Protože rychlý průběh reakce hoření je zabezpečen při vysoké teplotě, což je zajištěno u většiny typů ohnišť, spalujeme u většiny typů ohnišť difúzním způsobem. Difúzní hoření se řídí především zákony transformace hmoty, zákony difuze. Rozhodující nejsou v tomto případě ani tak vlastnosti paliva, případně teplota v ohništi, ale rychlost proudění nebo charakter proudění spalovacího vzduchu, zda se jedná o laminární či turbulentní proudění, velikost reagujícího povrchu u heterogenních reakcí, tvar částice paliva apod. Při difúzním hoření zpravidla palivo a oksylichovadlo jsou do prostoru hoření přiváděny odděleně. Nejprve musí dojít k smísení paliva a oksylichovadla, k ohřevu hořlavé směsi, zapálení a pak vlastnímu hoření.

Rychlost hoření uhlíku v difúzní a kinetické oblasti hoření

U pevných paliv je rychlost hoření závislá na vlastnostech paliva a na fyzikálních podmínkách. Mezi rozhodující patří koncentrace kyslíku na povrchu, teplota a tlak. Zvláště

výrazná je závislost rychlosti na teplotě (zákon Arrheniův). V oblasti nízkých teplot je rychlost chemické reakce malá a spotřeba kyslíku mnohem menší než je transportováno difúzí. Rychlost hoření je tedy určována rychlostí chemické reakce a nezávisí na přívodu kyslíku. Tato oblast heterogenního hoření se nazývá kinetickou oblastí. V oblasti vysokých teplot je kinetické hoření uskutečnitelné v těch případech, kdy kyslíku je takových přebytek, že zaručuje dokonalý průběh hoření. Prakticky tento požadavek lze zabezpečit zvýšením rychlosti proudu vzduchu a zjemněním mletím. Tím docílíme zvětšení povrchu uhlíku a dostatek kyslíku pro chemickou reakci.

Při jisté teplotě bude rychlost chemické reakce stejná jako rychlost přívodu kyslíku. V této oblasti bude tedy rychlost hoření záviset jak na rychlosti chemické reakce, tak na rychlosti přívodu kyslíku. Tato oblast se nazývá oblast přechodová.

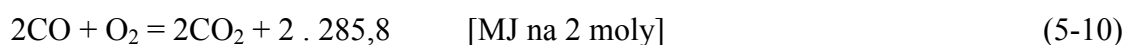
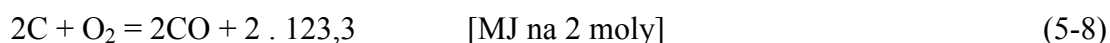
Při heterogenním hoření se nastaví dynamická rovnováha mezi chemickou reakcí, tj. spotřebou kyslíku a mezi difúzním přívodem kyslíku tak, aby odpovídal určité koncentraci na povrchu uhlíku. Tato koncentrace bude závislá na rychlostech těchto dvou procesů. Při vyšší rychlosti transportu kyslíku se bude koncentrace na periférii proudu blížit koncentraci uvnitř proudu a při vyšší rychlosti chemické reakce bude koncentrace kyslíku na povrchu uhlíku klesat. Při zvětšení rychlosti proudu a při jemnějším mletí se proces hoření přesouvá do kinetické oblasti a růst teploty přesouvá hoření do difúzní oblasti. Zda proces hoření bude probíhat v dané oblasti buď kinetické, přechodové či difúzní závisí od konkrétních podmínek.

Chemické reakce hoření uhlíku

Průběh chemické reakce hoření uhlíku je velmi složitou záležitostí, která ještě není zcela prozkoumána. Z důvodů značně komplikovaných fyzikálních a chemických dějů nelze jednoznačně stanovit, zda produkty jsou výsledky prvotních chemických reakcí nebo jsou tyto produkty výsledky druhotných reakcí.

Současný názor na průběh vlastní reakce vychází z představy, že kyslík z okolního prostředí je adsorbován na povrchu uhlíku. Při chemické reakci mezi kyslíkem a uhlíkem jsou vytvářeny složité komplexy C_xO_y , které se rozpadají na CO_2 a CO . Rychlost rozpadu je silně závislá na teplotě a prakticky odpovídá Arrheniovu zákonu. CO_2 a CO jsou pokládány za prvotní produkty hoření. Poměr CO / CO_2 silně vzrůstá se zvyšováním teploty. Vzhledem k tomu, že uhlík též reaguje s CO_2 při určitých teplotách, je možno hoření uhlíku formálně charakterizovat uvedenými vztahy:





Přičemž reakce, které popisují rovnice (5-7) a (5-8) jsou heterogenní, kde je rozhodujícím faktorem difúzní transport reagentů k povrchu uhlíku. Reakce (5-10) je potom homogenní. Z hlediska průběhu jsou prvotními reakcemi reakce (5-7) a (5-8), druhotnými reakcemi poté reakce (5-9) a (5-10).

Emise při spalování dřevěných paliv

Při spalování biomasy jsou vlivem fyzikálních dějů a termochemických reakcí do ovzduší uvolňovány znečišťující látky. Množství těchto látek je dáno typem paliva, druhem spalovacího zařízení, případně spalovacím režimem. Mezi významné složky znečišťujících látek patří

- organické látky (např. vyšší uhlovodíky, dehty apod.),
- oxid uhelnatý (CO),
- oxid uhličitý (CO₂),
- oxid siřičitý (SO₂),
- oxidy dusíku (NO, NO₂, N₂O),
- tuhé znečišťující látky (TZL).

Mezi minoritní složky patří:

- polychlorované dibenzodioxiny/furany (PCDD/F),
- polychlorované bifenyly (PCB),
- chlorovodík (HCl).

Oxid uhelnatý je produktem nedokonalého spalování buď vinou nedostatečného přísunu spalovacího vzduchu, nebo nedostatečnou teplotou spalování. Vyšší koncentrace CO lze očekávat zejména u malých zdrojů, kde není zajištěná vhodná distribuce spalovacího vzduchu. Organické látky, jako jsou vyšší uhlovodíky či dehty, jsou taktéž produktem nedokonalého spalování. Oxid siřičitý je do spalin uvolňován jako produkt oxidace síry v palivu. Vzhledem k velmi nízkému obsahu síry u dřeva (0,02 – 0,3 %_{hm}) nejsou emise oxidu siřičitého při spalování dřeva problematické. Oxidy dusíku mohou vznikat více mechanismy,

avšak pro spalování dřeva při teplotách 700 – 900 °C je převažujícím mechanismem vznik oxidu dusíku z palivově vázaného dusíku. I když množství oxidu dusíku vznikající přirozenou cestou (bakteriologická činnost v zemi, vulkanická činnost, elektrické výboje atd.) je podstatně vyšší (okolo 1000 miliónu Mg za rok) oproti množství oxidu dusíku vytvořeného činností člověka (přibližně 100 miliónu Mg za rok), není toto množství v souhrnu zanedbatelné. Obsah vázaného dusíku ve dřevě (0,2 – 1 %_{hm}) je však poměrně nízký, a proto i zde s tvorbou oxidů dusíků nevzniká žádný problém. Tvorba tuhých znečišťujících látek je dána jak vlastnostmi paliva, tak typem ohniště a u malých zdrojů je možné jejich tvorbu omezit pouze volbou vhodného paliva. U větších zařízení se pak používá odloučení tuhých částic ze spalin. Tvorba tuhých znečišťujících látek je značně závislá na dostatečném přívodu spalovacího vzduchu, dostatečné teplotě spalování, homogenizaci spalin a dostatečné době zdržení nedohořelé prchavé hořlaviny ve spalovacím prostoru.

Emise PCDD/F jsou závislé především na technologii spalování. Na kotelnách, kde je dávkování paliva a spalování řízeno automatickou regulací s kyslíkovou lambda sondou a kde dochází k dokonalému odloučení tuhých částic ze spalin, byly emise PCDD zjištěny v intervalu 0,01 – 0,18 ng TEQ na m³. Na kotelnách s tepelným výkonem nižším než 100 kW, které nebyly vybaveny výše uvedeným standardem, nebo kde biopalivo obsahovalo více než 2000 mg.kg⁻¹ chloru (sláma, seno) byly zjištěny hodnoty 0,8 – 5,7 ng TEQ na m³.

Podobně jako emise PCDD/F jsou emise HCl závislé na technologii spalování a na obsahu Cl v daném palivu. Při spalování dřevěných paliv jsou emise poměrně nízké, např. při spalování smrkové štěpky vzniká 0,9 mg.m⁻³ chlorovodíku.

Distribuce vzduchu ve spalovacím zařízení

Pro zdárný průběh hoření je nutné zajistit dostatečný přívod okysličovadla do spalovacího prostoru. V praxi bývá nejčastějším okysličovadlem vzduch. Při dokonalém spalování, kdy součinitel přebytku vzduchu se rovná jedné, dochází k oxidaci uhlíku pouze na oxid uhličitý. Praktické spalování tuhých a kapalných paliv nemůže však probíhat s přívodem pouze teoretického množství spalovacího vzduchu. Takové spalování by nebylo dokonalé, neboť nelze docílit, aby všechny částice kyslíku se setkaly s částicemi hořlavých látek. Proto se přivádí do ohniště větší množství vzduchu než teoretické. Toto označujeme jako spalování s přebytkem vzduchu. Je tím větší, čím hůře dochází ve spalovacím zařízení k mísení paliva a okysličovadla a čím obtížněji se palivo spaluje např. vlivem velkého obsahu popelovin.

Při spalování tuhých paliv na roštu se okysličovadlo do spalovacího prostoru distribuuje několika způsoby. První způsob je distribuce okysličovadla skrze rošt, jedná se o tzv. primární přívod vzduchu. Dalším způsobem je přívod vzduchu sekundární, případně terciární. Při sekundárním přívodu okysličovadla je okysličovadlo distribuováno pomocí výdechů, které jsou umístěny po stranách spalovacího prostoru, a to přibližně do výšky vrstvy paliva. Terciární přívod okysličovadla je potom zpravidla umístěn v oblasti hoření prchavých hořlavin, přičemž velmi důležitá je teplota vzduchu při distribuci do spalovacího prostoru. Při nízkých teplotách může totiž docházet k ochlazení plamene a tím ke zhoršení spalovacího procesu.

5.2 Vlastnosti paliva

Obsah prchavé hořlaviny v palivu

Oproti ušlechtilým klasickým palivům (uhlí, koks) má biomasa vysoký podíl prchavé hořlaviny. Při spalování na roštu se nejprve prchavá hořlavina z paliva uvolňuje ve formě uhlovodíků (při teplotách 200 až 500 °C) a potom nastává hoření neodplyněného zbytku. Uvolněná prchavá hořlavina částečně vyhořívá v oblasti nad roštem a její zbytek postupuje spolu se spalinami kotlem do pásma nižších teplot. Pokud hořící uhlovodíky prchavé hořlaviny v podobě mohutného plamene přijdou do styku s chladnou výhřevnou plochou ($t_{stěny} < 450$ °C), ochladí se a dochází k jejich rozkladu na H_2 a C, přičemž vzniklý amorfnní uhlík má vyšší zápalnou teplotu, nevyhoří a ukládá se na výhřevných plochách v podobě sazí. Proto je nutné kotle na biomasu konstrukčně uzpůsobit a na vhodném místě dávkovat do zařízení sekundární, případně terciární vzduch, aby došlo ke kvalitnímu spálení veškeré hořlaviny. Obecně platí, že čím více prchavé hořlaviny palivo obsahuje, tím větší je poměr součtu množství sekundárního a terciárního vzduchu k množství vzduchu primárního.

Informativní hodnoty obsahu prchavé hořlaviny v palivu jsou uvedeny v tabulce 13.

Tabulka 13: Obsah prchavé hořlaviny

Palivo	Rašelina	Řepková sláma	Dřevní hmota	Obilní sláma
V_{daf} (% _{hm})	cca 70	80 až 86	80 až 86	až 88

Obsah a vlastnosti popelovin v palivu

Biopaliva se vyznačují nízkým obsahem popelovin. Z tohoto důvodu mají kotle na biomasu méně složitou soustavu na jejich odvod než kotle na paliva klasická, kde tvoří popeloviny až 40 % (lignit). V případě menších zařízení bývá odvod popelovin i diskontinuální. Tato výhoda je ovšem poněkud snížena tím, že oproti uhlí má popel biomasy méně příznivé vlastnosti. Pro snadné porovnání je vhodné uvádět obsah popela vztažený na bezvodý stav. Například dřevní hmota obsahuje v bezvodém stavu 0,3 až 2 %_{hm} popelovin, přičemž kůra může mít i několikanásobně vyšší obsah popelovin než čistá dřevní hmota.

Složení a vlastnosti popela mohou do značné míry ovlivnit bezporuchový chod a životnost kotle. Pro návrh a provoz kotlů jsou nejdůležitější charakteristické teploty popelovin a obsah alkalických kovů. Charakteristické teploty popelovin jsou

- teplota měknutí T_A [°C],
- teplota tavení T_B [°C],
- teplota tečení T_C [°C].

Dřevní hmota má v porovnání s jinými biopalivy charakteristické teploty poměrně vysoké, $T_A = 1160$ °C, $T_B = 1340$ °C, $T_C = 1350$ °C. Naproti tomu teplota měknutí popela T_A u rašeliny, řepkové slámy, případně obilné slámy je nižší o 300 až 400 °C. Výjimku tvoří šťovík, kde je tato teplota oproti dřevní hmotě vyšší o cca 150 °C. Charakteristické teploty popelovin pro vybraná paliva jsou uvedeny v tabulce 14.

Tabulka 14: Charakteristické teploty popela

Palivo	Rašelina	Řepková sláma	Dřevní hmota	Šťovík	Obilní sláma
T_A [°C]	900	750	1160	1306	830
T_B [°C]	x	x	1340	>1500	850 – 900
T_C [°C]	x	x	1350	>1500	850 – 900

Charakteristické teploty popelovin mohou být zjišťovány v oxidační, poloredukční, nebo redukční atmosféře. Teploty stanovené v oxidační atmosféře mohou být i o desítky až stovky stupňů vyšší než teploty zjištěné v atmosféře redukční.

Z výše uvedeného je patrné, že zejména při spalování slámy (obilní, řepková) vzniknou potíže se spékáním popelovin a zalepováním stěn spalovací komory. Praktické zkušenosti ze spalovacích zařízení poukazují na nebezpečí zanesení spalovací komory sklovitou hmotou, kterou běžnými prostředky prakticky nelze odstranit. Spalovací komoru kotle je tedy nutno konstrukčně přizpůsobit tak, aby byl plamen co nejlépe a nejdříve vychlazen pod teplotu T_A .

Toho lze dosáhnout použitím dostatečně velké spalovací komory, vhodným pásmováním vzduchu a vyšším přebytkem vzduchu, nebo recirkulací spalin. Zajištění vyššího přebytku vzduchu je technicky jednodušší, avšak toto opatření zvětšuje komínovou ztrátu. Recirkulace spalin je naopak konstrukčně náročnější, ale co do míry využití primárního paliva o něco úspornější opatření – nutno počítat s náklady na provoz recirkulačního ventilátoru.

Obsah vody v palivu

Obsah vody v palivu je významnou veličinou jak pro kvalitu samotného spalovacího procesu, tak pro dopravní charakteristiky paliva, především u zařízení používajících šnekových dopravníků. Zvláště jedná-li se o biomasu s jemnou granulometrií, bývá vysoká vlhkost příčinou tvorby slepených shluků, které jsou obtížně rozrušitelné, vytváří klenby a brání tak plynulému dávkování paliva. Tento jev je zejména patrný u malých zařízení, kde i lokální – u velkého zařízení nevýznamné – slepence mohou ucpat celý dopravní systém. Při spalování snižuje vysoký obsah vody v palivu jeho výhřevnost, neboť se významná část energie spotřebuje pro její odpaření. Vyšší obsah vody také znesnadňuje proces hoření, což se projeví zvýšeným obsahem CO a uhlovodíkových sloučenin ve spalinách. Obsah vody v biomase se pohybuje v širokém rozmezí od surového stavu (dřevo $W_{rel} = 55 \%_{hm}$, kůra i $W_{rel} = 65 \%_{hm}$) po stav vysušený (obvykle $W_{rel} > 10 \%_{hm}$). U stébelnatých paliv závisí vlhkost na stavu dozrávání a klimatických podmínkách v období sklizně.

Při spalování biomasy musí nejdříve dojít k jejímu vysušení. Sušení vlhkých materiálů je však podmíněné porušením vazby vlhkosti se sušinou, na co je potřebná určitá energie – vazbová energie. Podle velikosti vazbové energie je rozdělená vazba vlhkosti se sušinou do třech hlavních skupin

- chemická vazba,
- fyzikálně-chemická vazba,
- fyzikálně mechanická vazba.

Při chemické vazbě je voda vázána ve formě hydroxylových iontů a ve formě krystalohydrátů. Tvoří součást sušiny materiálu. Do fyzikálně-chemické vazby patří adsorpční vazba, osmotická vazba a strukturální vazba. Fyzikálně-mechanicky vázaná voda potom zahrnuje vodu vázanou v kapilárách a adhezní vodu.

Výhřevnost paliva

Vzhledem k nepatrné závislosti hustoty dřevní substance na druhu dřeva, kterou považujeme za téměř konstantní, se výhřevnost dřeva pohybuje v rozmezí 18 až 19 MJ·kg⁻¹ (sušina). Výjimkou jsou dřeva bohatá na pryskyřice a další hořlavé doprovodné látky. Vlastní výhřevnost je v závislosti na vlhkosti dřeva snižována spotřebovaným výparným teplem na odpaření vody z dřeva. V tabulce 15 jsou znázorněné výhřevnosti různých druhů dřev při různé vlhkosti.

Tabulka 15: Výhřevnost dřeva a kůry v závislosti na druhu a vlhkosti dřeva

Dřevo	Výhřevnost dřeva při dané vlhkosti [MJ·kg ⁻¹]		
	0 %	15 %	60 %
Smrk	17,9	13,4	-
Borovice	18,7	14,5	10,6
Bříza	19,9	15,8	-
Dub	17,0	14,5	-
Buk	17,6	15,4	-
Borka (kůra)	-	19,0	10,5

Složení paliva

Mezi hlavní elementární prvky paliva se řadí především hmotnostní podíl uhlíku, vodíku, kyslíku a dusíku. Přičemž hlavním nositelem energie je uhlík, v menší míře potom vodík. Z tabulky 16 je patrné, že oproti klasickým tuhým palivům, jako je například koks či černé uhlí, má dřevo poměrně nízký obsah uhlíku. U dřeva se většinou pohybuje kolem 50 %, kdežto u černého uhlí se tato hodnota pohybuje kolem 90 % a u hnědého uhlí potom v rozmezí 50 – 80 %. Oproti klasickým palivům má však dřevnatá biomasa výhodu v tom, že má nulový či velmi nízký obsah síry (zlomek v porovnání s obsahem síry v uhlí).

Tabulka 16: Elementární složení dřeva

Dřevo	Prvky (%)			
	C	H	O	N
Smrk	50,3 – 51,4	6,1 – 6,3	41,6 – 43,1	0,1 – 0,9
Jedle	50,4 – 51,3	5,9 – 6,0	43,4 – 44,0	0,1 – 0,8
Borovice	49,5 – 49,6	6,4	44,0 – 44,4	0,9
Dub	49,4 – 50,6	6,1 – 6,2	41,8 – 44,5	1,2
Buk	48,5 – 50,9	6,1 – 6,3	42,1 – 45,2	0,12 – 0,9

Granulometrie

Z geometrického hlediska může mít palivo pocházející z biomasy mnoho forem. Co se týká dřevin, jsou k dispozici většinou ve formě polen, štěpky, briket, pelet, drcených větví, různých odpadních odřezků, případně pilin či hoblin. V případě zemědělských odpadů nebo cíleně pěstovaných energetických bylin to může být například řezanka.

Při konstrukci kotle je nutno uzpůsobit dopravní systém i spalovací komoru daným rozměrům a tvaru paliva. Z hlediska konstrukce spalovací komory je nutno znát předem rozměry paliva, aby mohla být vhodně navržena soustava přívodu spalovacího vzduchu.

Distribuce velikosti částic ve vzorku paliva

Velikost částic je jednou z nejdůležitějších fyzikálních vlastností pevných látek, které jsou využívány v mnoha oborech lidské činnosti, jako například ve stavebnictví, odpadovém hospodářství, metalurgii, při výrobě paliv, atd. Piliny a hobliny vznikají často jako odpad ze zpracování dřeva. Velmi perspektivní je využití tohoto odpadu jako paliva a to přímo v místě, kde tento odpad vznikl. Podniky, které se zpracováním dřeva zabývají se tak mohou stát energeticky soběstačnými. Pro správnou konstrukci spalovacích zařízení je však nutné specifikovat základní fyzikální parametry paliva. Jak již bylo výše uvedeno, jedním z nejdůležitějších fyzikálních parametrů je velikost částic a jejich distribuce v daném vzorku. Správně určená distribuce velikosti částic tak může napomoci k efektivnějšímu návrhu spalovacích prostor pro tento druh paliva.

Řada různě složitých metod, jejichž cílem je stanovení velikosti částic (prosévání, mikroskopie, atd.), byla popsána v literatuře. Použití různých metod pro zjištění velikosti částic můžeme získat dosti odlišné výsledky. To jaká metoda bude použita, závisí především na charakteristice posuzovaného materiálu.

Výsledek analýzy velikosti rozdělení částic může být vyjádřen různými způsoby. Napříklada podle průměru částic, resp. jmenovité velikosti ok síta nebo velikostí rozdělení částic, v gramech, v hmotnostním podílu každé frakce (diferenciální distribuci, jako kumulativní procento velikosti částic pod danou hodnotou – podsítné – a jako kumulativní procento velikosti nad danou hodnotu – nadsítné), atd.

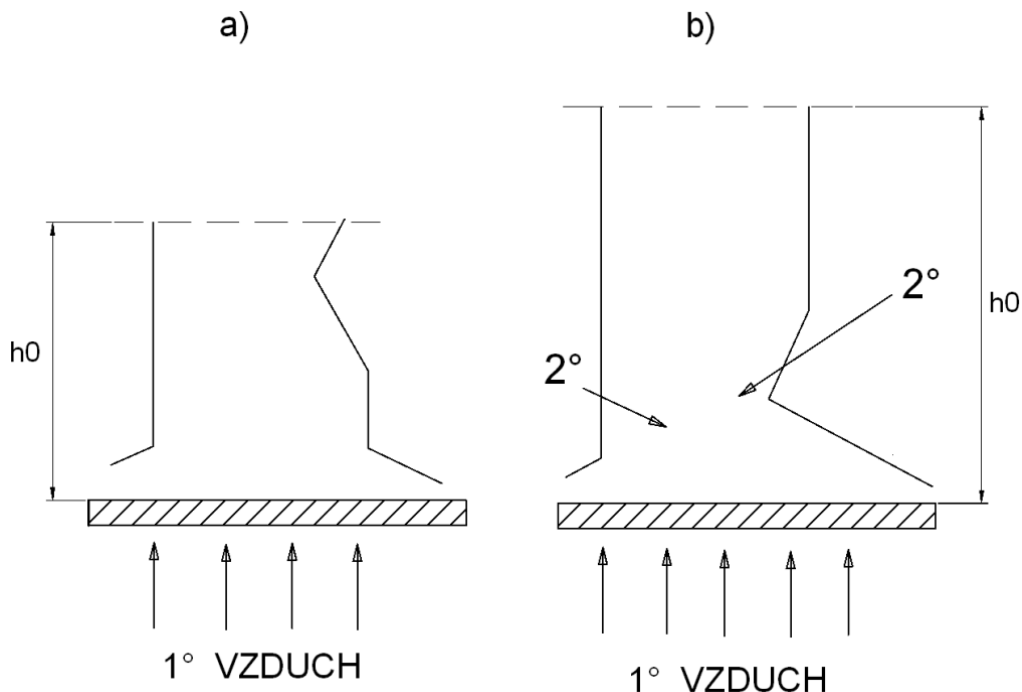
Mezi nejčastější metody, které se používají pro statistické rozdělení částic paliva, je metoda podle Rosin-Rammlera nebo metoda podle Gates-Gaudina-Schumanna. Mezi další statistické metody používané pro tento účel můžeme řadit například Weibullovo rozdělení.

5.3 Zařízení na spalování biomasy

Pro spalování biomasy se převážně využívají kotle roštové. Spalování u roštových ohnišť probíhá jednak ve vrstvě na roštu, jednak v prostoru nad vrstvou paliva. Podíl hoření nad vrstvou paliva je tím větší, čím vyšší je obsah prchavé hořlaviny. Z tohoto pohledu rozeznáváme dvě základní konstrukční koncepce:

- roštové ohniště s jedním ohniskem hoření
- roštové ohniště s dvěma ohnisky hoření

Na obrázku 4 je uvedena základní koncepce roštových ohnišť. Ohniště typu *a)* jsou vhodná pro pevná paliva s malým obsahem prchavé hořlaviny. Ohniště jsou nižší (h_0) oproti typu *b)*, který je vhodný pro paliva s větším obsahem prchavé hořlaviny. Tato ohniště bývají seškrčená, aby při delším plameni bylo zajištěno promísení prchavé hořlaviny se vzduchem. Tomu se napomáhá přivedením sekundárního vzduchu nad rošt. Jeho podíl je tím větší, čím je vyšší obsah prchavé hořlaviny. Vyšší obsah prchavé hořlaviny je převážně u biomasy, kde se používá sekundární, někdy i terciární vzduch. Naproti tomu velmi nízký podíl prchavé hořlaviny je u černého uhlí, kde u jakostního černého uhlí vystačíme pouze s primárním přívodem spalovacího vzduchu.



Obrázek 4: Základní koncepce roštových ohnišť

Základní součástí roštových ohnišť je rošt, který má následující funkce:

- podpírá kusové palivo a umožňuje vytvoření vrstvy požadované tloušťky a prodyšnosti,
- umožňuje postupné vysušení paliva, jeho zahřátí na zápalnou teplotu a hoření,
- zajišťuje přívod spalovacího vzduchu tak, aby spalování probíhalo při optimálním přebytku vzduchu,
- zajišťuje shromažďování a odvod tuhých zbytků po spálení z ohniště,
- umožňuje regulaci výkonu ohniště a tím i regulaci zatížení kotle.

Palivo na roštu prochází těmito charakteristickými fázemi:

- sušení, během něhož se uhlí ohřívá a vypuzuje se z něho povrchová a hygroskopická voda,
- odplyňování
- hoření prchavé hořlaviny a zápal vrstvy tuhé hořlaviny,
- dohořívání tuhé fáze a chladnutí tuhých zbytků.

Z celkové roštové plochy slouží k uvolňování tepla z paliva jen tzv. účinná plocha roštu, která se skládá z oblasti, kde dochází k odplynění a samotnému hoření. Zbývající část plochy roštu je pomocná, neboť slouží k přípravě paliva pro zapálení a k dohořívání. Snahou konstruktérů je, aby poměr účinné plochy k celkové ploše byl co nejvyšší. Tento poměr bude tím větší, čím menší bude obsah vody ve spalovaném palivu a čím vyšší bude teplota spalovaného vzduchu. Praktickým důsledkem vyššího obsahu vody v palivu je snižování výkonu kotle a to z toho důvodu, že se zvětšuje plocha roštu, na níž dochází k sušení paliva.

Druhy roštů:

Podle způsobu přemísťování paliva v roštovém ohništi rozeznáváme:

- rošty s nehybnou vrstvou paliva (pevné rošty),
- rošty s občasným přemísťováním paliva (rošty stupňové a přesuvné),
- rošty s trvalým přemísťováním paliva (rošty pásové a řetězové).

Pevné rovinné rošty s nehybnou vrstvou paliva:

V současné době se tento typ roštů zachoval především u malých domácích kotlů na lokální vytápění a to především z důvodu relativně nízkých pořizovacích nákladů. Rošty jsou složeny

z bezrozdávacích roštnic se spodním dmýcháním spalovacího vzduchu (o přetlaku přibližně 500 – 600 Pa). Tento typ roštů má velkou tepelnou ztrátu ve škváře, úletu, případně i propadu.

Rošty s občasným přemísťováním paliva

Patří sem rošty například s výkyvnými roštnicemi. Občasným pravidelným či nepravidelným pohybem roštnice s úhlem výkyvu 20 – 25 % dochází k rozrušování spečené škváry a obracení paliva. Podle polohy se můžou tyto rošty dělit na vodorovné nebo šikmé.

Řetězové a pásové rošty s trvalým přemísťováním paliva

Jedná se o nekonečný pás, jehož horní plocha, na které spočívá vrstva paliva, tvoří rošt. Řetězový rošt je tvořen roštnicemi, které jsou články masivního Gallova řetězu. Pásový rošt má roštnice upevněny na příčných tyčích, které jsou unášeny dvěma postraními řetězy. V obou případech je rošt tepelně namáhán pouze v horní části, zatímco ve spodní části je chlazen. Z tohoto důvodu lze zde použít i výhřevnější palivo, aniž by docházelo k opalu roštnic.

Fluidní kotle

Dalším perspektivním řešením může být fluidní spalování paliva. Principem procesu je spalování paliva ve fluidní vrstvě, tj. ve vlnosu. Do spalovacího prostoru je vháněn vzduch, který jednotlivé částice paliva dostane do vlnosu a vytvoří disperzní systém. Velkou výhodou je, že měrná plocha částic je výrazně vyšší nežli u ostatních typů spalování. Tím je paliva mnohem intenzivněji okysličováno a zároveň i účinnost spalování je vyšší. Nevýhodou tohoto druhu spalování jsou vysoké nároky na velikost částic a jejich strukturu, která by měla být stejnorodá. Z tohoto požadavku také plynou vysoké nároky na úpravu paliva, které jsou často energeticky náročné. Fluidní spalování se tedy využívá spíše u zdrojů s vyšším výkonem (v řádů desítek až stovek megawatt). Pomocí fluidního kotle se spaluje čistá biomasa v teplárenském provozu v Hodoníně, kde elektrický výkon příslušného fluidního kotle dosahuje hodnoty 30 MW. Další způsob využívání energetického potenciálu biomasy je tzv. spoluspalování biomasy ve fluidních kotlích. Spoluspalování se například využívá v teplárenském provozu v Poříčí u Trutnova.

Možnosti využití tepla ze spalování biomasy

Elektrárna

Elektrárna je zařízení pouze na výrobu elektrické energie, vzniklé teplo se maří v chladících věžích. Některé elektrárenské provozy byly předělány postupem času na provozy teplárenské.

Teplárna

Teplárenské provozy jsou určeny pro kombinovanou výrobu tepla a elektrické energie. Jak již bylo uvedeno výše, teplárenské provozy jsou využívány pro spalování či spoluspalování biomasy.

Výtopna

Výtopny jsou zařízení, které jsou určeny výhradně pro výrobu tepla. Může se jednat například i o vytápění domácností či malých provozů. Zde je teplo převážně využíváno k ohřevu teplé užitkové vody nebo pro ohřev vody do teplovodního topení. Biomasa má široké využití v domácích topeništích a patří mezi nejčastěji používanou alternativu k fosilním palivům.

5.4 Zplyňování

Zplyňování na rozdíl od spalování probíhá za podstechiometrického množství kyslíku. Aby oxidační reakce uhlíku proběhla pouze na oxid uhelnatý podle následující rovnice:



Reakce $2 \text{ H}_2 + \text{ O}_2$ musí být zcela potlačena. Teplota při zplyňování se pohybuje přibližně v rozmezí 1000 – 1500 °C. V praxi samozřejmě dochází v malém množství i k reakcím, kdy vzniká i CO_2 a voda. Produktem je syntézní plyn, což je převážně směs $\text{ CO} + \text{ H}_2$, který je možné využít materiálově nebo k výrobě energie. Při zplyňování se používá při reakci buď kyslík, nebo vzduch obohacený kyslíkem na 90 % a více. Cílem je vyloučení dusíku ze vzduchu, protože dusík tvoří s ohledem na materiálové i energetické využití syntézního plynu nežádoucí složku. V případě zplyňování se vzniklý syntézní plyn podrobuje čištění ještě před vlastním užitím. S ohledem na „redukční“ atmosféru mají nežádoucí složky vzniklé z přítomných prvků jiný charakter než při spalování, např. ze síry vzniká sirovodík, a je rovněž značně potlačena tvorba vyšších uhlíkatých látek s kyslíkem.

Proces se skládá z několika základních pochodů: sušení, odplynění prchavých podílů hořlaviny, redukce a oxidace. Tyto jednotlivé dílčí procesy mohou probíhat buďto postupně – v sesuvných generátorech, či souběžně – ve fluidních a hořákových generátorech. Teplo je do procesu dodáváno přímo, tj. částečným spalováním biomasy v reaktoru (jedná se o tzv. autotermní zplyňování), anebo nepřímo – přísunem tepla zvenku, tzv. alotermní zplyňování. Prísun tepla pro alotermní zplyňování může být zajištěn následovně:

- transportem tepla teplosměnnou plochou,
- transportem tepla obsaženého v inertním materiálu,
- např. cirkulací fluidní vrstvy,
- vstupními materiály, tj. předehřátým zplyňovacím médiem, palivem či plynem pro pneumatický transport.

Syntézní plyn

Syntézní plyn se skládá z hlavních složek, jimiž jsou výhřevné permanentní plyny (CO , H_2 a CH_4), balastní permanentní plyny (CO_2 a N_2) a samozřejmě vodní pára. Dále plyn tvoří vedlejší složky a tuhé znečišťující látky (dehet, popeloviny, nedopal) a sloučeniny S, Cl, N aj. Složení plynu nelze generalizovat, protože je závislé na fyzikálně-chemických vlastnostech tuhého paliva, na typu zplyňovacího reaktoru a na provozních podmínkách generátoru. Příkladem je složení plynu z fluidního zplyňování dřevní biomasy různými zplyňovacími tekutinami – vzduchem, vodní parou a paro-kyslíkovou směsí. Hodnoty jsou uvedeny v tabulce 17.

Tabulka 17: Hlavní složky plynu ze zplyňování dendromasy

Parametr	Jednotka	Zplyňování vzduchem (autotermní)	Zplyňování parou (alotermní)	Zplyňování paro- kyslíkovou směsí (autotermní)
Výhřevnost	$[\text{MJ}\cdot\text{m}_\text{N}^{-3}]$	4–6	12–14	12–15
H_2	[%]	11–16	35–40	25–30
CO	[%]	13–18	25–30	30–35
CO_2	[%]	12–16	20–25	23–28
CH_4	[%]	3–6	9–11	8–10
N_2	[%]	45–60	<1	<1

Zplyňovací reaktory

Reaktory se sesuvným ložem (moving bed reactor)

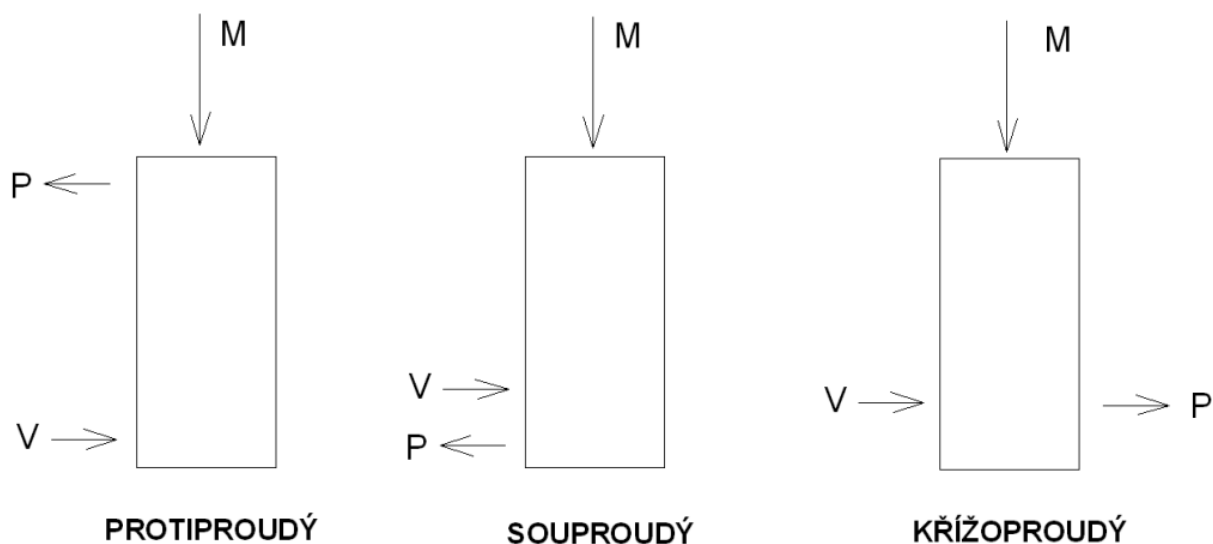
Jak je z názvu patrné, reaktor dostal svoje jméno podle toku materiálu uvnitř reaktoru. Nicméně někteří autoři poukazují na to, že pohyb materiálu je pomalý a nazývají tento typ reaktoru reaktor s pevným ložem. Existují dva typy reaktoru se sesuvným (pohyblivým) ložem:

- protiproudý reaktor
- souproudý reaktor
- reaktory s křížovým tokem

V protiproudých reaktorech je reaktor plněn palivem z horní části. Zplyňovací prostředek (vzduch, kyslík, pára nebo jejich směs) se mírně zahřeje a vstupuje do zplyňovače přes rošt umístěný ve dně reaktoru, přičemž zplyňovací prostředek proudí v protisměru toku paliva. U těchto typů reaktorů se často objevují problémy s klenbováním vrstvy paliva, což vede k tvorbě plynu o proměnlivém složení. Jsou provozovány v autotermním režimu a produkují většinou nízkovýhřevný plyn. Jejich výhodou je relativně jednoduchá konstrukce a robustnost, nevýhodou pak omezení ve výkonu a požadavky na palivo o granulometrii 5–100 mm a homogenním tvaru a složení, aby bylo klenbování paliva omezeno na minimum.

V souproudém reaktoru je palivo také většinou přiváděno z horní části reaktoru. Zplyňovací prostředek (většinou vzduch) proudí z jedné strany reaktoru a mísí se s produkty zplyňovacího procesu. V tomto momentu se plyny a pevné látky (popel a různé meziprodukty) pohybují v reaktoru paralelně – dochází k souproudu.

Reaktory s křížovým tokem se potom vyznačují tím, že zplyňovací prostředek proudí kolmo k dávkovanému palivu. Nákresy jednotlivých typů jsou zobrazeny na obrázku 5.



Obrázek 5: Schématické zobrazení různých typů technologií zplyňování v sesuvném loži (V – vzduch, P – plyn, M – materiál)

Reaktory s fluidním ložem

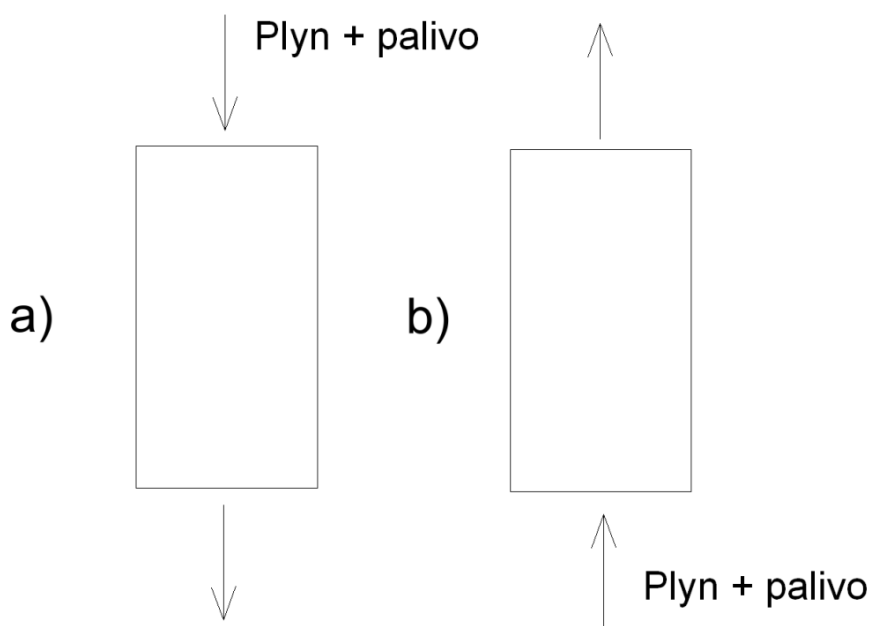
Princip je stejný jako v případě fluidních kotlů. Zplyňovací prostředek proudí skrze vrstvu zrnitého materiálu (v případě biomasy je to většinou písek o určité zrnitosti), přičemž rychlost zplyňovacího prostředku je taková, že částice biomasy se dostávají do vznosu. Celá vrstva má potom podobné vlastnosti jako kapalina.

Reaktory s fluidním ložem obvykle pracují při teplotách 800 – 1000 °C , aby se zabránilo zpékání popela. Výhodou této technologie je, že obvykle nemají problémy spojené s vysokým obsahem popela. Dalšími výhodami je, že dochází k rychlému promíchávání fluidní vrstvy a umožňuje zplyňování různých druhů paliv. Dochází také k rovnoměrné distribuci tepla v reaktoru a intenzivnímu přestupu tepla Tyto vlastnosti umožňují dimenzovat fluidní generátory i na větší objemy a zpracovávat palivo s proměnlivou vlhkostí, variabilním složením a s vyšším obsahem popela. Jedná se o reaktory technologicky pokročilé z důvodu jejich rozsáhlého použití pro spalovací procesy.

Reaktory pro zplyňování v unášené vrstvě (hořákové zplyňování)

Tento typ reaktorů je využíván v tzv. integrovaných kombinovaných cyklech zplyňování (IGCC). Teploty v těchto reaktorech dosahují až 1400 °C a tlaku mezi 20 a 70 bar. Práškové palivo vstupuje do reaktoru společně se zplyňovacím prostředkem, přičemž velikost částic paliva by měla být menší než 75 μm. Palivo může být také promícháno s vodou. Tato suspenze je potom vhodnější pro vstřikování do reaktoru, zvláště pod vysokým tlakem.

Rychlost proudícího plynu (zplyňující prostředek) je dostatečně vysoká na to, aby došlo k pohybu částic. Pokud do reaktoru je dávkovaná suspenze, tak jeho objem musí být o něco větší než „suchá“ verze reaktoru. Důvodem je, že uvnitř reaktoru dochází k odpařování vody. Tento typ reaktoru také ke svému provozu spotřebuje o 20 % více kyslíku než v „suché“ verzi. Schématický náčrt reaktoru je uveden na obrázku 6.



Obrázek 6: Schématický náčrt reaktoru pro zplyňování v unášené vrstvě a) s dolním tokem, b) s horním tokem.

Reaktory s duálním fluidním ložem

Tento typ reaktoru se používá pro výrobu syntézního plynu s vyšší výhřevností, než může být dosaženo reaktorem s jedním fluidním ložem. Technologie se skládá ze dvou reaktorů:

- první reaktor má funkci zplyňovacího reaktoru, který je ohříván pískem nebo jiným horkým inertním materiálem z druhého reaktoru
- v druhém reaktoru dochází ke spalování zbytků z prvního reaktoru

Nejúspěšnější koncept duálního fluidního reaktoru v Evropě je tzv. reaktor s rychlou vnitřní cirkulací fluidního lože FICFB – Fast internal circulating fluidized bed. Proces FICFB fyzicky odděluje zplyňovací a spalovací reakce, aby byl získán plyn s velmi nízkým obsahem dusíku. Biomasa vstupuje do prvního zplyňovacího reaktoru, kde je vysušena, odplyněna, a přeměněna na CO, CO₂, CH₄, H₂, vodní páru a dehty. Zároveň probíhají reakce s vodní parou. Zplyňovací a spalovací prostor je propojen svodkou, kterou je transportován materiál fluidní vrstvy se zbytky uhlíku do spalovacího prostoru, kde je téměř všechn zbyvající uhlík spálen. Ohřátý materiál fluidní vrstvy je oddělen od spalin na cyklónu a dávkován přes fluidní sífón

zpět do zplyňovací části. Potřebné teplo k ohřátí fluidní vrstvy je získáno spálením zbytku uhlíku a regulováno částečnou recirkulací vyrobeného energetického plynu do spalovací části nebo přidáním dalšího paliva. Ve zplyňovací části je fluidačním médiem vodní pára a ve spalovací části vzduch. Teplo potřebné ke zplynění biomasy v prvním reaktoru je procesem dodáváno cirkulací materiálu fluidní vrstvy ze spalovací části a přes společnou teplosměnnou plochu spalovací a zplyňovací části.

Plazmové zplyňování

Tato technologie se dá principálně využít pro městský komunální odpad, ale i jiný odpad jako například papír, plasty, sklo, kovy, textil, dřevo, gumu a pod. Plazma je obecně plyn, v kterém alespoň část atomů nebo molekul je částečně nebo zcela ionizován. Plazma vnikne pomocí elektrického výboje uvnitř plynu. Vzniklá plazma dosahuje vysokých teplot, kde jsou jednotlivé ionizované molekuly vstupního materiálu přetvářeny na syntézní plyn. Zároveň však dochází k tání anorganických složek jako například sklo, kovy, silikáty apod. a dochází tak ke vzniku strusky. Proces plazmového zplyňování může dosahovat teplot v rozmezí 2000 až 30000 °C. V současné době existují technologie, kde plazmové zplyňování s fluidním zplyňováním jsou zařazeny v sérii, nicméně je nutné podotknout, že vše je zatím v oblasti výzkumu.

Čištění syntézního plynu

Kromě syntézního plynu během zplyňování vznikají další nežádoucí látky. Jedná se o pevné částice, dehet, alkálie, sloučeniny síry (H_2S , COS , CS_2 a organické sloučeniny), dusíku (NH_3 a HCN), halogenů a jiné. Zastoupení nečistot v plynu je závislé na technologii zplyňování a na složení biomasy. Nároky na čistotu plynu se liší dle jeho následné aplikace.

Obecně existují dva základní přístupy k čištění plynu, které se vzájemně doplňují. Jedná se o tzv. primární opatření a sekundární opatření. Primární opatření jsou metody týkající se samotného procesu zplyňování, které se uplatňují přímo v generátoru. Jsou to např. volba vhodného zplyňovacího média, vhodné teploty zplyňování, vhodného tlaku zplyňování atd. U fluidních generátorů se také naskýtá možnost ovlivňovat kvalitu generátorového plynu použitím katalyzátorů ve fluidním loži. Sekundárními opatřeními je rozuměno použití návazných technologií, jako jsou např. cyklóny, filtry, mokré vypírky (skrubry), katalytické reaktory a jiné. V rámci sekundárního čištění se dají rozlišit dva základní přístupy k čištění plynu: nízkoteplotní a vysokoteplotní čištění. Nízkoteplotní čištění v sobě zahrnuje kontakt plynu s kapalinou, tedy olejem anebo vodou. Plyn bývá ochlazen až pod bod varu těchto

kapalin. Pro některé aplikace musí být ale plyn následně znovu zahřát na vyšší teplotu. Aby nemusel být plyn nejdříve ochlazován a následně opět zahříván, čímž dochází ke ztrátám exergie plynu, je možné použít vysokoteplotní čištění plynu, při kterém jsou jednotlivé nečistoty odstraňovány pomocí sorpčních a katalytických metod za vyšších teplot.

Využití syntézního plynu

Využitelnost generátorového plynu závisí primárně na jeho kvalitě, tj. výhřevnosti, obsahu využitelných složek a na jeho čistotě. Z hlediska energetického obsahu lze generátorový plyn dělit na nízko-energetický plyn a středně-energetický plyn. Nízko-výhřevný (chudý) plyn o výhřevnosti $2,5 - 8,0 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ z autotermního zplyňování vzduchem bývá nejčastěji využíván pro průmyslový otop nebo je spolu-spalován za účelem kombinované výroby tepla a elektrické energie. Jeho využitelnost pro náročnější aplikace je omezená. Středně-výhřevný plyn o výhřevnosti $>10 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ z autotermního zplyňování paro-kyslíkovou směsí nebo z alotermního zplyňování vodní párou může být použit pro kombinovanou výrobu tepla a elektrické energie s vyšší účinností než za použití nízko-výhřevného plynu. Středněvýchřevný plyn bývá použit i jako syntézní plyn využitelný v syntézních procesech při produkci rozličných chemikálií, či transportních paliv. Syntézní plyn mívá navíc upraven poměr jednotlivých složek (CO a H_2) v závislosti na konkrétní aplikaci.

Elektrickou energii a teplo je možné vyrábět z energetického plynu v tepelných strojích, tj. v plynovém motoru a plynové turbíně, nebo v palivových článkách. Možnost využití v jednotlivých zařízeních závisí primárně na čistotě a tlaku plynu. Při použití plynového motoru jsou na čistotu plynu kladeny výrazně nižší požadavky než při použití plynové turbíny nebo vysokoteplotního palivového článku. Různé způsoby využití plynu ze zplyňování jsou technologicky a ekonomicky vhodné pro určité výkonové měřítko. V současné době jsou komerčně využívány technologie na spalování syntézního plynu v plynovém motoru. Využití syntézního plynu v plynových turbínách nebo ve vysokoteplotních palivových článkách je v současné době ve fázi testování a výzkumu.

6. KAPALNÁ BIOPALIVA

Obecně biopaliva jsou definována jako kapalná paliva, plynná paliva či tuhá paliva, která jsou vyrobena z biomasy. Mezi biopaliva se tedy může řadit celá škála paliv jako například etanol, metanol, bionafta, bionafta připravená pomocí Fischer-Tropschovy metody, metan případně i vodík. Přičemž mezi nejčastěji diskutovaná paliva patří především bionafta a bioetanol, tedy kapalná biopaliva.

Biopaliva ve světě v současné době hrají poměrně velkou roli. Zajímavá situace je především v rozvojových zemích, které pomocí biopaliv hledají cestu ke snížení závislosti na dovozu ropy ze zahraničí, případně snížení emisí CO₂ a v neposlední řadě také splnění cílů rozvoje venkova. Mezi rokem 1980 a 2005, celosvětová produkce biopaliv vzrostla ze 4,4 na 50,1 milionu tun.

Předpokládá se, že do roku 2050 může být na celém světě vyrobeno takové množství biopaliv, které se rovná ekvivalentu energie 300 až 450·10¹² GJ. Přičemž v roce 2007 primární spotřeba energie pro dopravu činila 100·10¹² GJ.

Příkladem masivního rozvoje kapalných biopaliv v dopravě je Brazílie, kde vláda učinila kroky k velké podpoře tohoto obnovitelného zdroje energie. Pro účely výroby biopaliv je zde užitá cukrová třtina, pomocí níž je vyráběn bioethanol. V roce 2004 byl v této zemi 14% podíl tohoto paliva na trhu a v roce 2007 to bylo již 20 %. V roce 2006 70 % nových automobilů prodaných v Brazílii bylo vybaveno technologií flex-fuel, která umožňuje spalovat čistý etanol a nebo směs konvenčního paliva a etanolu.

Kapalná biopaliva jsou také nedílnou součástí dopravy a zemědělské výroby v každé členské zemi Evropské unie. Je to hlavně důsledek nařízení Evropského parlamentu a směrnice Rady 2003/30/ES. Tato směrnice přikazuje v oblasti dopravy do roku 2020 nahradit 20 % tradičních pohonných hmot alternativními palivy. Z tohoto důvodu by jednotlivé členské státy měly zajistit, aby na trh bylo uvedeno minimální procento obnovitelných pohonných hmot. Česká republika, podobně jako ostatní státy Evropské Unie, na to zareagovala mícháním biopaliv s palivy konvenčními. Například nafta obsahuje 6 % objemových bionafty a benzín obsahuje 4,1 % objemových bioetanolu. V tabulce 18 jsou uvedeny podíly biopaliv v jednotlivých státech Evropské unie.

Tabulka 18: Podíl biopaliv v jednotlivých státech EU

	Celkový podíl	Biopaliva v mot. naftě	Bioethanol v mot. benzínech
Rakousko	6,25 % e.o.	min 6,3 % e.o.	min. 3,4 % e.o.
Belgie	4 % V/V	4 % V/V	-
Bulharsko	5,75 % V/V	6 % V/V	4,1 % V/V
Česká republika	4,22 % e.o.	6 % V/V	-
Kypr	2,5 % e.o.	-	-
Dánsko	5,75 % e.o.	-	-
Estonsko	5,75 % e.o.	-	-
Finsko	6 % e.o.	-	-
Francie	7 % e.o.	7 % e.o.	7 % e.o.
Německo	6,25 % e.o.	min. 4,4 % e.o.	min. 2,8 % e.o.
Řecko	6,5 % e.o.	-	-
Maďarsko	4,8 % e.o.	min. 4,8 % V/V	min 4,8 % V/V
Irsko	4 % e.o.	-	-
Itálie	4,5 % e.o.	-	-
Lotyšsko	5,75 % e.o.	5 % V/V	5 % V/V
Litva	5,75 % V/V	-	-
Holandsko	5,25 % e.o.	min. 3,5 % e.o.	min. 3,5 % e.o.
Norsko	5 % V/V	5 % V/V	5 % V/V
Polsko	6,65 % e.o.	-	-
Portugalsko	5 % e.o.	6,75 % V/V	-
Rumunsko	5,75 % e.o.	5 % e.o.	5 % e.o.
Slovensko	5,75 % e.o.	min. 5,2 % V/V	min. 3,2 % V/V
Slovinsko	6 % e.o.	-	-
Španělsko	6,5 % e.o.	7 % e.o.	min. 4,1 % e.o.
Švédsko	-	5 % V/V	6,5 % V/V
Velká Británie	4,5 % e.o.	-	-

Nicméně v současné době je velmi diskutována otázka, do jaké míry produkce biopaliv ovlivňuje cenu potravin, vliv rozlehlých monokulturních zemědělských ploch (kde se pěstují plodiny vhodné na výrobu biopaliv) na ekosystém a v neposlední řadě i energetická náročnost produkce a výroby biopaliv. V závislosti na tomto faktu se mnoho výzkumných institucí věnuje vývoji biopaliv druhé generace, které jsou vyráběny z odpadní biomasy.

Procesy biopaliv druhé generace se liší od první generace:

- komplexním zpracováním nástřiku biomasy,

- využitím „nepotravinářských“ víceletých rostlin (dřevní biomasa, rychlerostoucí dřeviny a traviny) a lignocelulózových zbytků a odpadů (dřevní štěpka z proklestu a zbytky úrody, nadbytečná sláma ze zemědělství).

Nový trend výzkumu směřuje k valorizaci vedlejších produktů ze zpracování biomasy. Příkladem může být využití glycerolu při výrobě bionafty. Navrhované projekty vycházejí z představy konvenční ropné rafinérie, kde ropa je výchozí surovinou pro výrobu širokého spektra paliv, mazacích olejů, dehtů a petrochemikálií. Vizí je biorafinérie, kde bude biomasa zpracovávána pomocí různých druhů mikroorganismů a pomocí dalších rozkladných procesů na různé výrobky. Odpadní vody budou znovu využívány v biorafinérii. Zbytky biomasy budou následně vráceny do přírody jako organický materiál.

Při přípravě biopaliv 1. generace se uplatňují hlavně procesy fyzikálně-chemické povahy, přičemž chemické děje probíhaly za velmi mírných okrajových podmínek (nízké teploty a tlaky). Pro paliva 2. generace jsou charakteristické následující, především chemické přeměny, jakými jsou:

- tepelné krakování,
- výroba syntézního plynu – zplyňování,
- katalytické krakování,
- Fischer-Tropschova syntéza,
- pyrolýza a karbonizace,
- hydrogenace a dehydrogenace,
- katalytický reforming,
- hydrorafinace a hydrokrakování,
- parní reforming,
- dekarboxylace.

V tabulce 19 je uvedena všeobecná charakteristika surovin a procesů souvisejících s biopalivy druhé generace.

Tabulka 19: Klasifikace biopaliv druhé generace

Biosložka	Specifické biopalivo	Biomasa-surovina	Technologický proces
Bioetanol	Etanol z celulózy	Ligno-celulózové materiály	Enzymatická hydrolýza a fermentace
Syntetické biosložky	Syntetické uhlovodíky (BTL, FT)	Ligno-celulózové materiály	Zplyňování a syntéza
	Biometanol		
	Vyšší alkoholy		
	Dimetyléter		
Bionafta	Etanol a metyltetrahydrofuran	Rostlinné oleje, živočišné tuky	Hydrogenační rafinace
	Syntetická nafta (NExBTL, H-Bio,)		Katalytické krakování
Metan	Syntetická nafta z krakování	Ligno-celulózové materiály	Zplyňování a syntéza
Biovodík	Syntetický zemní plyn	Ligno-celulózové materiály	Zplyňování a syntéza
	Vodík	Ligno-celulózové materiály	Biologické procesy

V následující tabulce 20 jsou uvedeny příklady odpadů, které lze využít při výrobě biopaliv druhé generace. V tabulce 21 jsou potom uvedeny příklady mezinárodních projektů, které již v současnosti zpracovávají odpad za účelem výroby biopaliv druhé generace

Tabulka 20: Příklady odpadů, jež lze zpracovat za účelem výroby biopaliva

Typ odpadu	Typ biopaliva
Zbytky ze zemědělské výroby	
Sláma	Methanol ² , Ethanol ^{1,2}
Obilné slupky	Methanol ² , Ethanol ^{1,2} , FT-Diesel ²
Rostlinné zbytky	Methanol ² , Ethanol ² , FT-Diesel ²
Zelený odpad	
Odřezky trávy	Ethanol ^{1,2}
Seno	Methanol ² , Ethanol ^{1,2} , FT-Diesel ²
Zbytky dřeva	
Neupravený dřevní odpad	Methanol ² , Ethanol ² , FT-Diesel ²
Dřevo pocházející z údržby zeleně	Methanol ² , Ethanol ² , FT-Diesel ²
Odřezky	Methanol ² , Ethanol ² , FT-Diesel ²
Zbytky z těžby dřeva	Methanol ² , Ethanol ² , FT-Diesel ²

Smíšený odpad	
Zbytky ze zpracování potravin	Ethanol ¹
Organický odpad	Methanol ² , Ethanol ^{1,2} , FT-Diesel ²
Odpadní tuk nebo olej	Biodiesel ³

¹ anaerobní fermentace, ² zplyňování a syntéza, ³ transesterifikace

Tabulka 21: Příklady mezinárodních projektů v průmyslovém měřítku

Firma/projekt	Země	Zpracovávaný materiál	Typ biopaliva
Enerkem	Kanada	Tříděný biologický odpad, odpadní dřevo	Etanol
St1 Biofuels Oy	Finsko	Potravinářské zbytky	Etanol
Aquafinca Saint Peter Fish	Honduras	Rybí olej z průmyslu zpracování ryb	Bionafta
Ineos Bio	USA/Velká Británie	Odpad a zbytky z procesu zplyňování	Etanol

V budoucnosti se také na světovém trhu očekává rapidní expanze biopaliv připravených z řas, tzv. biopaliva 3. generace. Do této oblasti se soustřeďuje vysoký zájem a investice ropných firem.

V celém světě narůstá urgentní požadavek na vstupní suroviny pro udržitelnou výrobu alternativních paliv, které nekonkurují výrobě potravin.

V porovnání s jinými surovinami řasy představují perspektivní zdroj pro FAME (fatty acid methyl ester), bioetanol a letecká paliva bez ohrožení potravinových zdrojů, deštných pralesů a nebo orné půdy. Řasy jsou nejrychleji rostoucí rostliny na světě a jsou vysoce produktivní (viz tabulka 22). Stejně jako ostatní rostliny používají řasy fotosyntézu. Energie se skladuje v buňkách ve formě lipidů (zdroj oleje) a sacharidů. Řasy (v literatuře též uváděné jako algae) je možné konvertovat na FAME, bioetanol, bioolej a letecká paliva. V současnosti se v oblasti využití řas řeší na univerzitách a v laboratořích desítky výzkumně-vývojových projektů. V komerční sféře probíhají pilotní testy a demonstrační projekty.

Tabulka 22: Produkce olejů různými rostlinami

Rostlina	Produkce oleje (litr na hektar)
Sója	380 – 475
Řepka	1 140 – 1 420
Dávivec	1 660 – 2 370
Palma	6 200
Řasy	47 000 – 95 000

Poloprovozní jednotky již přeměňují řasy na biooleje, které mohou být následně rafinované na biodiesel, biobenzín, letecká paliva apod. V České republice jsou podniky, které se zabývají výrobou biopaliv začleněny do Sdružení pro výrobu bionafty. Mezi tyto podniky například patří: AGRICOS s.r.o. Stod., AGROCHEM a.s. Lanškroun, AGROPODNIK a.s. Jihlava, Farnet a.s. Česká Skalice, Glycona s.r.o. Otrokovice, OLEO CHEMICAL a.s. Liberec atd.

Na Slovensku mezi největší výrobce patří společnosti, které združuje Biopalivový holding. Mezi největší společnosti, které jsou součástí holdnigu patří například společnost MEROCCO, a.s. nebo Polnoservis, a.s. a Enviral, a.s. Momentálně se na Slovensku ročně vyprodukuje 130 tisíc m³ bioetanolu a 100 tisíc tun biodieselu. Na výrobu uvedeného množství biopaliv se spotřebuje 204 tisíc tun řepkového semena, 120 tisíc tun oleje a 300 tisíc tun kukuřice. Přičemž do současnosti se do výroby biopaliv investovali finanční prostředky v objemu 140 miliónů EUR a přímo nebo nepřímo tento průmysl poskytuje asi 1500 pracovních míst.

Tato kapitola se bude dále podrobněji zabývat dvěma nejčastěji používanými kapalnými biopalivy – bionaftou a bioetanelem.

6.1 Bionafta

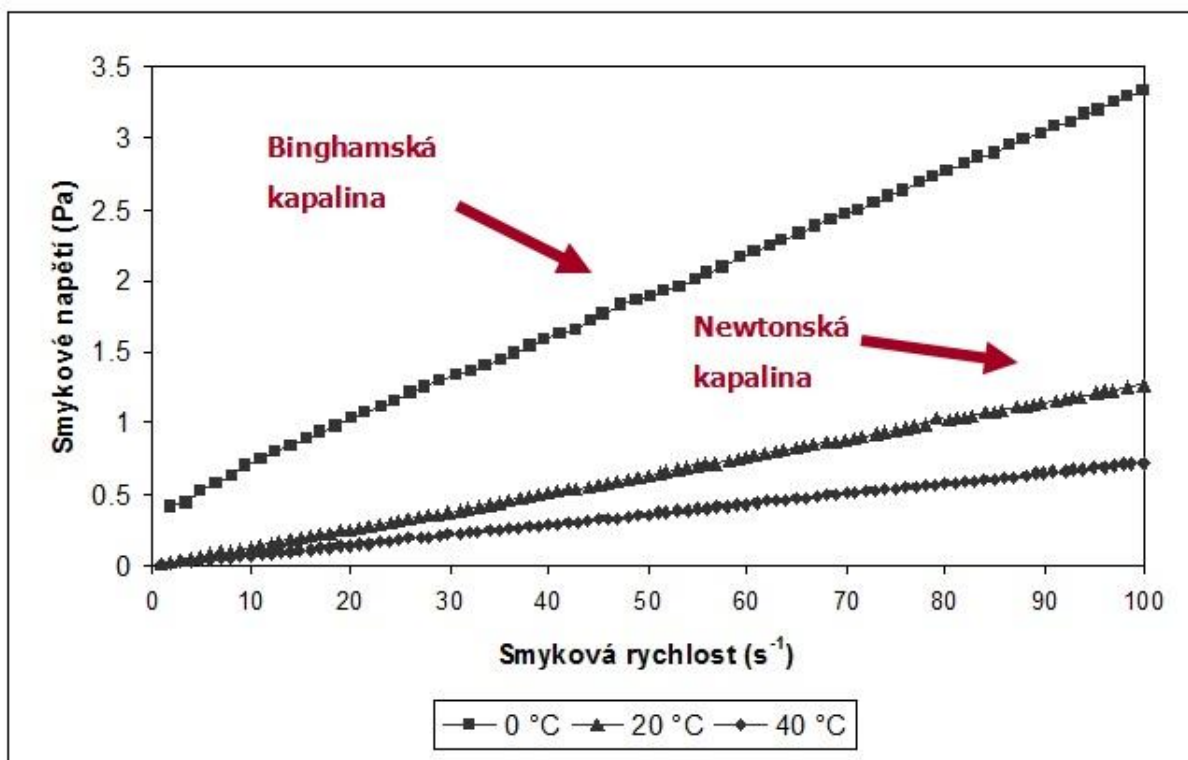
Bionaftou rozumíme obnovitelné palivo pro vznětové motory, které je odvozeno z živočišných nebo rostlinných olejů. Jedná se například o řepkový olej, sojový olej, slunečnicový olej, palmový olej, použité oleje z kuchyní, hovězí tuk, tuk z ovcí a drůbeže. Bionafta je kapalina s jasnou, jantarově žlutou barvou s viskozitou podobnou naftě. Bod vzplanutí je nižší u bionafty než u nafty. Na rozdíl od nafty je také bionafta relativně snadno biologicky odbouratelná. Při spalování bionafty také oproti klasické naftě dochází k redukci některých škodlivých emisí. Základní vlastnosti bionafty jsou uvedeny v tabulce 23. Technicky vzato je bionafta je palivo určené pro vznětové motory, které se skládá z monoalkylesterů s dlouhým řetězcem mastných kyselin získaných z živočišných tuků nebo rostlinných olejů a splňující požadavky technických norem.

Z chemického hlediska se bionafta označuje jako monoalkylester kyseliny (zejména se jedná o methyl- nebo ethyl-ester) s dlouhým řetězcem mastných kyselin odvozených od přírodních lipidů až po transesterifikaci. Bionafta se obvykle vyrábí reakcí rostlinného oleje nebo živočišného tuku s methanolem nebo ethanolem v přítomnosti katalyzátoru, čímž se získá methyl-nebo ethylester (bionafta) a glycerin.

Tabulka 23: Obecné vlastnosti bionafty

Vlastnost	Jednotka	Hodnota
Dynamická viskozita	Pa·s	0,005 – 0,007 při 30 °C
Hustota	kg·m ⁻³	860–900 při 20 °C
Bod varu	°C	200
Bod vzplanutí	°C	155–180
Tlak nasycených par	mm Hg	< 5 při 22 °C
Rozpustnost ve vodě	-	Nerzpustný
Vůně	-	Mýdlový zápach
Biodegradabilita	-	Stupeň biodegradability je vyšší jak u nafty
Reaktivita	-	Stabilní, ale silně reaguje se silnými oxidačními činidly

Cílem procesu transesterifikace je snížení viskozity a obsahu kyslíku v rostlinném oleji. V tomto procesu se nechá alkohol (např. methanol, ethanol, butanol) reagovat s rostlinným olejem (mastné kyseliny) v přítomnosti alkalického katalyzátoru (např. KOH, NaOH) za současného vzniku glycerolu a bionafty. Tyto kapaliny jsou nemísitelné a tak snadno od sebe oddělitelné. Obecně platí, že methanol je pro transesterifikaci výhodnější než-li ethanol, a to především díky menší finanční náročnosti. Obecně platí, že při spalování bionafty spalovací motor vykazuje nižší výkon, což má za následek vyšší spotřebu spalovacího motoru. Nicméně co se týká obsahu síry v palivu, případně bodu vzplanutí, obsahu aromatických látek, případně biologické rozložitelnosti, bionafta vykazuje lepší vlastnosti než klasická nafta. Na druhou stranu nevýhoda bionafty je při nižších teplotách, kdy se viskozita bionafty prudce zvyšuje a mohou se měnit i reologické vlastnosti kapaliny. Reologické vlastnosti metylesteru řepkového oleje jsou uvedeny na obrázku 5, který popisuje závislost smykového napětí na smykové rychlosti. Experiment byl proveden na Mendelově univerzitě, v laboratoři Ústavu zemědělské, potravinářské a environmentální techniky.



Obrázek 7: Reogram metylesteru řepkového oleje

Hodnoty dynamické viskozity běžné nafty bez příměsí biosložek a hodnoty dynamické viskozity klasické nafty jsou uvedeny v tabulce 24. Odtud je patrné, že nárůst dynamické viskozity se snižující se teplotou je velmi výrazný.

Tabulka 24: Dynamická viskozita různých druhů paliv

Vzorek	Dynamická viskozita			
	-10 °C	10 °C	30 °C	50 °C
	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]
Metylester řepkového oleje	1.59	0.025	0.0117	0.00735
Bionafta	0.0612	0.012	0.00682	0.00438
Nafta bez příměsí biosložky	0.00635	0.00341	0.00232	0.00137

Výroba bionafty spočívá v zásadě ve třech krocích

- výroba surového oleje,
- rafinace surového oleje,
- esterifikace oleje

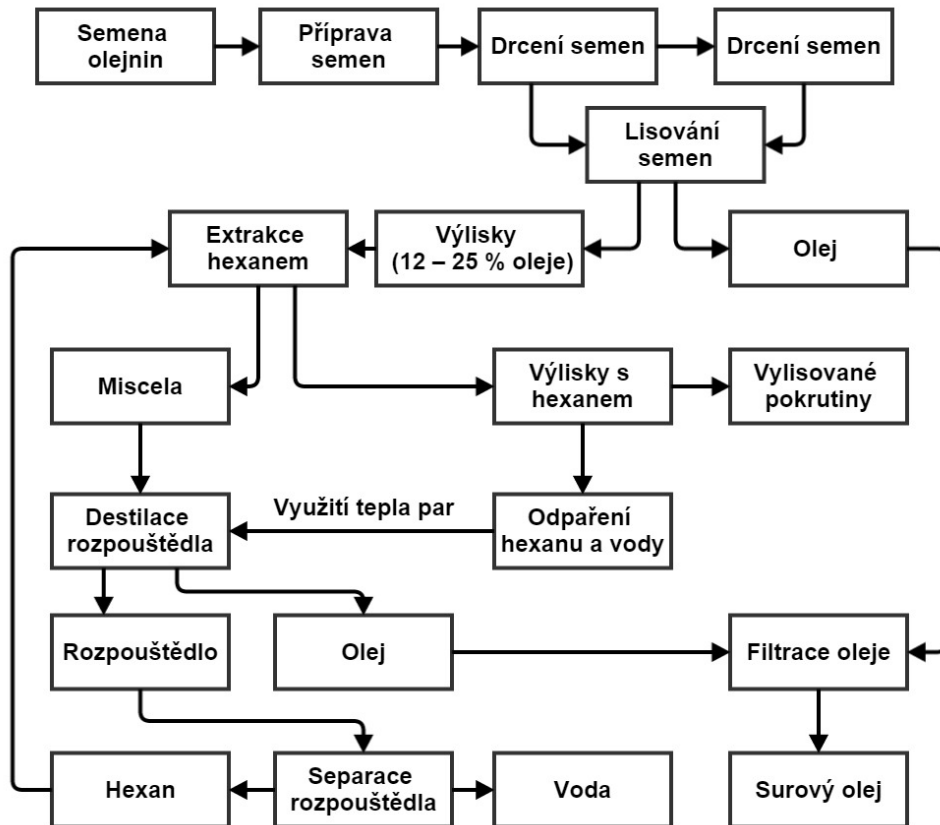
Výroba surového oleje

Výroba surového rostlinného oleje ze semen olejnin je dvoustupňový proces a běžně se používají dva základní technologické postupy, a to lisování semen systémem předlisování – dolisování a systémem lisování – extrakce organickým rozpouštědlem.

Olejová semena přímo sklizená z pole není možné (nebo jen velmi omezeně) ihned zpracovat lisováním a následně extrakcí. Nejdříve musí dojít k fázi přípravy. Cílem přípravy je oslabení buněk obsahující olej a vytvarování materiálu do formy, která tyto olejové buňky zpřístupní, aby se dosáhlo požadovaného výtěžku při relativně nízkých nákladech na výrobu.

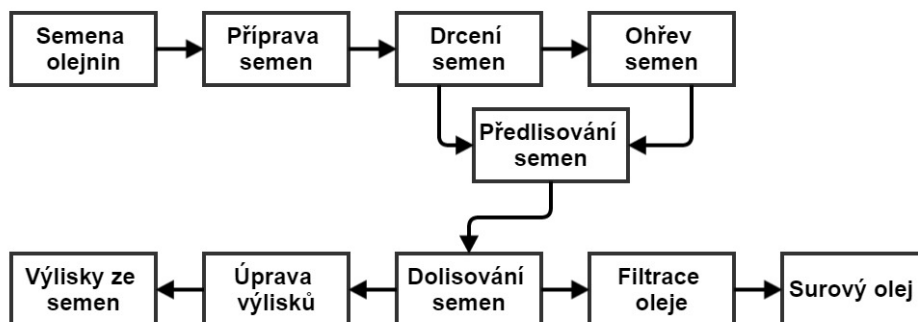
Prvním krokem přípravy je čištění semen od nečistot a neznámého materiálu. Následný krok spočívá ve výrobě vloček tvaru, který je výhodný pro získávání oleje. Vyčištěná semena projdou tzv. předkondicionací, kde se semena zahřátím na optimální teplotu připraví na vločkování. Vločkováním se dosáhne oslabení stěn buněk a snížení viskozity oleje. Tento proces ulehčuje vytěsnění oleje ze struktury semene. Následně vločky projdou kondicionací, kde se jejich teplota zvýší na optimum pro lisování. Při lisování se vylisuje olej a pevný zbytek zvaný výlisek. Mechanické nečistoty, které přejdou do oleje se odváží společně s olejem – následuje čištění oleje. Olej s pevnými částmi se číří. Tento proces spočívá v oddělování pevných částic a následné výrobě oleje čistého, který je však třeba ještě sušit. Oddělené pevné částice se vrací do hlavního materiálového toku před lis. Výlisek z řepkových semen je na výstupu z lisu křehký a drobný. Je třeba ho chladit vzduchem v chladiči výlisků.

Extrakce je kontinuální technologický proces, kde se za pomoci rozpouštědla (hexanu) získává z výlisků zbytek oleje. Vyextrahované výlisky se odstraněním oleje mění na šrot, z kterého se následně vytěsňuje hexan, dále se suší a chladí. Takto upravený šrot je přepravován do skladu šrotu. Hexan obsažený v oleji je separován v odparce. Vyrobený surový olej se suší, následně je shromažďovaný v nádrži. Hexan použitý v procesu extrakce se regeneruje a vrací se zpět do procesu.



Obrázek 8: Schéma technologie výroby řepkového oleje – systém předlisování – extrakce

I při technologickém procesu předlisování – dolisování (obrázek 9) probíhá příprava semen (čištění, loupání, kondicionování), drcení, případně vločkování semen, vlastní lisování, následné čištění oleje filtrací anebo odstředivou separací a úpravou výlisků. Lisování, které probíhá ve dvou krocích se uskutečňuje systémem předlisování – dolisování ve šroubových lisech, přičemž se lisovaná semena mohou tepelně předupravit anebo se lisují bez předcházejícího ohřevu, tzv. studené lisování. Po vylisování semen olejnin při použití této technologie zůstává ve výliscích asi 6 až 12 % oleje, což odpovídá výtěžnosti okolo 80 %. Uvedená technologie se většinou využívá při nižší výrobní produkci.



Obrázek 9: Schéma technologie výroby řepkového oleje - systém předlisování – dolisování

Vedlejším výrobkem zpracování semen olejnin jsou výlisky, které se vyznačují vysokým obsahem bílkovin (30 až 45 %), z tohoto důvodu se využívají jako krmivo pro hospodářská zvířata. Vzhledem k tomu, že se rostlinné oleje nepoužívají jen pro potravinářské účely, není odbyt výlisků vyvážený. S rostoucí spotřebou olejnin na výrobu biopaliv se vytváří přebytek produkce výlisků, a proto je potřebné pro tuto surovinu hledat jiné využití, například jako palivo za účelem přímého spalování, anebo jako surovinu pro výrobu pelet nebo briket.

Rafinace surového oleje

Protože vylisované surové oleje nejsou vhodné pro okamžité použití a to z důvodu, že obsahují řadu komponent netukového charakteru, musí následovat další úpravy vedoucí k odstranění těchto doprovodných, nežádoucích a v olejích nerozpustných látek. Mezi nerozpustné látky patří hlavně mechanické nečistoty, minerální látky, částice semen, buněčných tkání, bílkovin, sacharidů a také voda (cca 1 %), způsobující vysrážení původně rozpustných složek v oleji. Rozpustné složky v oleji zastupují mastné kyseliny, fosfolipidy, dusíkaté sloučeniny, jejich komplexy se sacharidy, lipochromy, alkoholy, uhlovodíky a dále potom tokoferoly, steroly, vitamíny A, D, E, K a vosky.

Technologické operace, pomocí nichž dochází k zušlechťování olejů, tzn. že jsou z olejů postupně odstraňované doprovodné látky, se nazývá rafinace. Rafinace olejů se skládá z následujících kroků:

- odslizení (H_3PO_4 , kyselina citrónová), odstranění slizů, fosfolipidů (např. pro výrobu MEŘO sa vyžaduje, aby obsah fosfolipidů v oleji byl pod 10 ppm fosforu),
- neutralizace volných kyselin hydroxidem sodným (NaOH),
- sušení (ohřátí při nižším tlaku),
- filtrace (odstranění pevných látek),
- bělení (přídavek hlinky), odstranění barevných látek,
- dezodorizace (vákuová destilace, stripování vodní parou).

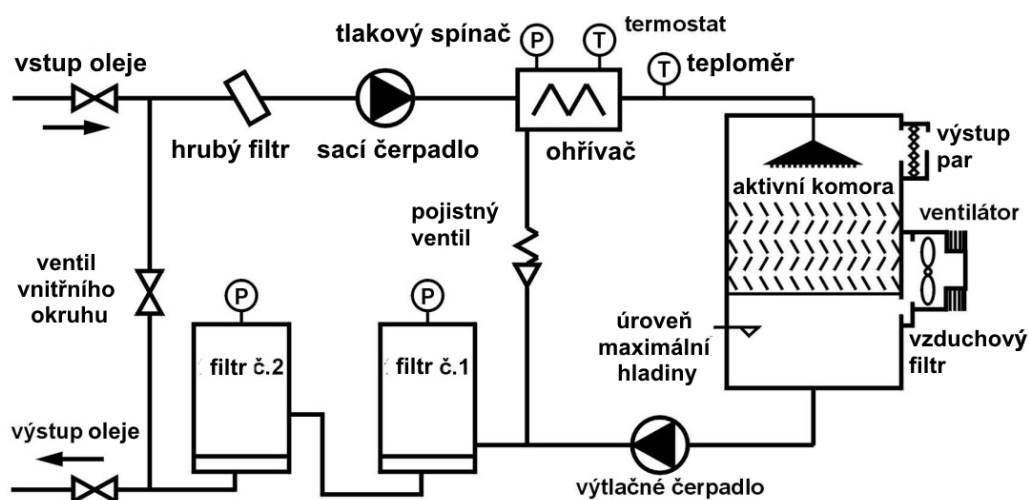
Z uvedených operací budou následně podrobněji popsány sušení a filtrace olejů.

Sušení a filtrace olejů

Po neutralizaci může následovat sušení. Mimo zbytkové vody se v tomto technologickém procesu z olejů odstraňují i velmi jemné tuhé částice. Olej nejdříve prochází přes hrubý filtr a následně vstupuje do ohřívací pece, kde se ohřívá na teplotu 70 až 80 °C. Po ohřátí je v sušící komoře rozstříkovaný na destilační výplň, přes kterou v opačném směru prochází suchý filtrovaný vzduch. Zde dochází k intenzivnímu sušení oleje, přičemž vzniklé páry se přes filtr ze sušící komory odvádějí.

V dalším kroku je olej výtlačným čerpadlem dopraven k filtračním zařízením, kde podstupuje dvojitou filtraci. Filtry jsou schopné z oleje odstraňovat částice větší než 1 μm.

Schéma technologického procesu sušení a filtrace olejů je uvedené na obrázku 10.



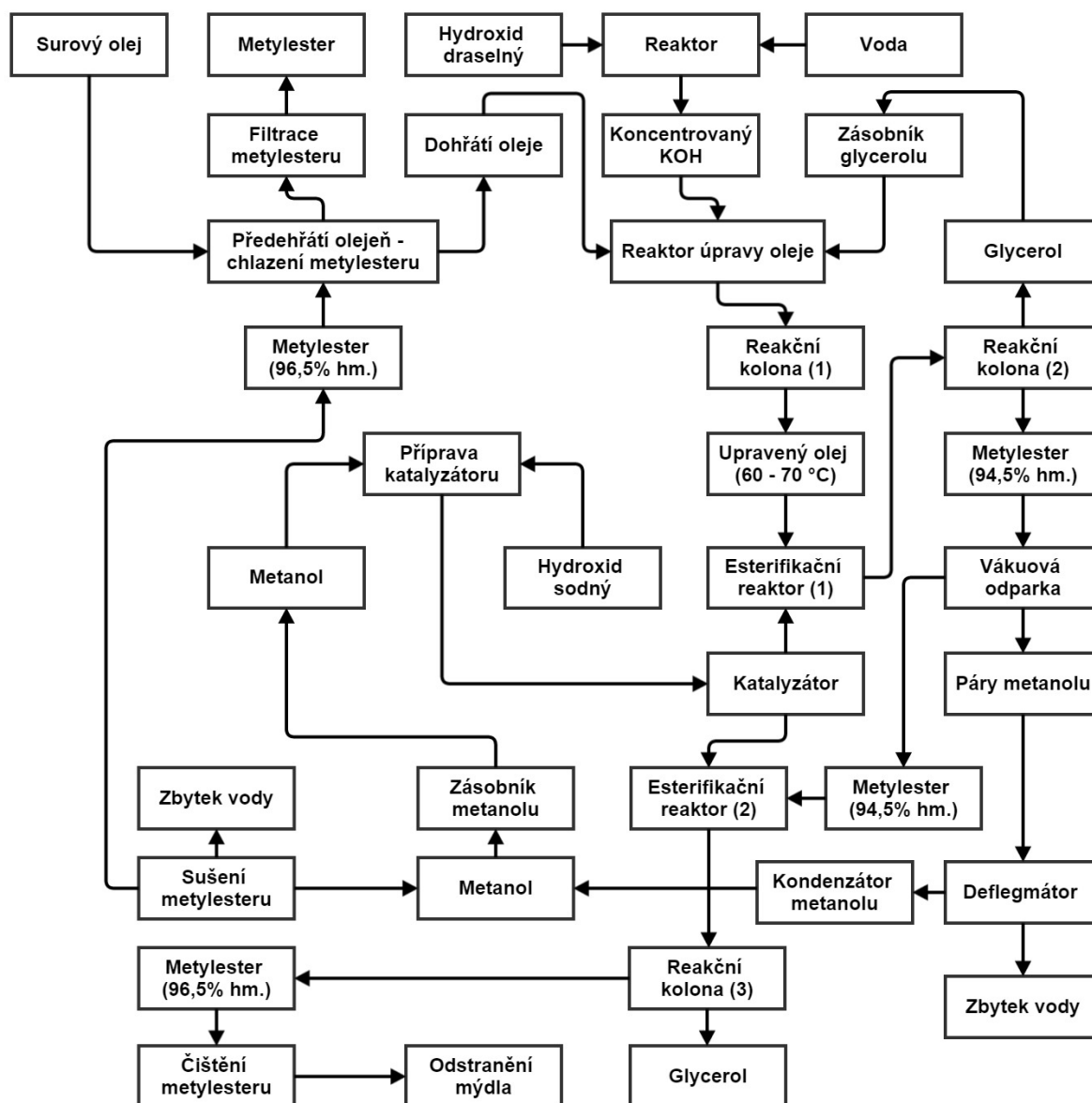
Obrázek 10: Schéma sušení a filtrace oleje

Esterifikace olejů

Aby bylo možné rostlinné oleje použít přímo v běžných motorech, je nutné je upravit rafinačním procesem nazývaným esterifikace. Jedná se o nejpoužívanější způsob snižování viskozity olejů ze semen olejných rostlin pomocí jednoduchých alkoholů. Při výrobě metylesteru řepkového oleje (MEŘO) se mísí metanol s hydroxidem sodným a následně s olejem vylisovaným ze semen řepky olejné. Esterifikací se z olejů získávají metylestery při současném uvolňování glycerolu.

Metylestery mastných kyselin se mohou vyrábět přímou esterifikací mastných kyselin metanolem anebo preesterifikací přírodních olejů a tuků metanolem, což je základní technologický postup výroby MEŘO.

Technologie výroby metylesteru rostlinných olejů preesterifikací je schématicky uvedený na obrázku 9. Surový řepkový olej se čerpadlem, které je regulované frekvenčním měničem, přečerpává přes deskový výměník tepla do zásobní nádrže. Ve výměníku tepla se olej přehřívá prostřednictvím metylesteru vystupujícího z technologického procesu preesterifikace, přičemž vystupující metylester tím, že předá teplo oleji se ve výměníku tepla ochladí. Přečerpaný olej se v zásobníku dohřívá na požadovanou teplotu esterifikační reakce a následně se přivádí do reaktoru úpravy oleje, kde se promíchává se směsí glycerolu a roztoku hydroxidu draselného (KOH), který se připravuje z hydroxidu draselného a vody. Reakcí s roztokem hydroxidu sodného se v oleji snižuje obsah fosforu a mastných kyselin. Po ukončení reakce se obsah reaktoru (olej, glycerol a roztok KOH) přečerpá do reakční kolony, kde postupně doreaguje. Upravený olej je následně přes protiproudý výměník tepla (teplota 60 až 70 °C) přečerpán do odměrné nádrže, odkud se v požadovaném množství napouští do turbulentního esterifikačního reaktoru. Zde se přidává potřebné množství katalyzátoru, který se připravuje z hydroxidu sodného a metanolu, a začíná probíhat reakce. Reakce probíhá za trvalého míchání při atmosférickém tlaku, protože esterifikační reaktor je přes vymrazovací jednotku odvětrávaný do atmosféry. V tomto stupni preesterifikace probíhají v turbulentním reaktoru reakce s hodnotou konverze oleje na metylester okolo 93 hmotnostních procent, přičemž teplota směsi je udržovaná na úrovni 60 až 70 °C. Po ukončení reakce je obsah reaktoru přečerpaný do reakční kolony, kde první stupeň preesterifikace kontinuálně pokračuje. Neustálý kontakt reaktantů je zabezpečovaný přečerpáváním reakční směsi a gravitačním oddělováním metylesteru od fáze glycerolu. V reakční koloně se hodnota konverze oleje na metylester zvyšuje asi o jedno hmotnostní procento.



Obrázek 11: Schéma technologického procesu preesterifikace olejů

Protože celá preesterifikace probíhá za přebytku metanolu, který v nákladech na výrobu metylesteru tvoří významnou položku, musí se metylester v dalším kroku zbavit přebytečného metanolu. Tento proces probíhá za zvýšené teploty a sníženého tlaku nástřikem metylesteru do vákuové odparky. Zde dochází k odparu metanolu s malým obsahem vody z metylesteru. Páry metanolu a vody přechází do deflegmátoru, kde nastává kondenzace zbytků vody tak, aby metanol mohl být opět použitelný do reakce. Po zkondenzování vody přechází páry metanolu do trubkového chladiče, kde kondenzují. Po kontrole kvality je metanol vrácen zpět do zásobníku metanolu, odkud je opět používán na přípravu katalyzátoru pro proces preesterifikace.

Vzhledem k tomu, že se rovnováha reakční směsi v prvním stupni preesterifikace nemůže posunout ve směru zvýšení koncentrace MEŘO na víc jak 94,5 hmotnostních procent, zůstává zde nezreagovaný olej v koncentraci 4 až 5 hmotnostních procent. Pro zvýšení stupně využitelnosti reakce je potřebné celý postup preesterifikace zopakovat. Technologický proces druhého stupně preesterifikace probíhá za stejných podmínek a ve stejných zařízeních jako první stupeň preesterifikace, jen reakční látky reagují v jiných poměrech.

Po ukončení prvního stupně preesterifikace vytvořený glycerol odtéká z reakční kolony do zásobníku glycerolu a metylester do odměrné nádrže, odkud je v požadovaném množství dávkovaný do esterifikačního reaktoru, kde probíhá druhý stupeň esterifikace. Po ukončení reakce je směs přečerpaná do reakční kolony, v které dochází k oddělování druhého stupně glycerolu od metylesteru. Hodnota surového MEŘO po druhém stupni preesterifikace dosahuje přibližně 96,5 hmotnostních procent.

MEŘO získané předcházejícími technologiemi je v podstatě úplně oddělený od glycerolu a nezreagovaného rostlinného oleje, ale obsahuje malé množství alkalických mýdel, vznikajících sekundárními reakcemi v důsledku přítomnosti volných mastných kyselin v rostlinném oleji. Tato mýdla je potřebné z MEŘO odstranit, protože mají negativní vliv na nízkoteplotní vlastnosti metylesteru a také negativně ovlivňují průběh konečné filtrace. Čištění metylesteru od mýdel se uskutečňuje extrakcí teplé vody za přítomnosti deemulgátoru. Extrakce probíhá ve dvou až třech fázích v reakčních zařízeních, která se velmi podobají zařízením prvního a druhého stupně preesterifikace, a to při mírně zvýšených teplotách.

Z důvodu, že obsah metanolu a vody má negativní vliv pro základní použití MEŘO jako paliva pro naftové motory, je jejich odstranění nevyhnutelné. Odstranění malých koncentrací metanolu a vody opět probíhá ve vákuové odparce. Pracovní teplota se pohybuje v rozsahu 80 až 110 °C, což představuje teploty, které jsou nad teplotou varu lehkodopařitelných složek, ale výrazně pod teplotou varu MEŘO při zvoleném nízkém tlaku. Po odpaření jsou páry metanolu a vody odváděny do kondenzátoru, přičemž metanol je dále oddělován od odpadního destilátu vody. Po technologickém procesu sušení dosahuje hodnota konverze oleje na metylester asi 98 procent hmotnostních.

Vysušený metylester se následně podrobuje konečné filtraci, která probíhá ve speciálních filtračních zařízeních zabezpečujících vysoký stupeň čistoty. Speciálně připravené vložky z mikrovláken se vyměňují na základě pozorování diferenciálního tlaku na sání a výtlačku čerpadla, a to asi cca 1 až 2 krát za měsíc. Před filtrací je potřebné zabezpečit aditivaci MEŘO, a to v závislosti na tom, jakou normu je potřeba dodržet.

Po filtraci se MEŘO přibližně skládá z cca 98 % metylesterů mastných kyselin řepkového oleje, do 1 % monotriglyceridů, diglyceridů a triglyceridů, do 0,3 % volných mastných kyselin, do 0,3 % metanolu a do 0,02 % volného glycerolu. Zbytek tvoří nezmýdelnitelné látky.

Porovnání některých vlastností metylesterů z různých rostlinných olejů v porovnání s motorovou naftou uvádí tabulka 25. Většina parametrů je závislá na použité technologii a dodržení výrobních postupů. Některé parametry jsou však dané použitou surovinou a technologicky je není možné ovlivnit.

Tabulka 25: Vybrané vlastnosti metylesterů z různých rostlinných olejů v porovnání s motorovou naftou

Metylestery rostlinných olejů	Hustota (16 °C)	Viskozita (40 °C)	Energetický obsah	Cetanové číslo	Jódové číslo
	[kg·m ⁻³]	[mm ² ·s ⁻¹]	[MJ·dm ⁻³]	-	-
Palmový	874	4,40	32,4	63 - 70	52
Řepkový	882	4,20	32,8	51 - 60	114
Slunečnicový	885	4,00	32,8	61,2	129
Lnový	891	3,70	33,0	52,5	2,1
Motorová nafta	835	2,31	35,5	> 48	-

Jedná se hlavně o jódové číslo, které je dané obsahem nenasycených kyselin a které se u slunečnicového oleje pohybuje v rozsahu hodnot 125 až 136, což se promítne do snížené oxidační stability metylesteru, ale na druhou stranu mírně zlepšuje jeho filtrovatelnost. Jódové číslo palmového oleje při hodnotách 44 až 54 naopak zvyšuje oxidační stabilitu. Taktéž vyšší obsah nenasycených mastných kyselin zhoršuje filtrovatelnost, protože se zvyšuje bod tání, hlavně u esterů kyselin palmového oleje.

Metylester řepky olejné dosahuje výhřevnost 37 MJ·kg⁻¹, což je 1,15 krát menší hodnota, jak u motorové nafty (42,7 MJ·kg⁻¹), v důsledku toho se zvyšuje spotřeba. Metylestery vykazují horší odolnost vůči změnám při skladování hlavně v přítomnosti vody, proto se doporučuje zkrátit dobu skladování. V tabulce 26 je uvedené porovnání energetických obsahů stejného množství různých paliv.

Tabulka 26: Porovnání energetických obsahů stejného množství různých paliv

Druh paliva	Energetický obsah [%]
Motorová nafta	100
Řepkový olej	97
Metylester řepkového oleje (MEŘO)	92
Benzín	91
Etanol	58
Metanol	44

Na výrobu metylesterů se používají také rostlinné oleje a tuky, které vznikají při různých operacích v potravinářském průmyslu, hlavně ze smažicích procesů, tzv. filtrovací oleje. Jde o produkty různého složení v závislosti na použitých olejích, případně tucích a mimo rostlinných olejů mohou obsahovat hydrogenované oleje a živočišné tuky, které mají vysoký obsah nasycených kyselin.

6.2 Bioetanol

Historicky vznik etanolu spadá do průmyslu výroby nápojů pomocí fermentace. V současné době se produkce etanolu výrazně zvyšuje a to především díky výrobě paliv. Celosvětově nejvíce etanolu se vyrábí z cukrové třtiny a kukuřice. Pro kvašení cukrů na etanol se používají speciální kvasinky. V případě použití sacharidů (např. použití kukuřice) je zapotřebí nejdříve u sacharidů provést chemickou konverzi na cukr. Po fermentaci je obsah etanolu v materiálu přibližně 10 %. Tato skutečnost vede k poměrně náročné separaci etanolu od zbytku materiálu, která je i energeticky náročná. Typickým reprezentantem tohoto procesu je destilace. Po destilaci ale může vzniknout azeotropní směs, kde je nutné dále ethanol oddělit speciálními postupy (např. pomocí molekulárního síta, azeotropní destilací, sušení vápnem atd.). Díky těmto energetickým či materiálově náročným postupům pozornost producentů směřuje ke snižování nákladů výroby, která spočívá v kultivaci jiných kmenů kvasinek, případně zdokonalování separačních metod.

Čistý bioetanol lze použít přímo v autech, a to se speciálně upraveným motorem nebo případně ve směsi s benzínem. Nicméně pro mísení s benzínem je třeba zajistit bezvodý etanol. Obvykle v tomto případě není potřeba žádných speciálních modifikací motorů,

nicméně je nutné podotknout, že je třeba se řídit pokyny výrobce automobilů (například kvůli uplatňování reklamace).

Výroba etanolu z obnovitelných zdrojů surovin je v současné době dražší než výroba syntetického etanolu nebo metanolu ze zemního plynu. Obecně lze také říci, že výroba ethanolu z cukrové třtiny je výrazně levnější než-li výroba etanolu z obilí nebo cukrové řepy. Z tohoto důvodu se v zemích jako je Brazílie a Indie, kde se cukrová třtina vyrábí ve značných objemech, výroba etanolu stává stále více nákladově efektivní alternativou k ropným palivům. V České republice je v současné době běžně na čerpacích stanicích k dostání palivo E85, což je směs ethanolu (85 %) a benzínu (15 %). Výhoda tohoto paliva oproti bionaftě je bezproblémové chování v zimních měsících, nevýhoda poté nižší výhřevnost, a to jak ve srovnání s bionaftu, tak i s klasickým benzínem. Pro porovnání hodnot dynamické viskozity pro bionaftu a palivo E85 jsou uvedeny v tabulce 27.

Tabulka 27: Hodnoty dynamických viskozit pro pro palivo E85 a bionaftu

Vzorek	Dynamická viskozita			
	-10 °C	10 °C	30 °C	50 °C
	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]
Bionafta	0,0612	0,012	0,00682	0,00438
E85	0,00382	0,00236	0,00133	0,000707

Přehled ve výrobě, v dovozu a vývozu a ve spotřebě je uveden v následující tabulce.

Tabulka 28: Bilance bioethanolu v ČR v letech 2010 až 2012

	2010 v tunách	2011 v tunách	2012 v tunách	Index 2011/2012
Výroba	94523	54412	102195	1,878
Dovoz	10361	35696	5184	0,145
Vývoz	36556	7378	16644	2,266
Hrubá spotřeba	69037	78961	89592	1,135
Dovoz bio-ETBE	15351	13969	10970	0,785
Spotřeba E85	801	5450	15523	2,845

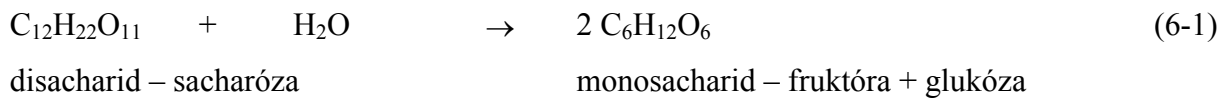
ETBE = ethyl tert-butyl ether

Technologie výroby bioetanolu

V zásadě lze vyrobit bioetanol z plodin obsahující cukr (cukrová řepa, cukrová třtina apod.) nebo škroby (obiloviny). V současné době probíhá intenzivní výzkum získávání bioethanolu z lignocelulózové biomasy.

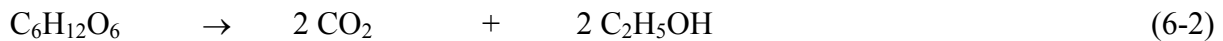
Postup výroby bioetanolu z plodin obsahujících cukr

Přeměnou sacharózy z plodin obsahujících cukr (cukrová řepa, cukrová třtina) v souladu s rovnicí vznikají jednoduché cukry:

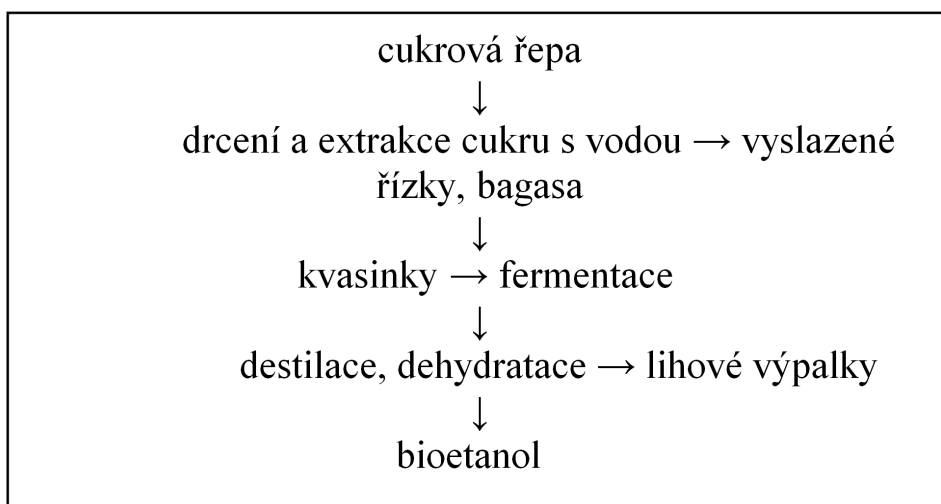


Před vlastní fermentací je cukrová třtina nebo řepa rozmělněna, cukry jsou odděleny pomocí vypírky vodou. Odpadem ze zpracování je bagasa či vyslazené řízky.

Následuje kvašení ve fermentoru, při kterém jsou vzniklé sacharidy konvertovány kvasinkami na bioetanol a oxid uhličitý:



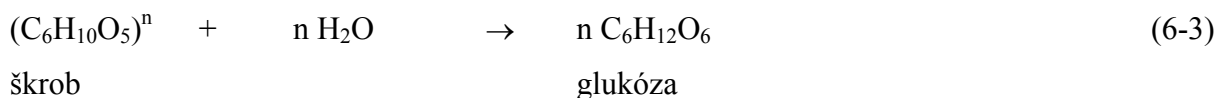
Další fází výroby bioetanolu je proces destilace, při které dochází k oddělení destilátu (ethanolu) a destilačního zbytku. Následující rafinace je zaměřena na odstranění vedlejších produktů fermentace, které mohou nepříznivě působit na součásti palivového systému automobilů. Výsledkem rafinace je tzv. rafinovaný bioetanol, který obsahuje max. 95,5 % hmotnosti ethanolu a zbytek je tvořen vodou. To je dáno tím, že ethanol s vodou vytváří azeotropní směs, kterou nelze již klasickými destilačními postupy oddělit. Protože obsah vody je základním kvalitativním znakem palivového bioethanolu, je nutné použít dalších metod k jeho odvodnění. V současné době se nejčastěji používají molekulární síta (zeolity). Postup výroby bioethanolu z řepy nebo třtiny je schematicky znázorněn na obrázku 12.



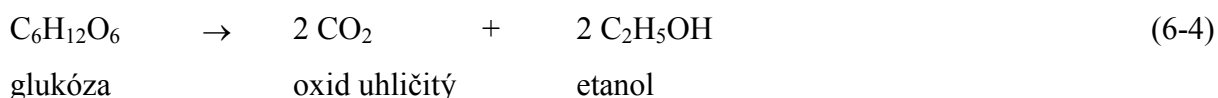
Obrázek 12: Blokové schéma výroby bioetanolu z biomasy obsahující jednoduché cukry

Postup výroby bioetanolu z plodin obsahující škroby

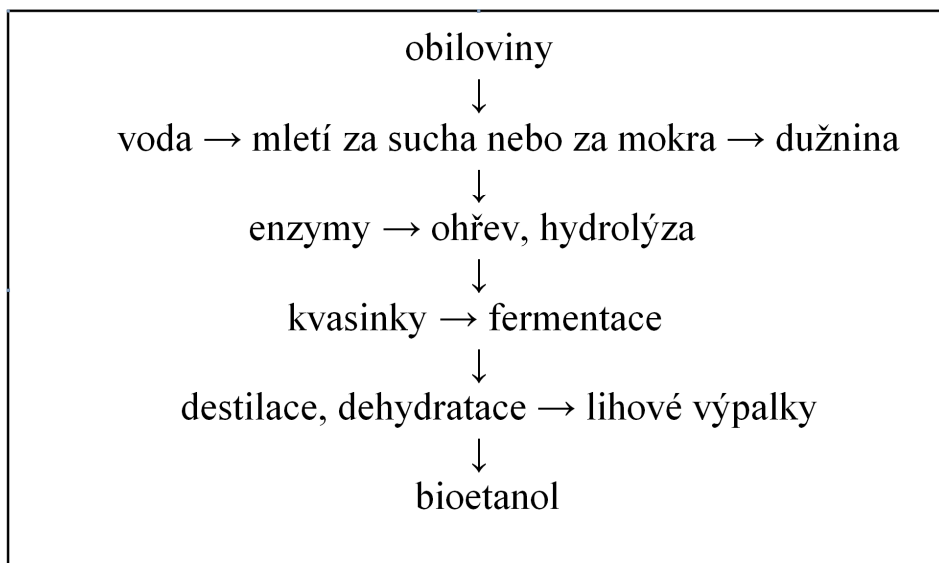
Ze škrobnatých surovin, zejména zrnin a brambor, se škrob nejdříve zmazovává a poté řízeným chemickým procesem za přítomnosti enzymů v souladu s následující rovnicí vzniká glukóza:



Pro výrobu alkoholu z glukózy má majoritní chemická rovnice tvar:



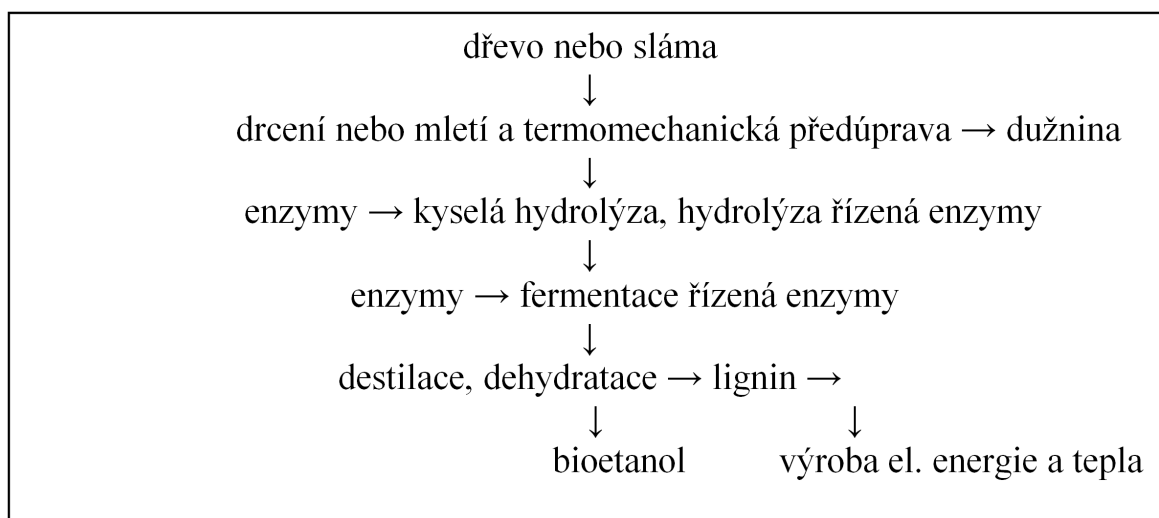
Následuje kvašení ve fermentoru, které probíhá za obdobných podmínek jako v případě výroby bioetanolu ze sacharidů. Také konečné úpravy surového bioetanolu (destilace, dehydratace) jsou shodné. Postup výroby bioetanolu z biomasy obsahující škrob je schematicky znázorněn na obrázku 13.



Obrázek 13: Blokové schéma výroby bioetanolu z biomasy obsahující škrob

Postup výroby bioetanolu z lignocelulózové biomasy

Technologie výroby bioetanolu z lignocelulózové biomasy je poměrně komplikovaná. V současné době je předmětem intenzivní výzkumné činnosti a její komerční využití se předpokládá v horizontu 10–15 let. Proces konverze lignocelulózové biomasy na bioetanol je nejčastěji zahajován hydrolýzou lignocelulózové biomasy na jednoduché fermentovatelné cukry, která je mnohem obtížnější než hydrolýza škrobu u biomasy pro biopaliva I. generace. Nejperspektivnější je kyselá hydrolýza a hydrolýza pomocí enzymů. Postup výroby bioetanolu z lignocelulózové biomasy je schematicky znázorněn na obrázku 14.



Obrázek 14: Blokové schéma výroby bioetanolu z lignocelulózové biomasy

7. PYROLÝZNÍ ZPRACOVÁNÍ BIOMASY A JINÝCH MATERIÁLŮ

Pyrolýza se řadí mezi tzv. termochemické procesy, kam se řadí i spalování nebo zplyňování. Pyrolýza však má svá určitá specifika, kterými se od předchozích dvou procesů odlišuje. Základní odlišností je, že pyrolýza je proces se zamezením přístupu kyslíku, vzduchu nebo jiných zplyňovacích látek. Tímto procesem můžeme zpracovávat různé druhy materiálů na bázi uhlíku.

Pyrolýza probíhá obecně ve třech fázích.

- sušení
- karbonizace
- tvorba plynu

Chemické reakce, ke kterým dochází při zvyšování teploty v průběhu pyrolytického procesu, jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 29: Chemické reakce v průběhu pyrolytického procesu v závislosti na teplotě

Teplota [°C]	Chemická reakce
100 – 200	Termické sušení, fyzikální odštěpení vody
250	Deoxidace, desulfurace, odštěpení vázané vody a CO ₂ , depolymerace, začátek odštěpování H ₂ S
340	Štěpení alifatických uhlovodíků, vznik metanu a jiných alifatických uhlovodíků
380	Karbonizační fáze
400	Štěpení vazeb uhlík-kyslík, uhlík-dusík
400 – 600	Přeměna bitumenových složek na pyrolýzní olej a dehet
> 600	Krakování za vzniku plynných uhlovodíků s krátkým uhlíkovým řetězcem, vznik aromatů podle následujícího schématu: dimerizace etylenu na buten, dehydrogenace na butadien, dienová reakce s etylenem na cyklohexan, termická aromatizace na benzen a výševroucí aromáty

V teplotní oblasti do 150 °C se zplyní fyzikálně vázaná voda. Tento proces spotřebuje přibližně 2250 KJ energie na 1 kg vody, proto je účelné předřadit reaktorů lis nebo sušící agregát v případě, že vstupní materiál má velký obsah vody (např. kaly z ČOV, kejda ap.) Při

teplotách 300 až 500 °C dochází ke karbonizaci. Radikálové skupiny vysokomolekulárních organických látek jako celulóza, bílkoviny, tuky a plasty se odštěpí, vzniká plyn, kapalné uhlovodíky a pevný podíl - uhlík. V plynné fázi nad teplotou 500 °C se při karbonizaci vzniklé produkty dále štěpí. Přitom vznikají z pevného uhlíku a kapalných organických látek stabilní plyny vodík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý a metan.

Podle složení látek začíná pyrolýzní proces při různých teplotách. Průběh chemických reakcí při odplynění může být cíleně ovlivněn, protože závisí na mnoha faktorech. Kvantitativní rozdělení a kvalitativní složení produktů určují následující faktory:

- chemické složení, obsah vody a velikost částic vstupního materiálu
- provozní podmínky jako teplota odplynění, doba ohřevu, doba zdržení, tlak,
- plynná atmosféra, katalytické účinky přítomných látek
- typ reaktoru, ve kterém probíhá reakce (fluidní vrstva, rotační pec, šachtový reaktor)

Obecně je možné konstatovat, že se stoupajícím tlakem probíhá štěpení uhlovodíkových molekul symetričtěji a místo štěpení v řetězci se stoupající teplotou posouvá na konce molekul, takže dochází k tvorbě plynných uhlovodíků a v konečné fázi vodíku. Se stoupající teplotou dochází ke štěpení silnějších vazeb. V závislosti na teplotě jsou proto různé výtěžky pyrolýzních produktů, to je pyrolýzního oleje, plynu a pevného zbytku.

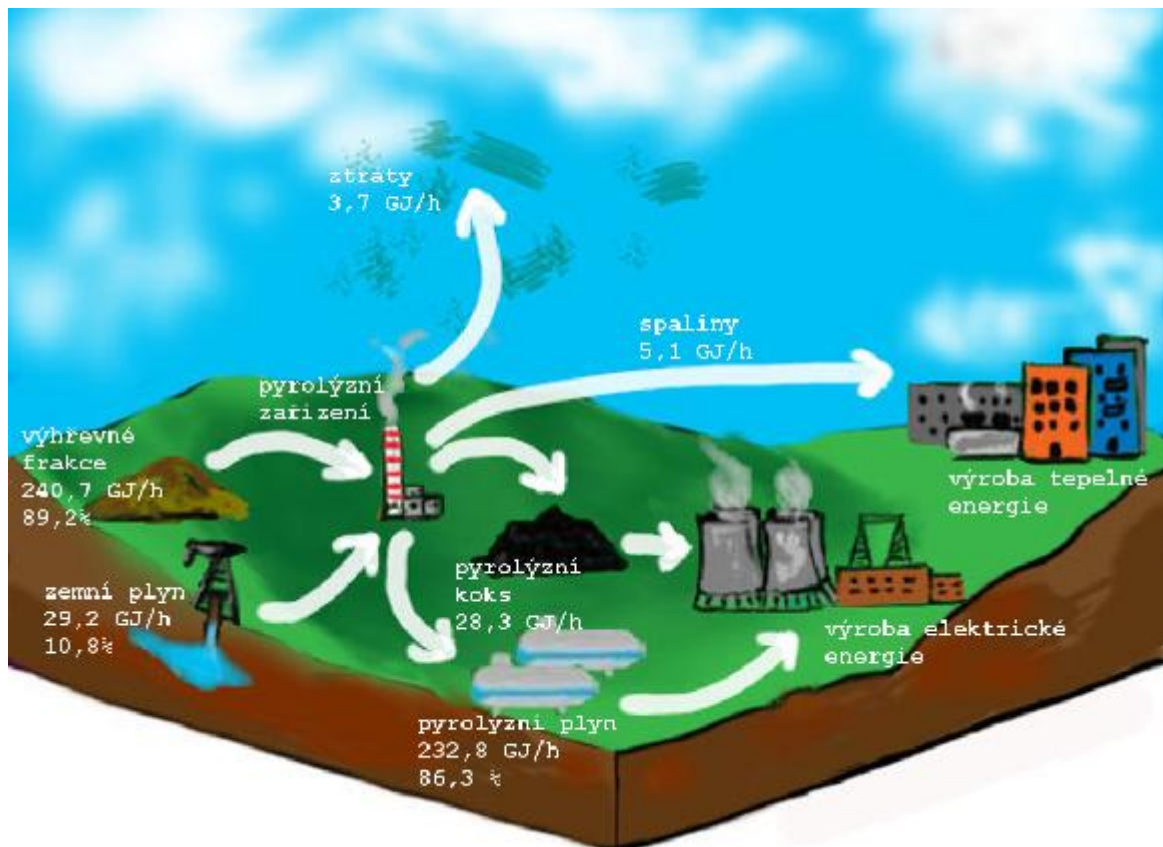
Z hlediska energetické bilance lze říci, že pyrolýza je endotermní proces. Avšak část potřebné energie je možné pokrýt vyrobeným pyrolýzním plynem, který je vhodné spalovat. Při cíleném odstranění plynných a kondenzovatelných škodlivin je pyrolýza procesem, který může vyhovovat předpisům vztahující se k životnímu prostředí.

Jak bylo uvedeno výše průběh pyrolytického procesu značně závisí i na druhu materiálu, který se pyrolýzy účastní. Nejčastějším procesem je pyrolýza biomasy, kde již funguje relativně velké množství průmyslových aplikací. Dalšími materiály, které se pomocí této technologie mohou zpracovávat, jsou:

- pneumatiky
- plastové odpady
- komunální odpad
- městské kalý
- různé druhy nebezpečných odpadů, atd.

Je třeba podotknout, že každý druh materiálu vyžaduje rozdílný způsob zpracovávání. Důvodem je především rozdílné chemické složení a také stupeň homogenity materiálu. Pro proces je vždy výhodnější homogenní materiál (jako například biomasa nebo pneumatiky), u něhož jsou dobře známy chemicko-fyzikální vlastnosti. V takovém případě je proces snáze předvídatelný a dá se dobře řídit. Naopak nehomogenní materiály (jako například komunální odpad) jsou vlivem kolísajícího složení značně nepředvídatelné a kvalita výstupních produktů je tudíž značně proměnlivá. Tento fakt ztěžuje uplatnění na trhu zařízení, která zpracovávají nehomogenní materiály.

Na obrázku 15 je pro názornost uveden příklad energetické bilance výroby energie pomocí pyrolýzy. Při určování energetické bilance je nutné počítat i s energetickými vstupy na ohřátí zpracovávaného materiálu. Pro tento účel se v převážné míře používá ohřev pomocí zemního plynu či pomocí elektrická energie. Pro ohřev se přibližně spotřebuje 10 % z celkové energie. Po procesu pyrolýzy vznikne pyrolýzní plyn, pyrolýzní koks a spaliny. Je nutné také počítat s tepelnými ztrátami pyrolýzního zařízení. Pyrolýzní koks a pyrolýzní plyn lze využít pro výrobu elektrické a tepelné energie, energie spalin může být poté pomocí tepelného výměníku využita na výrobu tepla.



Obrázek 15 : Energetická bilance (Autor: Kateřina Horáková)

7.1 Pyrolýza biomasy

Energetické využití biomasy patří vůbec k těm nejstarším způsobům, jak získat energii. Biomasa je definována jako substance biologického původu a je buď záměrně získávána jako výsledek výrobní činnosti, nebo se jedná o využití odpadů ze zemědělské, potravinářské a lesní výroby. Biomasa je mimo jiné velmi vhodný materiál pro pyrolytické procesy. Mezi biomasou zaujímá vzhledem ke svým vlastnostem zvláštní skupinu dřevo. Dřevo lze vhodnými tepelnými úpravami převést na produkty s vyšší koncentrací energie. Při pyrolýze dřeva dochází ke vzniku kapalného biooleje, který může být následně využit jako náhrada konvenčních motorových paliv nebo jako surovina pro výrobu dalších organických chemikálií. Odlišnost zpracování dřeva oproti jiné biomase je dána jeho odlišným složením. Obecně vzato pyrolýzní procesy zpracovávající biomasu můžeme rozdělit následujícím způsobem:

- pomalá pyrolýza
- rychlá pyrolýza
- pražení

Pomalá pyrolýza

Technologie pomalé pyrolýzy využívá pomalého ohřevu materiálu za nepřítomnosti kyslíku a to na teplotu přesahující 400 °C, některá literatura uvádí až 500 °C. Tato teplota vyvolává tepelný rozklad lignocelulózy za vzniku syntetického plynu, pyrolýzního oleje a pyrolýzního uhlí. Rychlost tepelného ohřevu zde činí přibližně 5 – 7 °C za minutu.

Moderní pyrolýzní jednotky se využívají jako zdroj chemických látek nebo přímo ke kombinované výrobě tepla a elektrické energie.

Pomalé pyrolýzní jednotky mají ve srovnání s ostatními technologiemi určenými pro termochemickou konverzi látek několik výhod. Mezi tyto výhody patří především to, že jednotky určené pro pomalou pyrolýzu jsou levné a jsou schopny zpracovat různé druhy vstupních surovin. Využití pomalých pyrolýzních jednotek ve větším měřítku je však obtížné. Příčinou je pomalý přenos tepla v objemu materiálu a z tohoto důvodu je nutná dlouhá doba zdržení materiálu v komoře.

Pomalé pyrolýzní jednotky produkují relativně vyšší podíl pyrolýzního uhlí a menší množství ostatních produktů než ostatní technologie určené pro termochemickou konverzi. Zařízení pro pomalou pyrolýzu má potenciál dalšího využití například pro aplikace, kde je nutná dodávka menšího množství tepla či elektrické energie. Zájem o tento druh technologie se předpokládá

spíše v odlehlých oblastech se zvýšenou poptávkou po pyrolyzním uhlí. Pro proces pomalé pyrolýzy se nejčastěji využívá válcových pecí. Tato technologie je popsána níže.

Rychlá pyrolýza

Při rychlé pyrolýze dochází k rychlému ohřevu suroviny (500 až 1000 °C za minutu) bez přístupu kyslíku. Biomasa se rozkládá za vzniku plynů, par, aerosolů a pevného koksu. Výtěžek kapalného bio-oleje je po zkondenzování par a aerosolů v rozmezí 60 – 75 %_{hm.}, 15 – 25 %_{hm.} tvoří pevný koks a 10 – 20 %_{hm.} plyny. Pro dosažení žádoucího výtěžku bio-oleje je nezbytné splnit některé požadavky. Předně je nezbytná vysoká rychlost ohřevu v celém objemu pyrolyzovaného materiálu, což je zpravidla podmíněno malou velikostí částic, z nichž se pyrolyzovaný materiál skládá. Je tedy nutné vstupní surovinu nejdříve nadrtit. Teplota pyrolyzního procesu musí být pečlivě řízena (většinou v rozmezí 425 – 500 °C), protože jak bylo uvedeno výše pyrolyzní proces silně závisí na teplotě. Dále je nezbytné, aby vznikající parní fáze neměla v reaktoru dobu zdržení delší než 2 s a aby bylo zajištěno co nejrychlejší ochlazení a zkondenzování par a aerosolů, které jinak mohou podléhat sekundárním reakcím. Pro rychlou pyrolýzu se v zásadě používá několik typů reaktorů. Stručný přehled vlastností těchto reaktorů uvádí tabulka 30. Typ pyrolyzního reaktoru ovlivňuje velikost zpracovávaných částic, účinnost přenosu tepla do suroviny a také způsob zpracování suroviny.

Tabulka 30: Shrnutí výhod a nevýhod různých typů reaktorů pro rychlou

Fluidní reaktor se stacionární vrstvou	Způsob ohřevu	horkým inertním (recyklovaným) plynem
	Výhody	dobrá regulace teploty, vysoká rychlost přenosu tepla, jednoduchá technologie
	Nevýhody	nutná malá velikost vstupních částic (pod 2 mm)
Fluidní reaktor s cirkulující vrstvou	Způsob ohřevu	horkým pískem
	Výhody	dobrá regulace teploty vysoká rychlost přenosu tepla možné použití větších vstupních částic (do 6 mm) velkokapacitní reaktor
	Nevýhody	komplikovaná hydrodynamika zařízení, obušování popelovin z biomasy, vysoký obsah popelovin v oleji

Rotační kuželový reaktor	Způsob ohřevu	horkým pískem
	Výhody	odstředivá síla pohybuje s obsahem reaktoru (horký písek a biomasa) □
	Nevýhody	nutná malá velikost vstupních částic
Vakuový reaktor	Způsob ohřevu	stěnou a pískem
	Výhody	pyrolýza probíhá za nižší teploty, větší vstupní částice oproti ostatním procesům, nevyžaduje nosný plyn
	Nevýhody	nejde o klasickou rychlou pyrolýzu → dlouhá doba uvolňování těkavých podílů, nízký výtěžek
Šnekový reaktor	Způsob ohřevu	stěnou
	Výhody	kompaktní reaktor, není zapotřebí přivádět plyn, nižší teplota procesu (400 °C) □
	Nevýhody	pohyblivé části v horké zóně, možnost problémů s přenosem tepla ve velkém (průmyslovém) měřítku, nízký výtěžek
Ablační (pánvový) reaktor	Způsob ohřevu	stěnou □
	Výhody	možné použít větší částice suroviny, není zapotřebí inertní plyn, nízká teplota (< 600 °C)
	Nevýhody	rychlost reakce je omezena přenosem tepla do reaktoru nikoli do biomasy, drahý reaktor → proces musí být v reakční zóně řízen

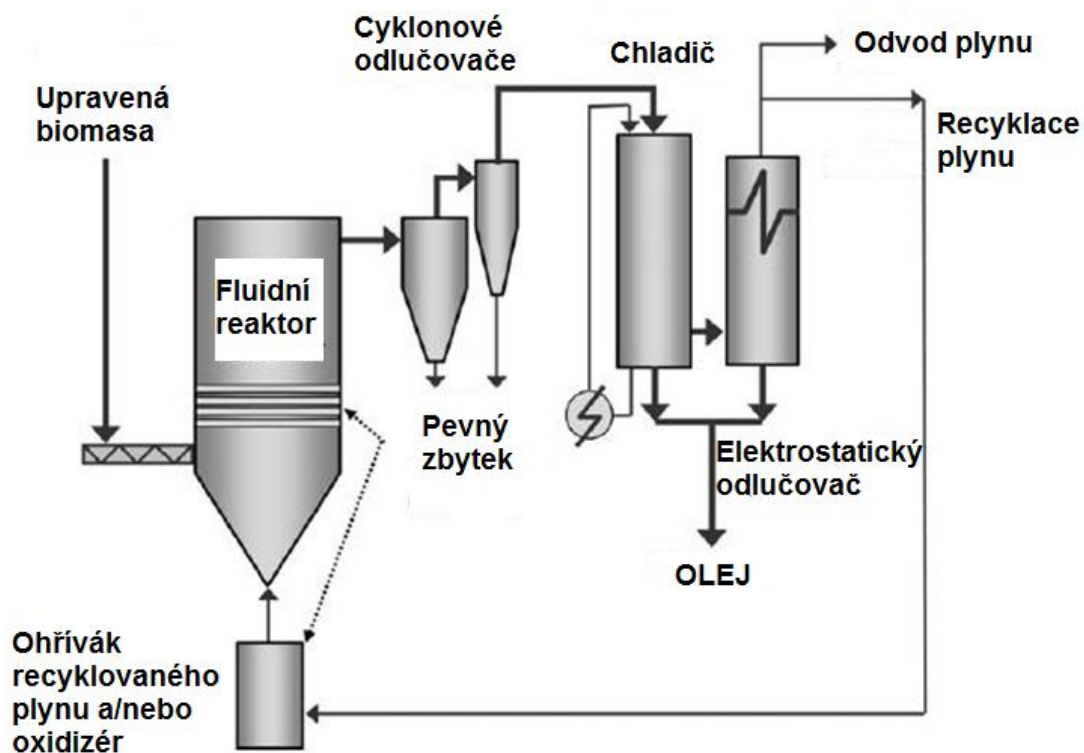
Příklady technologií využívající princip rychlé pyrolýzy

Fluidní reaktory se stacionární (bublinkující) fluidní vrstvou (Bubbling Fluid Beds)

Nespornou výhodou těchto technologií je, že v současné době jsou po technické stránce velmi dobře zvládnuté. Konstrukce je jednoduchá po stavební i po provozní stránce. Teplota v reaktoru se dá velmi dobře regulovat a v průběhu procesu dochází k velmi výraznému přenosu tepla do částic. Schématický náčrt uvedený níže znázorňuje typickou konfiguraci

s využitím elektrostatického odlučovače určeného pro koalescenci a sběr aerosolů. Aerosoly zde tvoří ne zcela depolymerované fragmenty ligninu, jež se zde nacházejí ve formě kapaliny se značnou molekulovou hmotností. To dokazuje fakt, že při provozu se v elektrostatickém odlučovači hromadí kapalina, která poté stéká dolů po desce a vytváří olejnatý produkt. Pro účel koalescence byly využity i jiné technologie (například odmlžovače), ale zkušenosti ukazují, že tyto technologie jsou méně efektivní.

Fluidní zařízení mají stabilní výkonnost s vysokým výtěžkem kapalného podílu (70 – 75 %_{hm} v sušině). Pro fluidní proces je však zapotřebí upravit biomasu tak, aby velikost jednotlivých částic byla přibližně stejná. V literatuře se uvádí, že velikost částic by se měla pohybovat v rozmezí 2 – 3 mm. Při těchto velikostech je přenos tepla mezi částicemi nejefektivnější.

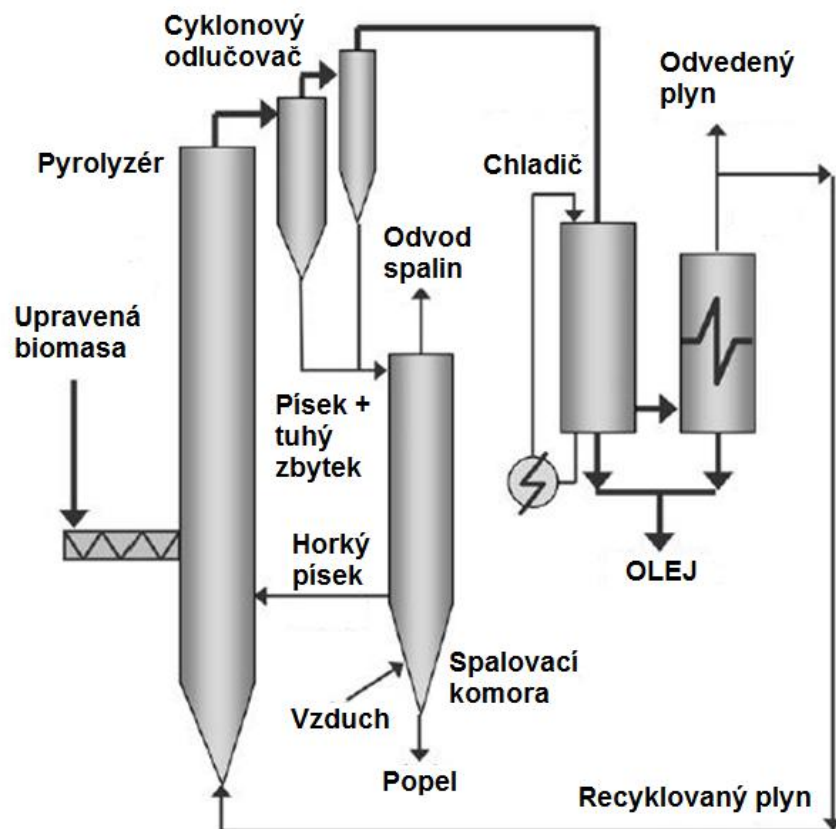


Obrázek 16: Schematický nákres fluidního reaktoru

Fluidní reaktor s cirkulující vrstvou fluidního lože

V anglickém jazyce je tato technologie nazývána Circulating Fluidized Bed (CFB). Základ této technologie je stejný jako v případě technologie předešlé. Základním rozdílem je, že materiál, ze kterého je částečně lože složeno, je v průběhu procesu recyklován a s využitím odlučovačů zpět navrácen do reaktoru. Dále oproti předešlé technologii doba zdržení pevného

podílu je téměř stejná jako par a plynů a struktura pevného podílu může být vlivem vyšších rychlostí plynu více narušena. Tato skutečnost může vést k vyššímu obsahu pevného podílu v pyrolytickém oleji, pakliže není odstraňování pevného podílu z oleje přímo zahrnuto v dané technologii. Typické uspořádání technologie je uvedeno na obrázku 17. Technologie CFB je vhodná pro vyšší průtoky.

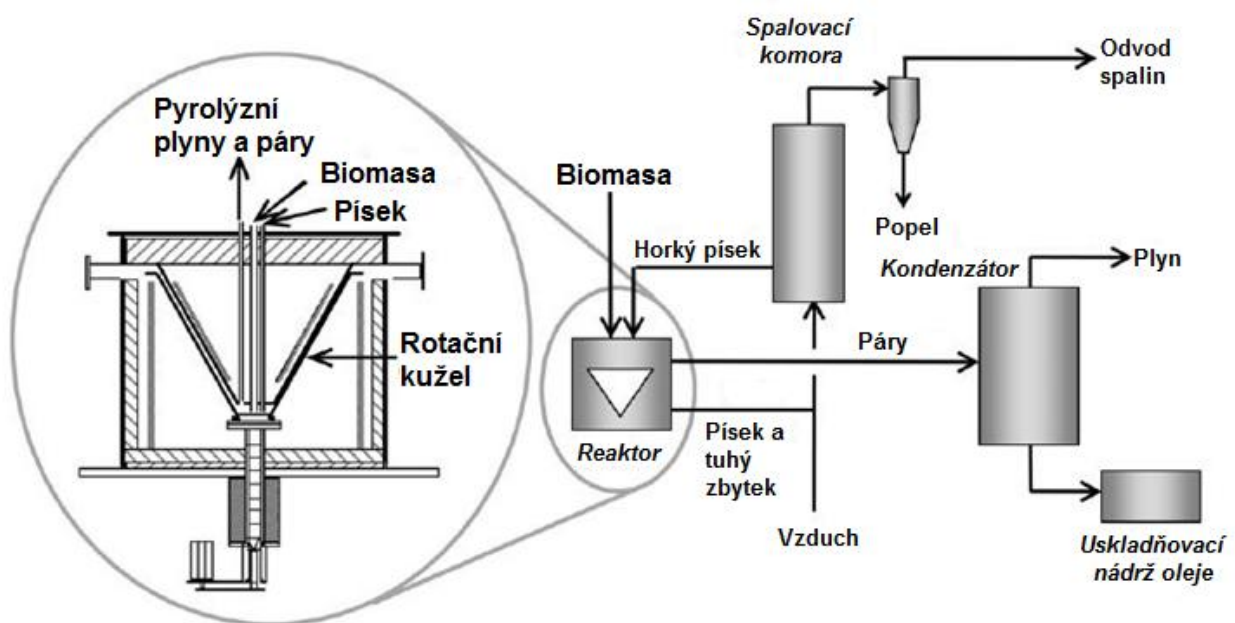


Obrázek 17: Technologie cirkulujícího fluidního lože

Technologie rotačního kuželového reaktoru (rotating cone):

Tato technologie byla vynalezena na univerzitě v Twente (Holandsko) a vyvinuta v BTG (Biomass Technology Group, Holandsko) v relativně nedávné době. Princip je podobný jako u fluidního reaktoru s cirkulující vrstvou. Transport materiálu uvnitř reaktoru je však zajištěn odstředivými silami. V případě reaktoru s cirkulujícím fluidním ložem tento transport zajišťuje proudící plyn. Tato technologie není příliš rozšířena. V současné době jsou v provozu jednotky o výkonnosti několik set kilogramů za hodinu. Obrázek 17 znázorňuje prototyp reaktoru (levá strana) a roli reaktoru v integrovaném systému rychlé pyrolýzy (pravá strana). Hlavní rysy technologie jsou následující:

- Odstředivý reaktor (s frekvencí 10 Hz) je poháněn pohybujícím se horkým pískem a biomasou, která vstupuje do reaktoru.
- Páry jsou shromažďovány a zpracovávány běžným způsobem
- Zpracovávaný pevný podíl klesá společně s pískem do fluidního lože kolem kuželového reaktoru, odkud je materiál odveden do samostatné spalovací komory s fluidním ložem
- Pevný zbytek je spalován v sekundárním spalovacím zařízení s bublajícím fluidním ložem. Horký písek se vrací zpět do pyrolyzátoru
- Je zapotřebí složitější integrovaný provoz tří subsystémů
- Výtěžek kapalného podílu se pohybuje v rozmezí 60 – 70 %



Obrázek 18: Technologie rotačního kuželového reaktoru

Ablační pyrolýza

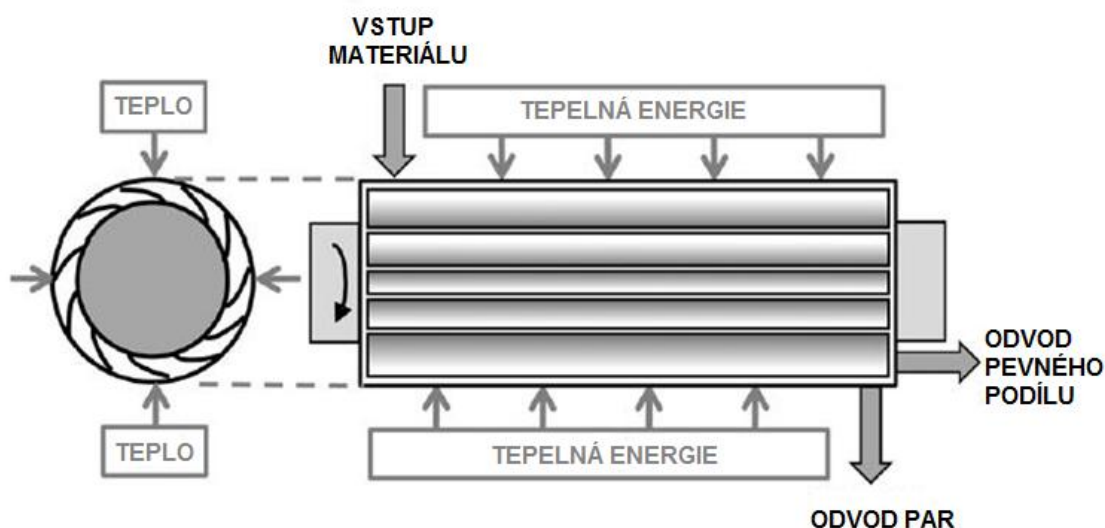
Technologie ablační pyrolýzy se zásadně liší od všech technologií, které se využívají pro proces rychlé pyrolýzy. Ve všech ostatních metodách je rychlost reakce omezena rychlostí přenosu tepla mezi jednotlivými částicemi. Z tohoto důvodu výše uvedené technologie vyžadují úpravu materiálu do podoby malých částic. Princip reakce v ablačním zařízení si lze představit na příkladu tajícího másla na smažicí pánvi. Pokud chceme, aby máslo rychleji roztálo, máslo stlačíme k pánvi a pohybujeme s ním po pánvi. V případě technologie ablační pyrolýzy je tepelná energie přenášena pomocí stěn reaktoru tak, aby mohlo dojít k „tavení“ biomasy, která je stlačena ke stěnám reaktoru. Vzhledem k tomu, že biomasa se z reaktoru

pohybuje směrem ven, k postupnému odpařování roztavené vrstvy dochází podobně jako u fluidních systémů. Biomasa z reaktoru je většinou odsunuta mechanicky a na stěnách tak ulpívá zbytkový olejový film. Tento film jednak poskytuje lubrikaci dalším částicím biomasy, které vstupují do reaktoru, ale zároveň také dochází k jeho rychlému odpařování, což vede k zisku pyrolytického plynu podobně jako u ostatních typů reaktorů.

Rychlost samotné reakce je silně ovlivněna velikostí tlaku biomasy na vyhřívaný povrch, relativní rychlostí materiálu v reaktoru, velikostí teplosměnné plochy a povrchovou teplotou reaktoru. Hlavní rysy technologie ablační pyrolýzy jsou tedy následující:

- Vysoký tlak vyvíjený na biomasu, dosažený pomocí odstředivých sil nebo mechanickým způsobem
- Vysoká relativní rychlost mezi částicemi a stěnami reaktoru
- Teplota stěny reaktoru menší jak 600 °C

Výhodou technologie je, že pro samotný proces pyrolýzy mohou být použity teoreticky neomezeně velké částice biomasy. Pro provoz této technologie není nutné používat inertní atmosféru, z tohoto důvodu je procesní zařízení menší a reakce je také intenzivnější. Kromě toho absence fluidizačního plynu podstatně zvyšuje parciální tlak kondenzovatelných par, což vede k účinnějšímu sběru par a tedy i k menším rozměrům daného zařízení. Nevýhodou je, že proces je z hlediska řízení složitý.



Obrázek 19: Ablací pyrolýza

Vakuová pyrolýza

Vakuová pyrolýza, která byla vyvinuta v Kanadě na University of Laval and Pyrovac, není v pravém slova smyslu technologií rychlé pyrolýzy. Tepelný přenos mezi částicemi je totiž

veskrze pomalejší než-li u reaktorů, které byly popsány výše. Nicméně doba zdržení je srovnatelná. Základní technologie byla vyvinuta na bázi MHF technologie (viz kapitola o pražení), ale dané zařízení má větší rozměry. Důvodem zvětšení bylo zavedení technologie, která využívá horizontálně pohybujícího se lože. Lože je vyhříváno. Samotný proces probíhá při teplotě 450 °C a podtlaku téměř 100 kPa. Výtěžek tekutého podílu činí převážně 35 až 50 %. Proces je ale poměrně nákladný, protože dosažení tak velkého podtlaku vyžaduje použití speciálně upraveného reaktoru a příslušenství. Výhoda této technologie je, že se zde mohou zpracovávat větší částice než u většiny předcházejících technologií. Avšak podle dostupných informací není v současné době v provozu žádné zařízení tohoto typu a nejsou známy žádné aktivity výzkumných organizací či soukromých firem, které by dále tuto technologii rozvíjely.

Šnekový reaktor

Jedná se o reaktor s mechanickým pohybem. Využívá se také často pro proces pomalé pyrolýzy. Z hlediska výtěžnosti jednotlivých produktů, jsou zde oproti ostatním technologiím vyšší výnosy pevných zbytků. Detailnější popis technologie je uveden v kapitole o pražení.

Mikrovlnná pyrolýza

V současné době probíhá v oblasti mikrovlnné pyrolýzy základní výzkum. Z fyzikálního hlediska je mikrovlnný ohřev diametrálně odlišný od předchozích způsobů ohřevu. K ohřevu částice totiž dochází zevnitř směrem napovrch a ne díky přenosu tepla z externího zdroje s vysokou teplotou. Mikrovlnný ohřev vyžaduje materiál s vysokou dielektrickou konstantou nebo ztrátovým činitelem. Tuto podmínku například splňuje voda. V mikrovlnné pyrolýze se tedy nejdříve ohřeje voda, která poté zahřeje samotné částice za tvorby pevného zbytku (nicméně se vedou spory, zda pyrolýzní proces využívající tuto technologii může být označen za rychlou pyrolýzu). Prostředí je následně elektricky vodivé a dochází k tvorbě vířivých proudů, které zapříčiňují velmi rychlý ohřev. Z těchto důvodů je konstrukce zařízení poměrně náročná. Dalším problémem, který je potřeba zvážit je fakt, že pronikání mikrovln materiálem je omezeno velikostí částic daného materiálu. Jako vhodná velikost částic je udávána 1 – 2 cm. Konstrukce mikrovlnného reaktoru představuje zajímavou výzvu pro konstruktéry.

Hydropyrolýza

Jedná se o koncept integrace procesu pyrolýzy a hydrokrakování, kdy jsou do reaktoru přidávány atomy vodíku. Účelem tohoto konceptu je snížit obsah kyslíku v tekuté složce

produktů z pyrolýzy (bio-oleje) a to v rámci jednoho procesního kroku. O této metodě se uvažovalo jako o novém způsobu výroby kapalných uhlovodíků. Tento koncept ale má některé protichůdné požadavky. Například při zvýšení tlaku během pyrolýzního procesu dochází ke zvýšení výnosů pevných zbytků a snižuje výnos kapalných složek, zároveň však vysoké tlaky jsou zapotřebí k zajištění účinné hydrogenace.

Pražení

Pražení je obecně další z procesů, které lze považovat za pyrolytický proces. Z energetického hlediska je zajímavý proces pražení biomasy. Tomuto procesu je v některých státech věnována zvýšená pozornost (například Holandsko, Kanada). Pražením obecně rozumíme tepelnou úpravu materiálu (například biomasy), která je prováděna v inertní atmosféře. V případě procesu pražení biomasy dochází především k odstranění vlhkosti materiálu a lehkých těkavých látek a zároveň k depolymerizaci dlouhých polysacharidových řetězců. Výsledkem je hydrofobní produkt se zvýšenou energetickou hustotou (na jednotku hmotnosti) a s vysokou melitelností. V důsledku této úpravy dochází k výrazně nižší spotřebě energie při následném zpracování praženého paliva. Pro energetické využití tohoto materiálu není nutné stavět speciální spalovací zařízení – lze jej využít již ve stávajících uhelných elektrárnách a spoluspalovat s černým nebo hnědým uhlím.

Lignocelulózová biomasa obsahuje přibližně 80 % těkavých látek a 20 % fixovaného uhlíku v sušině. Během pražení při průměrné teplotě 250 °C až 350 °C a výraznému poklesu kyslíku v pražicí komoře dojde ke snížení přibližně 20 % těkavých látek. Zároveň se výrazně změní i fyzikální vlastnosti výsledného produktu. Uvádí se například, že díky pražení dojde ke změně spalného tepla z 19 MJ·kg⁻¹ u dřeva na 21 – 23 MJ·kg⁻¹ po procesu pražení.

Vlastnosti biomasy vhodné pro pražení:

Pro proces pražení je vhodná biomasa na bázi lignocelulózy s minimálním obsahem vody a bez nežádoucích příměsí. Biomasa by měla obsahovat výrazný podíl celulózy, hemicelulózy a ligninu. Vlastnosti tohoto materiálu jsou po pražení nejvíce podobné uhlí, které se spaluje v již existujících zařízeních. Ostatní materiály jako jsou například masokostní moučka, zbytky živočišných tkání mohou být po rozemletí spalovány přímo, bez pražení, jelikož pražením se jejich kalorická hodnota příliš nemění.

Chemické složení biomasy je také velmi důležitým faktorem. Důvodem je, že při relativně nízké teplotě pražení mohou v biomase zůstat látky, které mohou následně komplikovat provoz spalovacích zařízení. Jedná se například o alkalické kovy, chloridy, síru nebo těžké kovy. Při spalování je tedy preferována biomasa, která neobsahuje tyto látky vůbec a nebo v malé míře.

Vedle chemického složení mají zásadní vliv na průběh pražení fyzikální vlastnosti materiálu. Například velmi důležitou veličinou je sypná hmotnost materiálu. V případě nízké sypné hmotnosti (menší jak $100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) může při procesu pražení docházet k unášení malých a lehkých částic s proudem těkavých látek, které jsou uvolňovány z reaktoru, čímž je proces pražení narušen. Dalšími negativními jevy mohou být problémy s ucpáváním pneumatické dopravy nebo šroubových dopravníků.

Biomasa s vysokým podílem vody (jako například biologické kaly nebo chlěvská mrva) nejsou příliš vhodné pro proces pražení. Důvodem je, že musí být nejdříve tyto materiály před procesem pražení dehydrovány z přibližně 75% podílu vlhkosti na 15 až 40% podíl vlhkosti. Sušení je obecně velmi energeticky náročné a vzniká také nutnost instalace dalších přídatných zařízení (ať už mechanických či termických) na sušení materiálu, což technologii celkově prodražuje. Avšak některé druhy odpadu i přes velký obsah vody mohou být z energetického hlediska atraktivní. Jedná se například o čistírenské kaly, kde díky velké produkci často nastávají problémy s jeho uplatněním. Z tohoto důvodu se hledají technologie, které by umožnily zpracování znečištěného materiálu s vysokým podílem vody. Jedním z těchto projektů je i výzkum nové technologie s názvem TorWash v Nizozemí. Podstatou technologie je pražení materiálu za vysokého tlaku ve vodě. V důsledku toho jsou nečistoty vymyty přímo v procesu. Po pražení je poté voda mechanicky odstraněna přibližně na 40% podíl vlhkosti. Technologie však má několik překážek, tou zásadní je vznik velkého množství odpadní vody. Dalším důležitým parametrem je ale také vlhkost vstupního materiálu, jež ovlivňuje účinnost celého zařízení. Dalším typem technologie, která je vyvíjena ve společnosti Desert Research Institute, je hydrotermální karbonizace (HTC).

Výhody produktů pražení

Výsledkem pražení je vysoce kvalitní palivo, jehož vlastnosti jsou velmi blízké uhlí, což také ilustruje tabulka uvedená níže. Zvýšení výhřevnosti oproti biomase je způsobeno odstraněním vlhkosti a některých organických sloučenin z původního materiálu. Zásadní rozdíl mezi uhlím a praženou biomasou je v obsahu těkavých látek. Cílem procesu pražení je udržet těkavé látky (a tím i kalorickou hodnotu) v co největší míře v pražené biomase. Kdežto v uhlí se vlivem karbonizace podíl těkavých látek zásadně snížil.

Tabulka 31: Vlastnosti materiálů vhodných pro spalování s biomasou

	Dřevo	Dřevěné pelety	Pražené pelety	Dřevěné uhlí	Černé uhlí
Obsah vlhkosti [%]	30 – 45	7 – 10	1 – 5	1 – 5	10 – 15
Výhřevnost [$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$]	9 – 12	15 – 18	20 – 24	30 – 32	23 – 28
Těkavé látky [%]	70 – 75	70 – 75	55 – 65	10 – 12	15 – 30
Obsah pevného uhlíku [%]	20 – 25	20 – 25	28 – 35	85 – 87	50 – 55
Sypná hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	200 – 250	550 – 750	750 – 850	~ 200	800 – 850
Energetická hustota (sypná) [$\text{GJ}\cdot\text{m}^{-3}$]	2.0 – 3.0	7.5 – 10.4	15.0 – 18.7	6 – 6.4	18.4 – 23.8
Hydroskopické vlastnosti	Hydrofilní	Hydrofilní	Hydrofobní	Hydrofobní	Hydrofobní
Melitelnost	Špatná	Špatná	Dobrá	Dobrá	Dobrá

Produkty z pražení mohou mít následující výhody:

Alternativní zdroj energie – Většina druhů biomasy obsahuje hemicelulózové a celulózní polymery. Z tohoto důvodu se pražení může provádět v podstatě s jakoukoli biomasou a je teoreticky možné navrhnout zařízení, které by zpracovávalo širokou škálu těchto materiálů. Ve světě probíhá řada výzkumných projektů, které si kladou za cíl navrhnout technologii, která by zároveň dokázala zpracovávat materiály jako například travní biomasu, stébelnatiny, seno a další zbytky ze zemědělské výroby. Avšak zkušenosti ze zpracování těchto materiálů jsou poměrně malé, aplikace těchto technologií v praxi je očekávána za relativně dlouhou dobu.

Peletizace produktů po pražení – Peletizace pražené biomasy může mít řadu výhod, kterých lze dosáhnout v oblasti dopravy, manipulace a skladování. Peletizovaný materiál má vyšší objemovou hustotu energie (v GJ na m³), čímž může dojít ke značným finančním úsporám při silniční, železniční nebo lodní přepravě. Navíc peletizovaný produkt při manipulaci a při pneumatické dopravě produkuje méně emisí tuhých znečišťujících látek (TZL), není tolik náchylný k degradaci a absorbuje méně vlhkosti jak nepeletizovaný materiál. Spotřeba energie při peletizaci pražené biomasy je však vyšší než při peletizaci dřevěných pilin (přibližně 150 kWh na tunu vs. 50 – 60 kWh na tunu).

Mechanická pevnost peletizovaného praženého materiálu je přibližně stejná jako v případě dřevěných pelet. Lignin hraje důležitou roli ve vnitřní stavbě pelety a také má vliv na schopnost pelety absorbovat vlhkost. Během pražení lignin částečně degraduje, a to v závislosti na provozních podmínkách. Aby zůstala zachována požadovaná pevnost pelety, musí samotný proces peletizace probíhat za zvýšených teplot a vysokých tlaků. Řada společností zabývajících se peletizováním zvažuje během pražení do materiálu přidávat pojiva jako glycerin, parafín či melasu, aby se zlepšila následná vazebná charakteristika pelety. Pro zlepšení vazby materiálu se také v řadě institucí zkouší injektáž vodní mlhou. Tato oblast je stále předmětem intenzivního výzkumu.

Melitelnost – Křehkost pražené biomasy je způsobena tím, že v průběhu procesu dojde k rozpadu hemicelulózy, v menší míře potom ligninu a celulózy. Tyto komponenty tvoří v biomase vláknitou strukturu, která znesnadňuje mletí. Když se materiál praží při 260 – 300 °C po dobu 20 minut, houževnatá vláknitá struktura je do značné míry zničena. Ve srovnání s dřevní biomasou, mletí pražené biomasy v kladivovém mlýnu vyžaduje o 50 – 85 % nižší energii. Melitelnost dále závisí také na technologii pražení, na typu mlýnu a fyzikálních vlastnostech mletého materiálu.

Spalovací charakteristika – Existuje mnoho faktorů, které ovlivňují spalování určitého materiálu v určitém zařízení. Jedná se především o výhřevnost, vlhkost, obsah popela, reaktivitu nebo velikosti částic. Hodnota výhřevnosti pražené biomasy je blízká hodnotě výhřevnosti černého uhlí a také vlhkost je velmi malá (méně jak 5 %). Pražená biomasa obsahuje méně popelovin než uhlí (0,7 – 5 % vs. 10 – 20 % u uhlí) a má vyšší reaktivitu, která je způsobena vyšším obsahem těkavých látek (55 – 65 % oproti 10 – 12 % u uhlí). V případě spoluspalování vysokého podílu praženého dřeva se teplotní profil kotle mírně posune.

Důsledkem toho je potom zvýšená teplota spalin na výstupu. Díky úpravě systému řídicích jednotek se však účinnost kotle nesníží. Problémy se spoluspalováním pražené biomasy souvisí s její vysokou reaktivitou. Zvýšená reaktivita je způsobena podstatně zvětšenou měrnou vnitřní plochou částic, která vzniká v důsledku odpaření těkavých látek. To může vést ke kratším, ale intenzivnějším plamenům v oblasti práškového hořáku.

Technologie využívané pro pražení

V současné době se na trhu vyskytuje relativně velké množství technologií, které byly původně vyvinuty pro jiné aplikace a následně upraveny pro proces pražení biomasy. Některé technologie jsou schopné zpracovat materiály, které jsou složeny z malých částic (jako jsou například piliny), a jiné technologie zase materiály skládající se z velkých částic. Existuje však velmi málo technologií, které dokáží zpracovat široké spektrum velikostí částic. Z toho plyne, že výběr dané technologie závisí především na vlastnostech surovin (např. zmíněná velikost částic). Případně lze surovinu upravit tak, aby dané technologii vyhovovala. Například mletí, třídění pomocí sít apod. Veškeré tyto úvahy mají vliv na konečné investiční náklady, ale také na náklady provozní.

Tabulka 32: Přehled technologií pro pražení biomasy

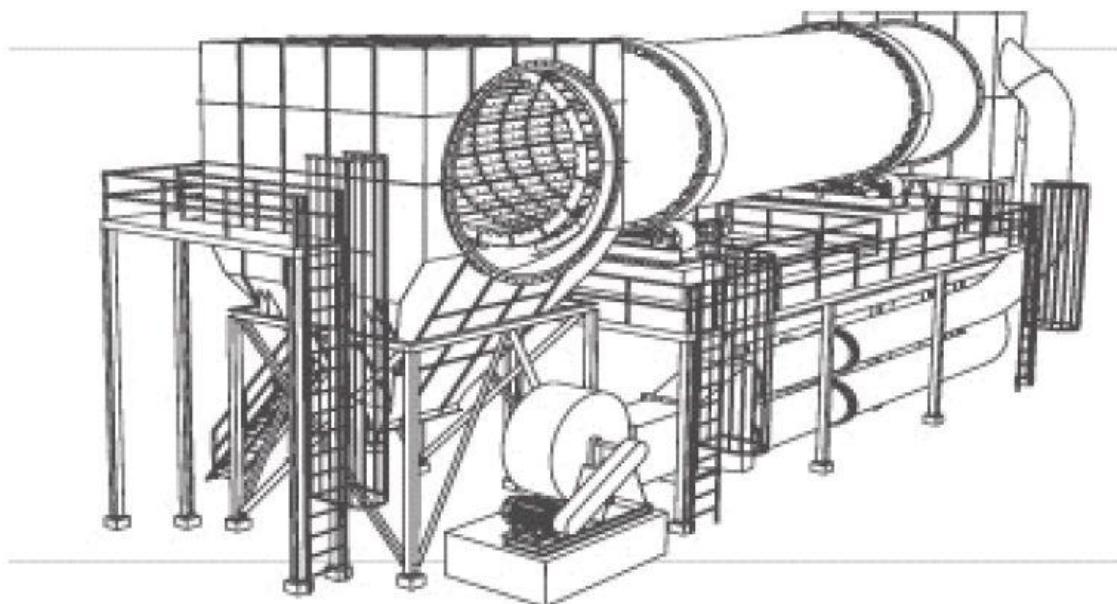
Reaktorové technologie	Společnosti nabízející daný typ technologie
Válcové pece	CDS (UK), Torr-Coal (NL), BIO3D (FR), EBES AG (AT), 4Energy Invest (BE), BioEndev/ ETPC (SWE), Atmosclear S.A. (CH), Andritz , EarthCare Products (USA)
Šnekový reaktor	BTG (NL), Biolake (NL), FoxCoal (NL), Agri-tech Producers (US)
Multiple Hearth Furnace (MHF)	CMI-NESA (BE), Wyssmont (USA)
TORBED technologie	Topell (NL)
Mikrovlnný reaktor	Rotawave (UK)
Kompaktní pohyblivé lože	Andritz/ECN (NL), Thermya (FR), Buhler (D)
Sušicí pás	Stramproy (NL), Agri-tech producers (USA)
Stabilní lože	NewEarth Eco Technology (USA)

Popis nejdůležitějších technologií je uveden níže.

Válcové pece

Jedná se o zařízení pro kontinuální provoz. Je to technologie, která je ověřená a využívá se pro mnoho druhů aplikací. Mezi tyto aplikace se řadí spalování nebezpečných odpadů, cementářské pece apod. Vytápění stěny reaktoru je zajištěno buď přímo pomocí syté páry ohříváné spalinami, anebo nepřímo například pomocí plynového nebo elektrického ohřevu. Pražící proces může být řízen změnou teploty pražení, velikostí otáček válcové pece a úhlem naklonění válce.

Otáčení válce způsobuje, že částice v loži se rovnoměrně promíchávají a dochází tak k intenzivní výměně tepla. Na druhou stranu vlivem tření částic o stěnu bubnu vznikají jemné částice a jejich počet se postupně v dané vsázce zvyšuje.

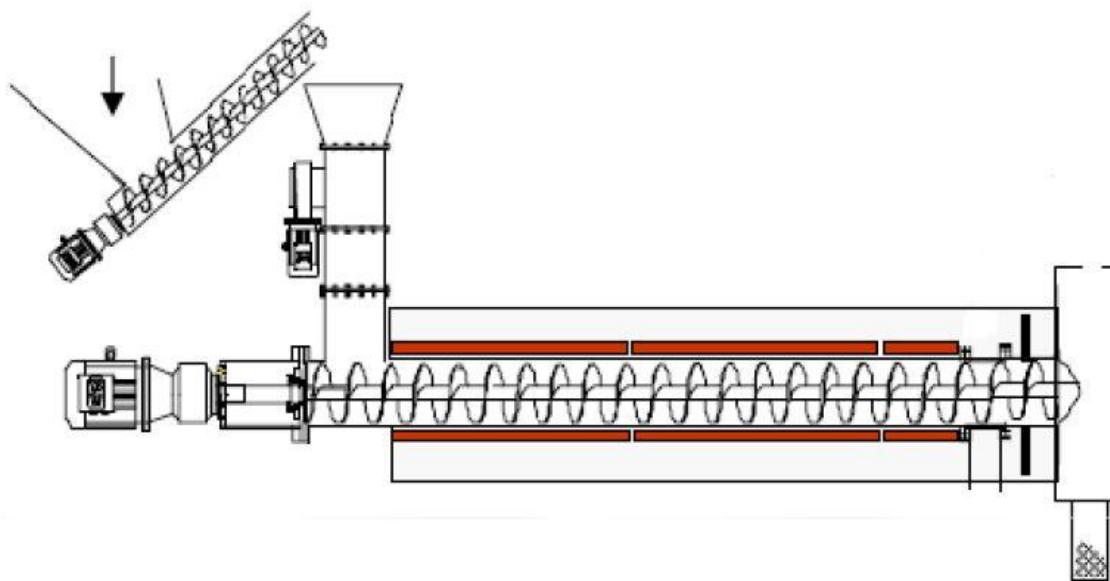


Obrázek 20: Válcová pec

Šnekový reaktor

Jedná se o technologii pro kontinuální provoz. Skládá se z jednoho či více šnekových šroubů. Jedná se o osvědčenou technologii, která může být využita jak v horizontální tak i vertikální poloze. Šnekový reaktor se nejčastěji ohřívá nepřímo, pomocí otopné kapaliny, která je vedena uvnitř šroubu nebo v obalu reaktoru. Nevýhodou nepřímo vytápěných šroubových reaktorů je tvorba spálenin na horkých zónách. Doba zdržení materiálu v reaktoru závisí na délce reaktoru a rychlosti otáčení šroubu. Šnekový reaktor je ve srovnání s jinými technologiemi finančně méně náročný. Velikost šnekového reaktoru je však limitována. Důvodem je výrazné snížení poměru plochy povrchu šroubu k objemu vsázky v případě rozměrnějších reaktorů. Na druhou stranu však konstrukce reaktorů větších rozměrů

umožňuje intenzivnější promíchávání a tím také lepším přenosu tepla v objemu vsázky. Účinnost zařízení pro větší objemy je tak vyšší.

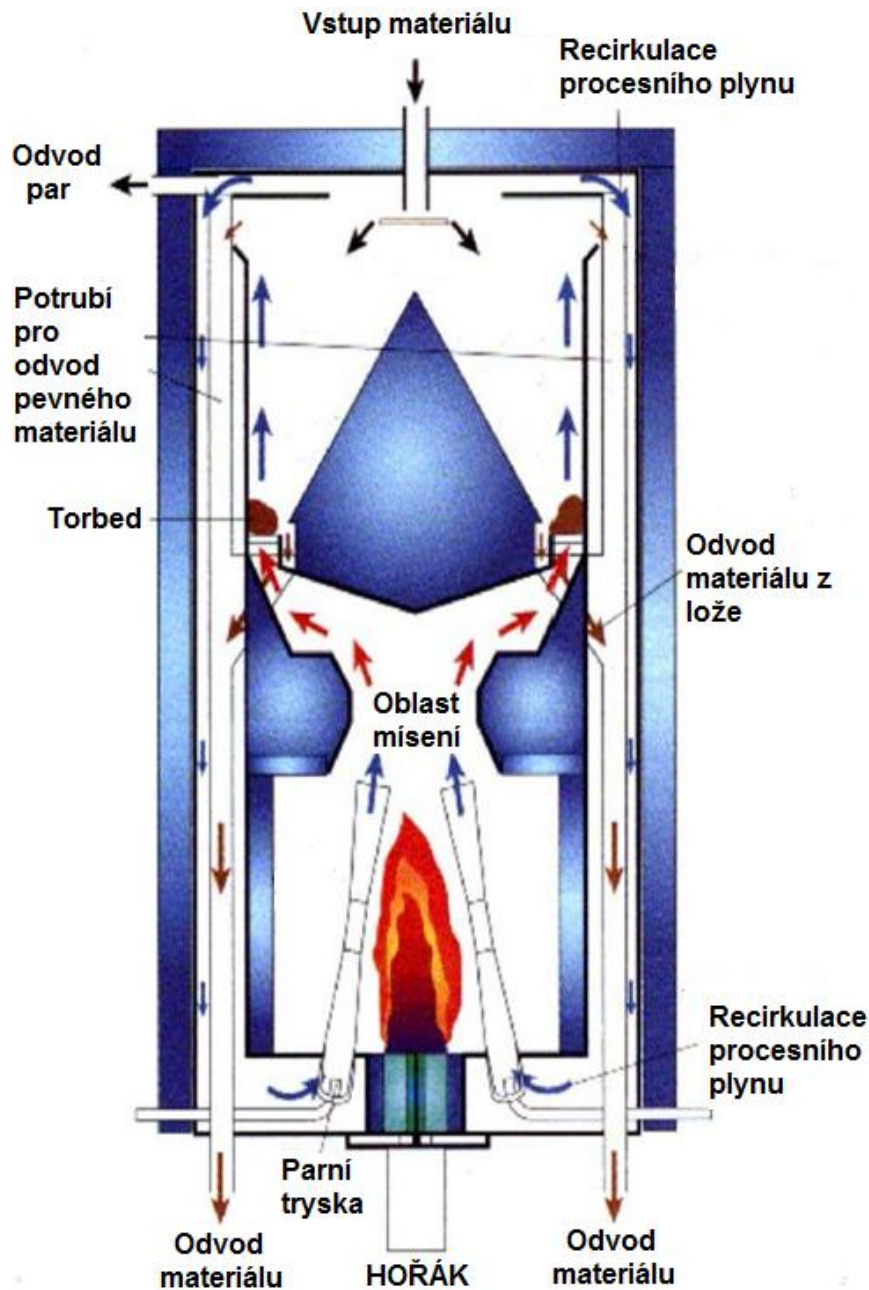


Obrázek 21: Nebozezový typ šnekového reaktoru

Torbed technologie

Jedná se o osvědčenou technologii, která se využívá pro různé účely včetně spalování materiálu. Pro účely pražení je současné době ve světě v provozu několik těchto zařízení. Tyto zařízení mají však velmi malou výkonnost (přibližně 2 kg za hodinu). V nedávné době však bylo uvedeno do provozu zařízení, jehož výkonnost již odpovídá průmyslovému měřítku.

V této technologii je ze spodní části vháněna teplonosná látka vysokou rychlostí ($50 - 80 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Částice jsou dávkovány z vrchní části reaktoru a vzhledem k vysoké rychlosti vháněného vzduchu jsou částice biomasy unášeny jak v horizontálním, tak i vertikálním směru. Dochází ke vzniku toroidních vírů a k intenzivnímu přenosu tepla, kdy se částice velmi rychle zahřívají. Intenzivní přenos tepla umožňuje přenos tepla s velmi krátkou dobou zdržení (přibližně 80 sekund). Tato krátká doba zdržení má za následek, že rozměry reaktoru mohou být relativně malé. Proces je relativně dobře říditelný a teplota vháněného vzduchu je až $380 \text{ }^\circ\text{C}$. Nevýhodou této technologie je, že je velmi citlivá na přípravu vstupního materiálu, tj. na velikost částic, které vstupují do procesu.

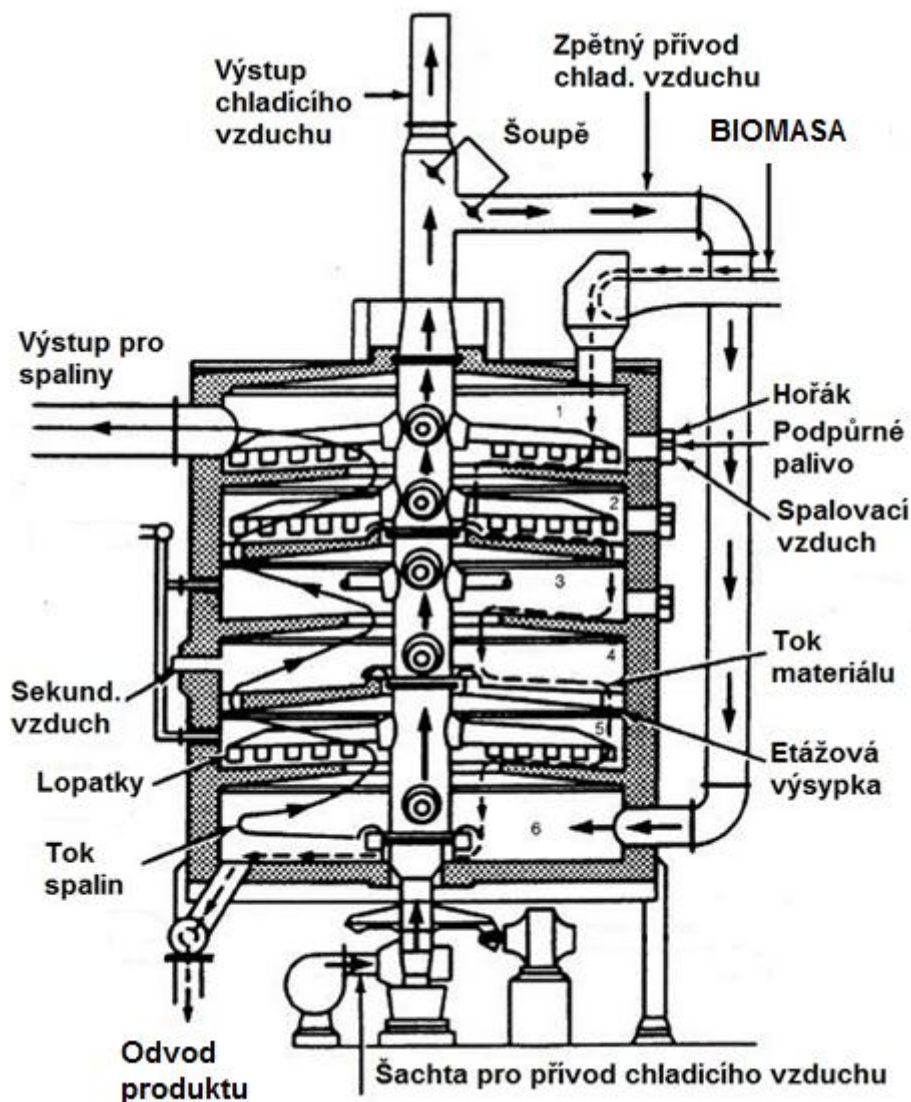


Obrázek 22: Torbed technologie

MHF technologie

Tato technologie, nazývána též etážová pec, je kontinuální reaktor dělený do několika pater. Technologie se využívá i pro jiné aplikace, jako je například spalování nebezpečných odpadů, především kalů. V každé vrstvě (patře) probíhá jiná fáze pražení. Teplota se postupně zvyšuje z 220 °C na 300 °C. Biomasa určená pro pražení je vtlačena do reaktoru pomocí dopravníku (pásového, šnekového). Materiál poté padá na první patro reaktoru, kde díky rotačnímu pohybu lopatek postupně propadne otvorem do dalšího patra, kde se proces opakuje. Vrstvy materiálu jsou ohřívány pomocí hořáků případně vstřikováním horké páry. V hořácích mohou

být spalovány buď zbytkové produkty z pražení a nebo také zemní plyn. V případě použití hořáků na zemní plyn dochází ke zvýšení vlhkosti materiálu, což nutně nemusí být negativní jev, protože zvýšená vlhkost výstupního materiálu má kladný vliv na proces peletizování (pelety mají delší trvanlivost). Tato technologie může zpracovávat i širokou škálu velikostí částic biomasy, a to od pilin až po velké kusy štěpky. Tato technologie se využívá často i v oblasti výzkumu, protože umožňuje sledovat proces pražení v jednotlivých fázích. Průměrná doba zpracování produktu je přibližně 30 minut.



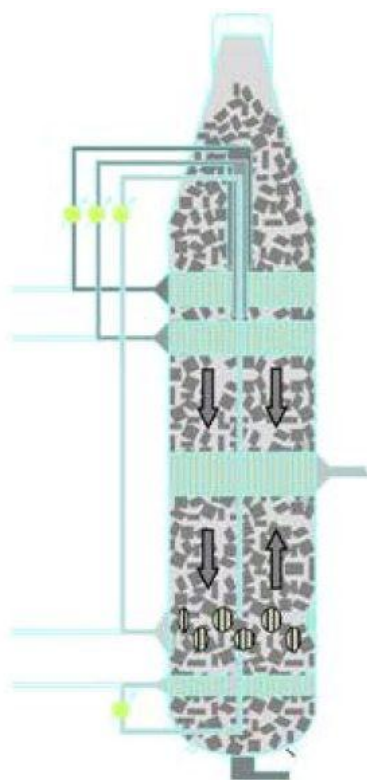
Obrázek 23: Multiple Hearth Furnace (MHF) technologie

Technologie pohyblivého kompaktního lože

Jedná se o kontinuální zařízení, kdy materiál je dávkován z vrchní části reaktoru. V reaktoru se tento materiál pohybuje v důsledku proudění teplotné látky, která proudí ze spodní části

reaktoru směrem nahoru. Pražený materiál je odváděn ze spodní části reaktoru, kde je taky ochlazován. Doba zdržení je velmi podobná jako u ostatních technologií, a to přibližně 30 – 40 minut při provozní teplotě 300 °C. Vzhledem k tomu, že tato technologie nedisponuje mechanickým promícháváním pražených částic biomasy může dojít k tomu, že teplotní látka je materiálem usměrněna tak, že dojde k jejímu nerovnoměrnému prohřátí a tím i ke zhoršené kvalitě výstupního produktu. Tento efekt však nebyl zaznamenán u technologií s výkonností 100 kg za hodinu a menší.

Stupeň plnění reaktoru je oproti jiným technologiím (například Torbed) relativně vysoký. Celkový objem reaktoru je totiž zcela využit pro samotný proces. Tlaková ztráta nad samotným ložem je poměrně vysoká, zvláště u částic o velikosti 5 mm a menší. Tomu může být zabráněno například proséváním materiálu. Nicméně tvorbě malých částic během procesu pražení zabráněno být nemůže a to zejména ve spodní části technologie, kde je tlak nejvyšší.

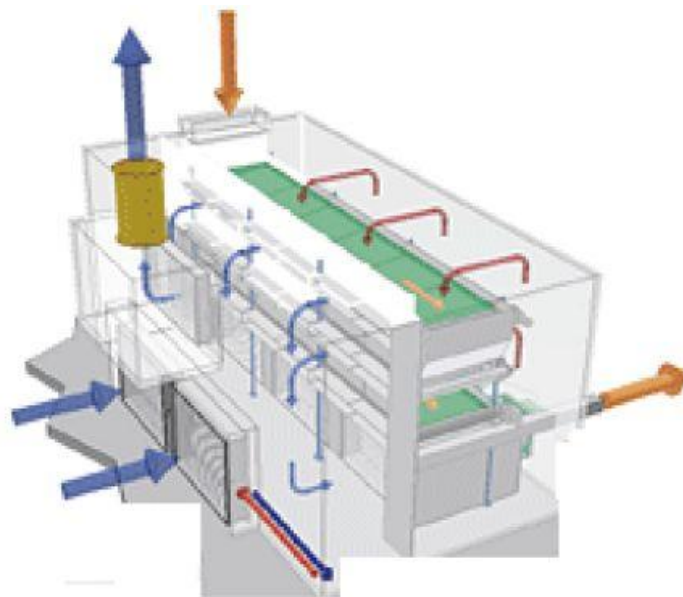


Obrázek 24: Technologie pohyblivého kompaktního lože

Sušicí pás

Jedná se o osvědčenou technologii, která je využívána převážně k sušení různorodých materiálů včetně biomasy. Materiál je dopravován pomocí nekonečného porézního pásu a je zároveň ohříván pomocí horkých plynů. V zařízení jsou pásy umístěny obvykle nad sebou.

Částice během procesu padají z jednoho pásu na druhý, čímž dochází k postupnému promíchání a homogenizaci procesu. Řízením rychlosti pásu lze ovládat dobu zdržení materiálu v zařízení. Nevýhodou zařízení je, že může dojít k ucpání porézního nekonečného pásu malými částicemi, případně dehty. Další nevýhodou je relativně nízká propustnost zařízení, kde nevhodným materiálem pro pražení je biomasa s velmi nízkou sypanou hmotností. Také možnost regulace teploty je omezená, protože může být řízena pouze teplotou plynu vstupujícího do zařízení, případně regulací rychlosti pásu. Investice do tohoto zařízení jsou relativně nízké, na druhou stranu prostorové nároky jsou vysoké.



Obrázek 25: Sušící pás

Mikrovlnný reaktor

Jednou z alternativních možností pro pražení biomasy je využití mikrovln pro ohřev materiálu. Klíčovou nevýhodou jsou velké energetické nároky, které negativně ovlivňují účinnost zařízení a také provozní náklady.

Aplikace produktů pražení biomasy

Praženou biomasu lze využít v mnoha aplikacích. Nejčastější využití je však spalování s hnědým či černým uhlím v uhelných elektrárnách s práškovým kotlem či v cementářských provozech. Alternativním využitím může být například i spalování v malém rozsahu v domácích topeništích nebo zplyňování. Zde však nutně vyvstávají otázky efektivity provozu.

Tabulka 33: Potenciální využití pražené biomasy

Segment trhu	Konverzní proces	Technologie	Požadavky předúpravy	Tržní potenciál
Výroba energie	Spoluspalování	Spalovací zařízení určené pro spalování uhlí	Vysoké	Vysoký
	Zplyňování	Tlakové hořákové zplyňování	Velmi vysoké s ohledem na velikost částic	Limitovaný
	Samostatné spalování (zdroje >20 MWe)	CFB spalovací zařízení	Střední	Malý
Vytápění průmyslových provozů	Spalování	Vysoké pece	Střední	Vysoký
Vytápění domácností	Spalování	Domácí kotle	Vysoké	Vysoký

7.2 Pyrolýza tuhých komunálních odpadů

Komunální odpady jsou různorodou směsí materiálů, jejichž složení je závislé na mnoha faktorech. Mezi nejdůležitější faktory patří především typ zástavby, kde ke svozu odpadu dochází a také sezóna, tj. v jakém období (měsíci) je komunální odpad svážen. Tuhý komunální odpad se skládá převážně z:

- Biologicky rozložitelného komunálního odpadu (40 – 65 %_{hmot}),
- plastů (12 – 20 %_{hmot}),
- inertních odpadů (1 – 5 %_{hmot}),
- kovů (1 – 5 %_{hmot}),
- skla (3 – 7 %_{hmot}),
- nebezpečného odpadu (0,2 – 1 %_{hmot}).

Mezi biologicky rozložitelné komunální odpady se řadí dřevo, kompostovatelný odpad, textil, papír apod. Mezi inertní materiál, který se nejčastěji vyskytuje v komunálním odpadu, řadíme zbytky keramiky, porcelánu apod. Nebezpečný odpad je zastoupen bateriemi či nádobami ze

zbytky ropných produktů, detergentů či jiných chemikálií. V tabulce 34 je uveden příklad chemického složení komunálního odpadu.

Tabulka 34: Chemické složení směsného komunálního odpadu

Látka/fyzikální veličina	Jednotka	Hodnota
Minimální výhřevnost	MJ·kg ⁻¹	11,4 ± 1,1
Voda	% _{hmot}	22 ± 6,5
Uhlík	% _{hmot}	33 ± 2,5
Vodík	% _{hmot}	4,2 ± 0,4
Kyslík	% _{hmot}	19 ± 1,9
Fosfor	mg·kg ⁻¹	750 ± 70
Síra	mg·kg ⁻¹	1500 ± 150
Brom	mg·kg ⁻¹	130 ± 11
Chlor	mg·kg ⁻¹	6500 ± 450
Fluor	mg·kg ⁻¹	360 ± 26
Hliník	mg·kg ⁻¹	11000 ± 830
Vápník	mg·kg ⁻¹	18000 ± 1400
Železo	mg·kg ⁻¹	23000 ± 1800
Draslík	mg·kg ⁻¹	2100 ± 150
Hořčík	mg·kg ⁻¹	2500 ± 190
Sodík	mg·kg ⁻¹	4600 ± 590
Křemík	mg·kg ⁻¹	21000 ± 2800
Arsen	mg·kg ⁻¹	1,4 ± 0,1
Kadmium	mg·kg ⁻¹	7,8 ± 0,63
Chrom	mg·kg ⁻¹	140 ± 13
Měď	mg·kg ⁻¹	910 ± 100
Rtuť	mg·kg ⁻¹	0,64 ± 0,06
Nikl	mg·kg ⁻¹	51 ± 4
Olovo	mg·kg ⁻¹	400 ± 43
Antimon	mg·kg ⁻¹	52 ± 6
Cín	mg·kg ⁻¹	97 ± 22
Zinek	mg·kg ⁻¹	1100 ± 100

Nejdůležitějšími surovinami pro pyrolytický proces jsou BRKO a následně plastové odpady. Další složky komunálního odpadu se reakce neúčastní nebo jen ve velmi omezené míře. Plasty jsou druhým nejčastěji se vyskytujícím materiálem v komunálním odpadu. Nicméně se opět nejedná o jednodruhový materiál, ale o směs různých druhů plastů, jejichž prvkové složení je značně variabilní. To také dokazuje také tabulka 35, kde je uvedeno prvkové složení nejčastěji se vyskytující plastů. Pro porovnání lze uvést například vysokohustotní polyethylen (HDPE) a polyvinylchlorid (PVC), kde se obsah uhlíku v plastu liší až dvojnásobně. U obsahu chlóru je tento rozdíl ještě markantnější, kdy HDPE neobsahuje téměř žádný chlor a PVC až 53 %.

Tabulka 35: Základní prvkové složení vybraných plastů

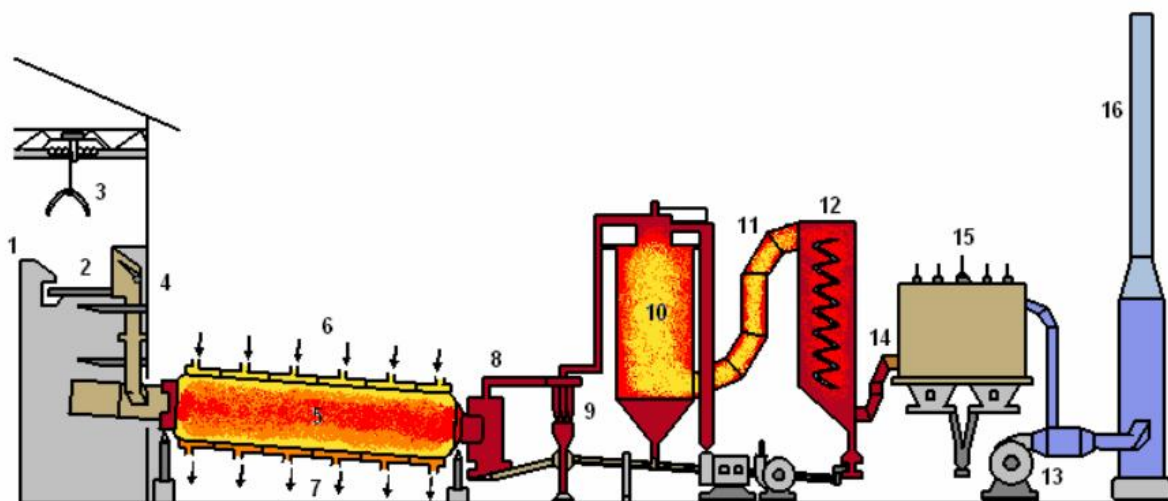
Druh plastu	Prvkové složení [%]						
	C	H	O	S	N	Cl	Popeloviny
LDPE	67,2	9,70	15,8	0,07	0,46	-	6,64
HDPE	84,38	14,14	-	0,03	0,06	-	1,19
PS	86,91	8,42	3,96	0,02	0,21	-	0,45
PET	62,5	4,14	33,11	-	-	-	0,5
PU	63,14	6,25	17,61	0,02	5,98	2,42	4,38
PVC	41,55	4,81	-	0,02	0,09	52,95	-

Jak je naznačeno výše, komunální odpad je materiálem (surovinou) s velmi proměnlivým složením a fyzikálními vlastnostmi. Avšak vzhledem k vysoké produkci komunálního odpadu (v roce 2012 se například České republiky vyprodukovalo 3,2 milionu tun komunálního odpadu), je tento materiál natolik zajímavý, že se jeho zpracováním pomocí pyrolýzy zabývá mnoho vědeckých institucí a strojírenských firem. Za účelem energetického využití komunálního odpadu bylo vyvinuto několik technologií využívající proces pyrolýzy. Jedná se o následující technologie:

- proces Babcock
- systém RCP
- Technologie S-B-V

Proces Babcock

Systém byl navržen pro zpracování směsného odpadu typu TKO, čistírenských kalů apod. Proces Babcock je schématicky znázorněn na obrázku níže. Do současnosti byly vybudovány 3 provozní jednotky a jedna zkušební. Technologický proces je kombinací pyrolýzy a řízeného spalování neupraveného surového plynu. Pyrolýza probíhá v nepřímě otápeném válci při teplotách 500 – 600°C. Plyn z pyrolýzní pece je v cyklonech zbaven většinového podílu tuhých částic a vstupuje do spalovací komory, kde shoří za teplot okolo 1200 °C. Vznikajících spalin je využíváno dvojím způsobem. Především slouží k vlastnímu vytápění válcové pyrolýzní pece, které probíhá nepřímým způsobem. Zbytková entalpie spalin je pak využívána v kotli na odpadní teplo. Za tímto kotlem je zařazen tkaninový filtr na finální jemné odprášení. Plyny jsou čištěny suchou cestou za pomoci vápna, které je přidáváno jednak do samotného vstupujícího odpadu a dále vháněno do proudu spalin před tkaninovým filtrem.



Obrázek 26: Schéma pyrolýzní jednotky Babcock:

1 – svaz odpadu do bunkru, 2 – násypka, 3 – drapák suroviny, 4 – vstup vápna, 5 – rotační pyrolýzní pec, 6 – vstup otopových spalin, 7 – odtah otopových spalin, 8 – vynášecí komora, 9 – cyklon, 10 – spalovací komora, 11 – vstup spalin do kotle, 12 – kotel na odpadní teplo, 13 – spalinový ventilátor, 14 – sekundární vstup vápna, 15 – tkaninový filtr, 16 – komín

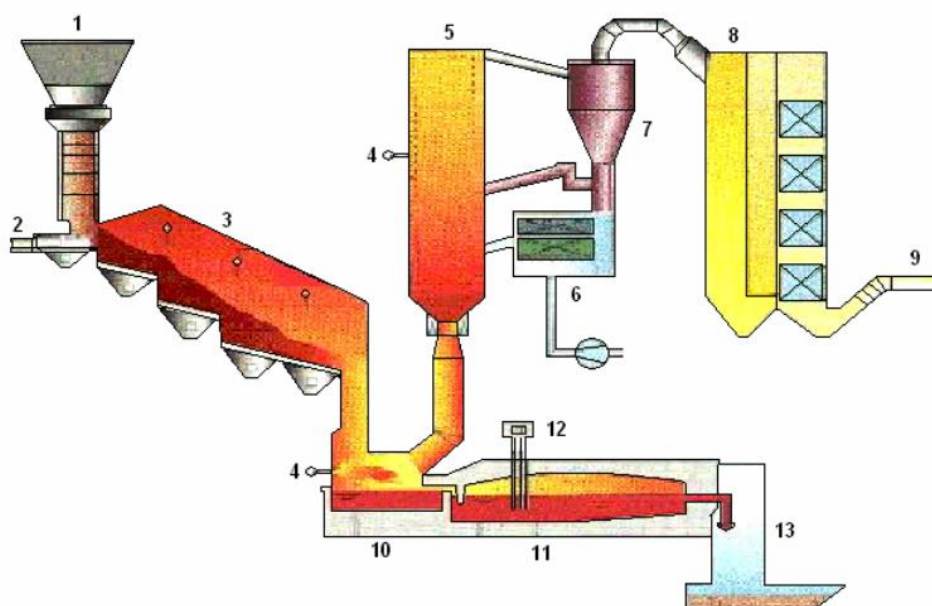
Systém RCP

Systém byl navržen pro zpracování TKO. Schéma zařízení je uvedeno na obrázku 27. Jednotka o tepelném výkonu 17,5 MW s hmotnostním tokem odpadu 6 tun za hodinu je v provozu od roku 1997 v Bremerhavenu (Německo).

Základem zařízení je vnitřně vyhřívaná pyrolýzní komora, v níž probíhá pyrolýza odpadu. Doba zdržení odpadu v komoře je regulována v závislosti na složení odpadu roštem typu Von

Roll. Bezprostředně za pyrolýzním blokem je zařazena tavicí pec, kde za teplot přes 1400 °C probíhá současné spalování plynu a tavení strusky. Struska je následně zušlechťována technologií HSR (Hochtemperatur-Schmelz-Redox) a upravována v granulační lázni na parametry umožňující její použití jako přísady do portlandských cementů.

Horké spaliny z tavicí pece vstupují do fluidní dopalovací komory s cirkulující vrstvou, kde jsou zároveň chlazeny pomocí písku na teplotu nižší než 1000 °C. Za fluidní komorou je zařazen cyklonový odlučovač úletu. Zbytkové teplo spalin je využíváno prostřednictvím kotle na odpadní teplo. Snaha o minimalizaci objemu spalin k čištění vedla k náhradě spalovacího vzduchu ve všech stupních čistým kyslíkem. Spaliny jsou denitrifikovány selektivní nekatalytickou redukcí. Odsíření je prováděno suchou vápencovou metodou a těžké kovy jsou odlučovány v kyselých pračkách. Díky přítomnosti vysokoteplotní tavicí pece štěpící cyklické uhlovodíky není výrobcem předpokládán vznik PCDD a PCDF.



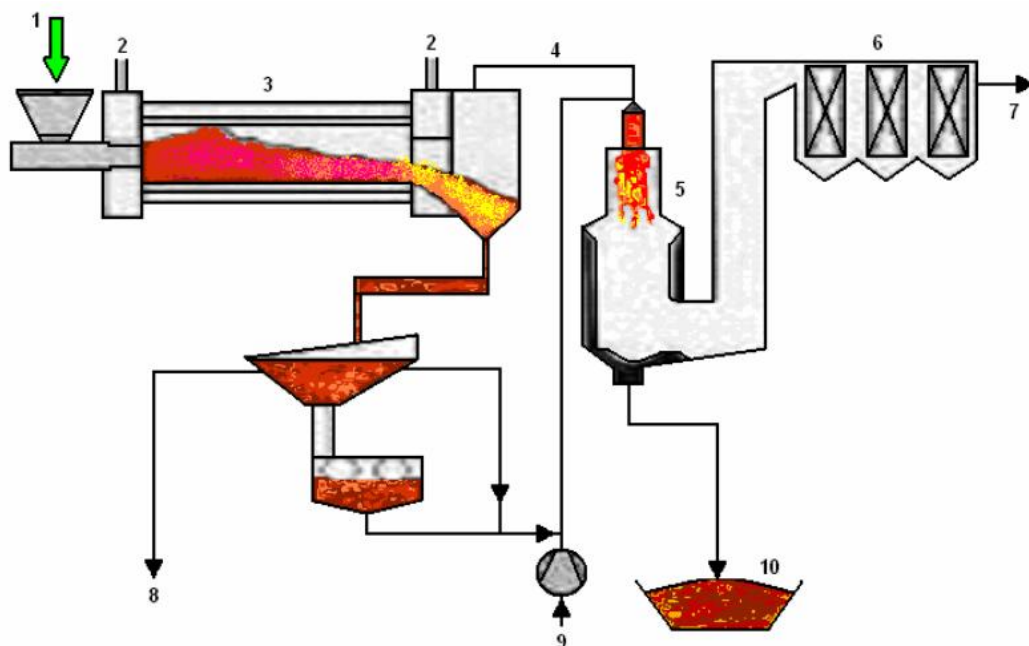
Obrázek 27: Schéma jednotky RCP:

1 – násyp odpadu, 2 – podavač, 3 – pyrolýzní komora, 4 – přívod kyslíku, 5 – fluidní dopalovací reaktor, 6 – chladič, 7 – cyklon, 8 – kotel na odpadní teplo, 9 – výstup spalin k čištění, 10 – tavicí pec, 11 – odtah kovů, 12 – zušlechtění strusky, 13 – granulační lázeň

Technologie S-B-V firmy Siemens-KWU

Na obrázku 28 je zobrazeno schéma základní části zařízení S-B-V (Schwel-Brenn-Verfahren) v podobě, v jaké bylo realizováno roku 1988 v pilotní jednotce v Ulm-Wiblingenu a poté v provozním měřítku ve Fürthu. Výkonnost provozního zařízení je deklarována na 100 000 tun

za rok drceného odpadu a čistírenských kalů. Směsný odpad je spolu s kalem z ČOV kontinuálně přiváděn do rotační pyrolýzní komory, kde je po dobu přibližně 1 hodiny zahříván na teplotu 450 °C. Z tuhého zbytku je poté na sítích oddělena hrubá frakce tvořená převážně sklem, kamením a kovy. Takto vyčištěný karbonizovaný zbytek je spolu s pyrolýzním plynem veden do spalovacího prostoru, kde probíhá dokonalé spalování při teplotách 1200 – 1300 °C. Vznikající struska je chlazena ve vodní granulační lázni a poté může být používána ve stavebnictví nebo deponována na skládkách. Spaliny se dále po odprášení odsiřují, denitrifikují a adsorpčně zbavují PCDD/PCDF. Firma Siemens uvádí, že z 1 tuny TKO lze takto získat 1470 kWh užitečného tepla.



Obrázek 28: Schéma jednotky S-B-V:

1 - vstup drceného odpadu, 2 – otop pyrolýzního reaktoru, 3 – pyrolýzní komora, 4 – výstup pyrolýzního plynu, 5 – spalovací sektor, 6 – kotel, 7 – odtah spalin na čištění, 8 – výstup hrubé frakce (kovy, sklo, kameny), 9 – přívod spalovacího vzduchu, 10 – granulační lázeň

7.3 Pyrolýza pneumatik

Uvádí se, že v roce 2009 bylo vyprodukováno v Evropské unii více jak 3 miliony tun opotřebovaných pneumatik. Jedná se o nezanedbatelné množství a vzniká tedy logicky potřeba hledat způsoby, jak s tímto odpadním materiálem nakládat.

V současné době značná část tohoto materiálu končí na skládce (v tom horším případě) nebo v tom lepším případě je energeticky využívána převážně v rotačních pecích. Rotační pece

tvoří základní technologický prvek v cementárnách. Je známo, že se ke vstupním surovinám přidávají energeticky bohaté odpady, které přispívají ke snížení měrné spotřeby paliva a vlivem redukčního prostředí se snižují emise oxidů dusíku. Jelikož pneumatiky mají srovnatelnou výhřevnost ($25 - 32 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) s černým uhlím, je jejich využití v této podobě zcela racionální. Zatím neekonomičtější cestou využití odpadní pryže je její energetické zhodnocení ve formě přídavného paliva v cementárnách. Cementárny jsou v současné době schopny spalovat celé ojeté pneumatiky, bez předběžné úpravy. Pláště pneumatik shoří v rotačních cementářských pecích beze zbytku. Ocelové výztuže se taví při teplotách $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ a přecházejí na oxidy železa, které se vážou do cementářského slínku.

Jedním z alternativních způsobů jak naložit s tímto materiálem je pyrolýza. V tabulce 36 jsou uvedeny průmyslové aplikace ve světě. Pro zpracovávání odpadních pneumatik se využívá rychlé i pomalé pyrolýzy. V České republice se uvažovalo o výstavbě jednotky na zpracování pneumatik v Tušimicích o výkonnosti 20 000 tun zpracovaných pneumatik za rok. Na začátku roku 2014 byl však projekt zastaven. Podobných záměrů je v České republice několik, v současné době jsou ale pouze v procesu posuzování vlivu na životní prostředí. V provozu je však pilotní jednotka PYROMATIC, která je umístěna v areálu VŠB Ostrava a kde v rámci pilotních pokusů bylo zpracovááno 100 kg pneumatik za hodinu.

Tabulka 36: Vybrané průmyslové aplikace pyrolýzy pneumatik

Typ reaktoru	Výkonnost	Velikost částic	Produkt	Společnost
Nepřímo vypalovaná pec, systém olejové kondenzace a čištění plynů, teplota $450 \text{ }^\circ\text{C}$	100 kg/hod	50 mm	Ocel: 11 % Pevný podíl: 31 % Olej: 25 % Plyn: 33 %	Metso–Minerals Pyro Systems/USA
Pyrolýzní zkapalňování zahrnuje rotační pec a fluidní lože, pracovní teplota $430 \text{ }^\circ\text{C}$	100 t/den	Celé pneumatiky	Výkon 3 MW elektrické.	Klean Industries, TPP, Kouei international
Depolymerizace s katalyzátory (za normální teploty a tlaku)	20000 tun za rok	> 50 x 50 mm	Olej: 45 – 50 % Pev. podíl: 35 – 38% Ocel. dráty: 9 – 11 % Plyn: 5 – 7 %	Jiangyin Xinda MachineryCo.,Ltd
Dávkový pyrolýzní reaktor $T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$	-	Celé pneumatiky	Olej: 35 – 45 % Pev. podíl: 30 – 40 % Plyn: 12 – 15 % Ocel: 10 – 12 %	Jingcheng, India
Rotační pyrolýzní reaktor, $350 \text{ }^\circ\text{C} < T < 450 \text{ }^\circ\text{C}$	10 tun denně	0,72 x 1,2 m	Olej: 45–50 % Pev. podíl: 25–30 %	Xinxiang Huayin Co.LTD

			Ocel. dráty: 10–15 % Plyn: 5 %	
Dávkový pyrolýzní reaktor T > 400 °C	15 tun denně	-	Olej: 5 % Palivo: 30 % Ocel: 10 % Pev. podíl: 40 % Plyn: 5 %	Hanocorp–Pyrogen

Z hlediska složení jsou pneumatiky zajímavým materiálem. Složení nezávisle na výrobci se téměř nemění, což je při jakémkoli energetickém využívání tohoto odpadu vždy výhodou. Pneumatika se skládá z několika částí z gumy a textilních a ocelových výztuží. Guma se obecně skládá z elastomerů syntetických (poly-butadien, styren-butadien, polyizopren) (27 %) a přírodních (14 %). Dále obsahují síru a složky obsahující síru, saze, oxid zinku, uhlovodíkové oleje a další chemické sloučeniny jako jsou stabilizátory, antioxidanty atd. Pneumatiky obsahují 30 % sazí jako zpevňovací plnidlo. Rozkladem odpadních pneumatik vznikají saze obsahující anorganické sloučeniny.

Technologie, které se využívají pro pyrolýzní zpracování odpadních pneumatik jsou obdobné, jako jsou uvedeny na předchozích stranách. Z tohoto důvodu v této kapitole popisovány nebudou.

7.4 Produkty pyrolýzy

Mezi základní produkty, které vznikají během pyrolýzy patří především:

- bio-olej (nazývaný také pyrolýzní benzín či pyrolýzní olej),
- pyrolýzní plyn
- pevný zbytek

Poměr těchto složek a jejich fyzikální vlastnosti závisí především na kvalitě a druhu vstupního materiálu. Složení produktů ale závisí na dalších parametrech jako je například velikost částic, konečná teplota procesu, ale i na technologii, která je pro daný pyrolýzní proces využívána. Kapalný podíl se může skládat z několika frakcí, mezi tyto frakce můžeme mimo bio-oleje řadit: těžký a lehký dehet, střední olej, karbonizační benzín nebo pyrolýzní vodu.

Obecně lze říci, že s rostoucí teplotou procesu klesá výtěžek pevného zbytku (se současně rostoucím obsahem popela v pevném zbytku) a roste výtěžek prchavých látek. S rostoucí dobou zdržení klesá výtěžek kapalných produktů, a to z důvodu probíhajících sekundárních reakcí (termické krakování, polymerizace, kondenzace).

Těžký dehet obsahuje velké množství popelovin a uhelného prachu a jeho část se může v místě výroby využívat přímo jako palivo pro ohřev pyrolýzního reaktoru.

Bio-olej (pyrolýzní olej) je směs několika stovek látek. Významnou složku tvoří fenolové sloučeniny, organické kyseliny, furfural a jeho deriváty a jiné. Bio-olej lze využít k výrobě tepla, respektive k výrobě elektřiny v kogeneračních jednotkách. Spalování v klasických dieselových motorech brání vysoká kyselost olejů, vysoká viskozita a jejich nestabilita. Bio-olej může být i zplyňován, přeměňován Fisher-Tropschovou syntézou na methanol, nebo fermentací na ethanol.

Frakce lehkého dehtu a středního oleje obsahuje cca 70 % uhlovodíků a cca 28 % fenolů. Karbonizační benzin obsahuje uhlovodíkové látky až z 90 %, jeho další složkou jsou fenoly. Hydrogenační a rafinační úpravou kapalných pyrolýzních produktů lze dosáhnout produkce látek svou kvalitou srovnatelných s kvalitou pohonných hmot, vyráběných v současné době v největší míře z ropy.

Na následujících stránkách jsou popsány pro detailnější srovnání vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti jednotlivých produktů pyrolýzy.

Pyrolýza biomasy

Jak již bylo řečeno výše, pyrolýza biomasy poskytuje tři základní produkty. Hlavním produktem je bio-olej, což je směs organických chemikálií a pyrolýzní vody. Vedlejší produkty tvoří pyrolýzní plyn a pevný zbytek.

Bio-olej, alternativně nazýván pyrolýzní benzín či pyrolýzní olej, je po pyrolýze biomasy tmavě hnědá kapalina s ostrým charakteristickým zápachem. Je to komplexní směs organických sloučenin, obsahující vodu a mnoho derivátů kyslíkatých organických sloučenin, např. kyseliny, alkoholy a fenoly, karbonylové sloučeniny, ethery, estery, cukry, furany a také deriváty dusíkatých sloučenin. Molární hmotnost těchto sloučenin je v širokém intervalu, od $18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ u vody až po $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pyrolytického ligninu. Průměrná molární hmotnost pyrolýzního oleje se pohybuje v intervalu $370 - 1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Přestože pyrolýzní olej obsahuje velké množství organických sloučenin, většina z nich se vyskytuje v nízkých koncentracích a kompletní chemická analýza pyrolýzního oleje není možná kvůli přítomnosti pyrolytického ligninu. Pyrolytický lignin představuje různě dlouhé deriváty ligninu způsobené tepelnou degradací a jeho koncentraci nelze stanovit plynovou ani kapalinovou chromatografií. Složení pyrolýzního oleje se výrazně liší od paliv na ropné bázi, protože na rozdíl od fosilních paliv, biomasa obsahuje velké množství kyslíku. Analýzou složení

pyrolýzního oleje zaměřenou na identifikaci lehčích složek byly mezi hlavními složkami detekovány karbonylové sloučeniny vzniklé degradací celulosy (levoglukosan, acetylacetaldehyd), karboxylové kyseliny (octová, mravenčí), deriváty furanu, fenoly a guajakoly. Složení pyrolýzního oleje je velmi proměnlivé v závislosti na surovině i technologii zpracování. Pyrolýzní plyn je směs několika plynných uhlovodíků, dále vodíku, oxidu uhelnatého a uhlíkatého a oxidů dusíku. Pevný zbytek je směs nezreagovaných částic rozkládaného dřeva, uhlíkatých úsad, zuhelnatělých částic a také popela. Často se označuje jako pyrolýzní koks.

Bioolej

Bioolej vzniklý pyrolýzou lignocelulózových materiálů má typicky vyšší obsah vody, může mít vyšší obsah rozpuštěných pevných částic a větší hustotu než konvenční paliva. Základní fyzikální vlastnosti biooleje jsou uvedeny v tabulce 37.

Tabulka 37: Fyzikální vlastnosti bio-oleje

Vlastnost	Jednotka	Hodnota
Voda	%	20 – 30
Pevné částice	%	> 0,5
Popeloviny	%	0,01 – 0,1
Dusík	%	> 0,4
Síra	%	> 0,05
Viskozita (40 °C)	cSt	15 – 35
Hustota (15 °C)	kg·dm ⁻³	1,10 – 1,30
Bod vznícení	°C	40 – 110
Výhřevnost	MJ·kg ⁻¹	13 – 18
pH	-	2 – 3

Pevný zbytek

V další tabulce jsou uvedeny chemicko-fyzikální vlastnosti pevného zbytku u různých typů biomasy. Pyrolytický proces proběhl při 500 °C a jednalo se o pomalou pyrolýzu. Konečný produkt vykazuje velmi vysokou biologickou a tepelnou stabilitu a také vysoký obsah uhlíku. Při srovnání jednotlivých druhů materiálů je velmi nápadný rozdíl mezi obsahem popelovin u slámy a dalších typů biomasy.

Tabulka 38: Chemicko-fyzikální vlastnosti pevného zbytku (uvedeno v %)

Druh analýzy	Vlastnost	Typ materiálu		
		Sláma	Kmenové dřevo	Dřevěná kůra
Fyzikální analýza	Vlhkost	2,07	1,46	0,36
	Prchavé hořlaviny	6,46	12,79	18,14
	Vázaný uhlík	39,1	83,47	68,66
	Popeloviny	52,37	2,28	12,84
Prvková analýza	C	86,28	89,31	84,84
	H	3,12	2,57	3,13
	O	7,35	7,34	10,20
	N	3,25	0,78	1,83
	Výhřevnost [$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$]	13,45	16,46	15,40

Pyrolýzní plyn

Základní chemicko-fyzikální vlastnosti pyrolýzního plynu jsou potom pro srovnání uvedeny v následující tabulce. V tomto případě pyrolýzní proces proběhl při teplotě 650 °C. Obecně lze říci, že podíl vodíku s rostoucí teplotou v pyrolýzním procesu roste. Například v tomto experimentu podíl vodíku při teplotě 500 °C činil 6,4 %.

Tabulka 39: Chemicko-fyzikální analýza pyrolýzního plynu při 650 °C

Druh analýzy	Vlastnost materiálu	Jednotka	Dřevo
Fyzikální analýza	Relativní hustota	l	0,76
	Měrná tepel. kapacita	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	1,02
	Výhřevnost	$\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$	16,97
	Hustota	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0,99
Prvková analýza	H ₂	%	19,9
	CO	%	30,5
	CO ₂	%	16,2
	CH ₄	%	15,1
	C ₂ H ₄	%	3,9
	C ₂ H ₆	%	1,4

Pyrolýza komunálních odpadů

Bioolej

Souhrnné vlastnosti biooleje vzniklého pyrolýzou komunálního odpadu jsou uvedeny v tabulce 40. Obsah uhlíku se v tomto případě pohyboval kolem 70 % u všech uvedených druhů procesu. Vysoký podíl uhlíku a vodíku, naproti tomu nízký obsah kyslíku je výhodný pro úpravu pyrolýzního oleje na palivo.

Tabulka 40: Chemicko-fyzikální vlastnosti biooleje (uvedeno v %)

Druh analýzy	Vlastnost	Typ procesu a teplota procesu		
		Pomalá pyrolýza (550 °C)	Rychlá pyrolýza (480 °C)	Rychlá pyrolýza (510 °C)
Fyzikální analýza	Vlhkost	8,5	6,4	7,7
	Výhřevnost [$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$]	44,0	38,4	37,4
Prvková analýza	C	70,1	73,4	72,7
	H	10,8	11,7	11,4
	N	1,1	0,4	0,3
	S	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	O	18	14,5	15,6

Pevný zbytek

Chemické a fyzikální vlastnosti pevného zbytku jsou uvedeny tabulce 41. Experiment byl proveden ve válcové peci při teplotě 500 °C a po dobu jedné hodiny.

Tabulka 41: Chemicko-fyzikální vlastnosti pevného zbytku (uvedeno v %)

Druh analýzy	Vlastnost	Hodnoty
Fyzikální analýza	Výhřevnost [$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$]	15,8
	Prchavé hořlaviny	24,0
	Vázaný uhlík	37,0
	Popeloviny	39,0
Prvková analýza	C	43,0
	H	1,9
	N	1,5
	S	0,2
	Cl	1,9

Pyrolytický plyn

Vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti pyrolytického plynu jsou uvedeny v tabulce 42. Experiment byl proveden ve vsázkovém reaktoru při teplotách 500 °C, 550 °C a 600 °C při atmosférickém tlaku a při inertizaci pomocí dusíku. Z výsledku experimentu lze pozorovat, že se vzrůstající teplotou pyrolytického procesu vzrůstá i výhřevnost plynu, a to vlivem zvyšující se koncentrace vodíku a jednotlivých uhlovodíků. Pro srovnání výhřevnost zemního plynu činí přibližně 25 MJ·kg⁻¹.

Tabulka 42: Chemicko-fyzikální vlastnosti pyrolytického plynu (uvedeno v %)

Druh analýzy	Vlastnost	Teplota procesu		
		500 °C	550 °C	600 °C
Fyzikální analýza	Výhřevnost [MJ·kg ⁻¹]	18,41	19,37	22,18
Prvková analýza	H ₂	0,97	1,21	1,42
	CO	20,43	17,64	15,14
	CO ₂	41,52	42,71	39,63
	CH ₄	5,41	5,76	7,03
	C ₂ H ₄	4,87	5,01	6,05
	Ostatní vyšší uhlovodíky	26,8	27,67	30,73

Pyrolýza pneumatik

Pneumatiky jsou materiál, který je z hlediska složení a konstrukce relativně stabilní materiál. Podíly jednotlivých pyrolytických produktů při pyrolýze pneumatik se v závislosti na druhu použité technologie, rychlosti ohřevu či konečné teploty pohybují u oleje v intervalu přibližně od 40 – 60 %, u pevného zbytku od 35 – 45 % a plynu od 10 – 25 %.

Bioolej

V tabulce 43 jsou uvedeny základní chemicko-fyzikální vlastnosti pyrolytického oleje. Při daném experimentu bylo využito dusíku jako inertizující atmosféry. Reaktor byl s fixním ložem při rychlosti ohřevu 15 °C za minutu.

Tabulka 43: Chemicko-fyzikální vlastnosti biooleje

Pyrolýzní teplota	Výhřevnost [MJ·kg ⁻¹]	Obsah uhlíku [%]	Obsah síry [%]
300	43,2	86,5	1,0
500	42,1	85,6	1,4
700	42,3	86,0	1,2

Pevný zbytek

V další tabulce jsou uvedeny základní hodnoty chemické analýzy a základní fyzikální vlastnosti pevného zbytku. Reakce proběhla za teploty 500 °C v reaktoru z fixním ložem.

Tabulka 44: Vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti pevného zbytku

Vlastnosti	Jednotka	Hodnota
Vlhkost	[%]	0,4
Prchavé hořlaviny	[%]	2,8
Popeloviny	[%]	11,6
Uhlík	[%]	90,6
Vodík	[%]	0,9
Dusík	[%]	0,7
Síra	[%]	2,3
Chlor	[%]	0,08
Výhřevnost	[MJ·kg ⁻¹]	30,5

Pyrolytický plyn

Pro proces pyrolýzy byl využit laboratorní vsázkový reaktor. Experiment proběhl při teplotách 400 °C, 500 °C, 600 °C a 700 °C v inertní atmosféře. V tabulce 45 je uvedena výhřevnost pyrolytického plynu získaného za různých teplot a také výtěžnost jednotlivých produktů při pyrolýze pneumatik.

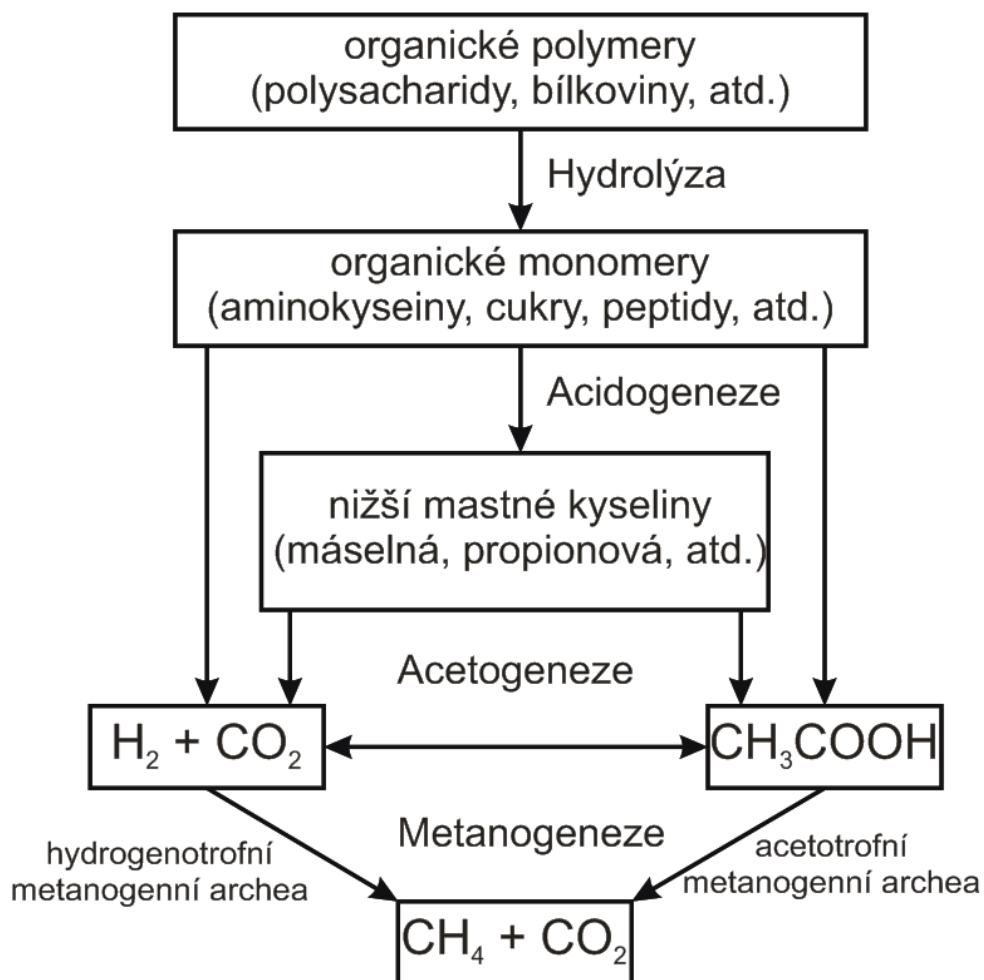
Tabulka 45: Výhřevnost plynu a výtěžnost jednotlivých produktů

Parametr	Teplota [°C]			
	400	500	600	700
Složení [%]: Pevná část	53,4	44,1	44,5	43,4
Kapalná	28,3	41,1	39,4	40,5
Plynná	6,8	8,0	8,1	8,8
Spalné teplo [MJ·kg ⁻¹]	81,6	76,7	73,8	69,5

8. ANAEROBNÍ FERMENTACE

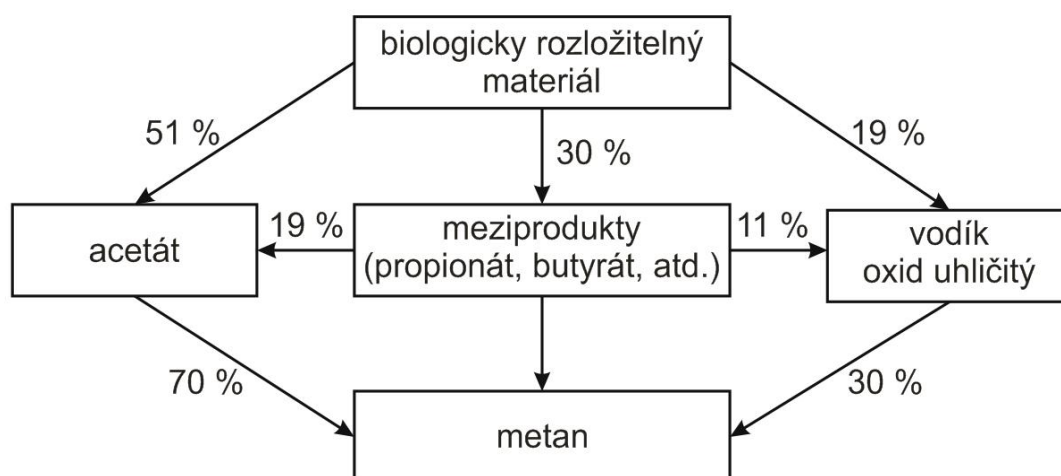
Proces anaerobní fermentace je složitý biochemický proces, při kterém dochází v několika na sebe navazujících krocích, hydrolyze, acidogenezi, acetogenezi a metanogenezi díky činnosti mikroorganismů, k rozkladu organických látek obsažených ve vstupních surovinách. Meziprodukty jednotlivých skupin mikroorganismů v jednotlivých krocích jsou spotřebovávány v dalších krocích vzniku bioplynu mikroorganismy jinými. Absence jedné skupiny mikroorganismů může mít negativní dopad na průběh procesu jako celku.

Mikrobiální diverzita v bioplynových fermentorech je stejně rozsáhlá jako mikrobiální diverzita v trávicím traktu přežvýkavců, kde bylo identifikováno sedmnáct základních kmenů anaerobních mikroorganismů. Tyto mikroorganismy hrají zásadní roli při výrobě bioplynu. Důležitou roli v tom, které z kmenů anaerobních mikroorganismů budou přítomny ve fermentoru, samozřejmě sehrává povaha vstupního materiálu, který má být zpracováván v bioplynové stanici. Druh vstupního materiálu určuje, zdali budou ve fermentoru převládat proteolytické mikroorganismy nebo amylolytické mikroorganismy. Mezi nejčastěji se vyskytující druhy anaerobních mikroorganismů ve fermentorech bioplynových stanic patří *Bacteroides succinogens*, *Butyrivibrio fibrisolvens*, *Clostridium cellobioparum*, *Ruminococcus albus*, *Ruminococcus flavefaciens*, *Eubacterium cellulosolvens*, *Clostridium cellulosolvens*, *Clostridium cellulovorans*, *Clostridium thermocellum*, *Bacteroides cellulosolvens* a *Acetivibrio cellulolyticus*. Je nutné si uvědomit, že existuje jasný rozdíl v druzích celulolytických mikroorganismů přítomných v trávicím traktu přežvýkavců a v bioplynové stanici. Zatímco v trávicím traktu přežvýkavců představovali zástupci rodu *Ruminococcus* sp. 60 % z celkového počtu kolonií, ve fermentoru bioplynové stanice převládaly rody *Bacteroides* a *Clostridium*. Zjednodušené schéma průběhu rozkladu biologicky rozložitelných materiálů je znázorněno na obrázku 29.



Obrázek 29: Znárodnění rozkladu organického materiálu na bioplyn

Koloběh uhlíku při anaerobní fermentaci je schematicky znázorněn na obrázku 30.



Obrázek 30: Koloběh uhlíku v anaerobním prostředí s aktivními metanogenními archea

Hydrolyza

Hydrolyza je první fází v procesu výroby bioplynu. Proces hydrolyzy představuje několik postupných kroků zahrnujících produkci enzymů, difúzi, adsorpci. V průběhu hydrolyzy jsou polymerní látky, polysacharidy, tuky a bílkoviny štěpeny extracelulárními enzymy na monomerní látky, kterými jsou aminokyseliny, monosacharidy, mastné kyseliny a některé alkoholy. V tabulce 46 jsou uvedeny příklady některých skupin extracelulárních enzymů.

Tabulka 46: Vybrané skupiny extracelulárních enzymů a jejich funkce

Enzym	Substrát	Produkt
Proteináza	bílkoviny	aminokyseliny
Celuláza	celulóza	celobióza a glukóza
Hemiceluláza	hemicelulóza	cukry - xylóza, manóza, arabinóza
Amyláza	škrob	glukóza
Lipáza	tuky	mastné kyseliny a glycerol
Pektináza	pektin	cukry - galaktóza, arabinóza

Rychlost rozkladu v průběhu hydrolyzy závisí do značné míry na povaze vstupního materiálu, velikosti, tvaru, povrchu, produkci enzymů a adsorpci. Rozklad materiálu, který obsahuje polysacharidy (celulózu, hemicelulózu, škrob) je mnohem pomalejší, než rozklad materiálů obsahujících bílkoviny a tuky. Různí autoři ve svých pracech potvrdili, že adsorpce enzymů na inertní vstupní materiál, za jaký může být považován lignin, snižuje účinnost hydrolyzy. Z mikrobiologického hlediska je možné konstatovat, že během hydrolyzy a v závislosti na zpracovávaném vstupním materiálu jsou aktivní rody mikroorganismů *Bacteriodes*, *Clostridium*, *Acetovibrio*, *Peptostreptococcus* a *Bifidobacterium*.

Acidogeneze

Druhou fází výroby bioplynu je acidogeneze. Během acidogeneze jsou produkty hydrolyzy (tabulka 48) využity jako substrát pro acidogenní mikroorganismy. Základním pochodem při acidogenezi je tedy transformace produktů hydrolyzy na nižší mastné kyseliny (octovou, propionovou, máselnou, valerovou, alkoholy, amoniak, oxid uhličitý a vodík. Je možno konstatovat, že přibližně 70 % produktů hydrolyzy představuje acetát (51 %) a plynný vodík (19 %), zbývajících 30 % představují redukované meziprodukty jako vyšší mastné kyseliny, alkoholy nebo laktáty. Velice důležitou skutečností je, že acidogenní mikroorganismy nespotřebovávají ve svém metabolismu mastné kyseliny, ty tak mohou být substrátem v následujícím stupni vzniku bioplynu, acetogenezi.

Tabulka 47: Základní kyseliny vznikajících při acidogenezi

Název	Anion	pKa	Chemický vzorec
Kyselina octová	acetát	4,76	CH ₃ COOH
Kyselina propionová	propionát	4,80	CH ₃ CH ₂ COOH
Kyselina máselná	butyrát	4,83	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH
Kyselina valerová	valerát	4,84	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH
Kyselina kapronová	kapronát	4,85	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH

Acidogeneze se stejně jako hydrolýza skládá z několika dílčích reakcí. O jaké reakce se jedná, závisí na tom, jaké mikroorganismy převládají a jaký vstupní materiál je zpracováván v bioplynové stanici. Převládající pochody při hydrolýze závisí na několika faktorech, jako je koncentrace vstupního materiálu, pH a koncentrace vodíku. Příklad rozkladu glukózy uvádí tabulka 48.

Tabulka 48: Produkty acidogenního rozkladu glukózy

Produkt	Reakce
Acetát	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$
Propionát + Acetát	$3C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3CH_2COOH + 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2O$
Butyrát	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$
Laktát	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH$
Etanol	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$

Mnoho autorů potvrdilo, že v průběhu acidogeneze je aktivních nejvíce různých druhů mikroorganismů. Mnohé z mikroorganismů, které se zúčastňují acidogeneze, jsou shodné s těmi, které jsou přítomny při hydrolýze, nicméně existuje celá řada druhů, které se zúčastňují pouze acidogeneze. Jedná se například o rody *Enterobacterium*, *Bacteriodes*, *Acetobacterium* a *Eubacterium*.

Acetogeneze

Třetí fází výroby bioplynu je acetogeneze. Tato fáze bývá považována za velmi důležitou, což pramení ze skutečnosti, že ne všechny produkty acidogeneze lze využít přímo v metanogenezi. Acetogeneze tak vyžaduje symbiózu autogenních a metanogenních mikroorganismů. Jako nejdůležitější parametr této fáze procesu byla mnoha autory označena koncentrace plynného vodíku H₂ při acetogenezi. Acetogeneze je spojena s produkcí plynného vodíku, pokud však není zabezpečeno kontinuální zpracování vodíku metanogenními archea, acetogeneze se zastaví a systém zkolabuje. Je nutné zmínit, že plynný

vodík může být tvořen různými způsoby a ne všechny vodík produkující mikroorganismy jsou závislé na symbióze s jinými mikroorganismy a mezidruhovém transferu vodíku.

Substráty pro acetogenezi jsou tvořeny různými mastnými kyselinami, alkoholy, některými aminokyselinami a aromatickými látkami. Je nutno podotknout, že reakce probíhající při acetogenezi jsou endotermické. Aromatické látky jsou sloučeniny cyklické struktury, jako je například kyselina benzoová, fenoly nebo některé aminokyseliny, které se vyskytují například v rostlinných materiálech a prasečí kejďě. Mastné kyseliny a alkoholy jsou produkty hydrolýzy a acidogeneze. Kromě vodíku tvoří tyto sloučeniny v průběhu acetogeneze zejména acetát a oxid uhličitý, tabulka 49.

Tabulka 49: Základní reakce probíhající při acetogenezi

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{H}_2 + \text{H}^+$
$2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$
$\text{CH}_3(\text{CHCH}_3)\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH} + 2\text{H}_2$
$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CHCH}_3)\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2$
$\text{CH}_3(\text{CHCH}_3)\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$

Syntrophomonas, *Syntrophus*, *Clostridium* a *Syntrobacter* jsou příklady rodů, ve kterých jsou četné organismy, které mohou provádět acetogenezi v symbióze s mikroorganismy, které využívají ve svém metabolismu plynný vodík. Mnohé z těchto mikroorganismů jsou známé jako acetogeny. To znamená, že kromě vodíku a oxidu uhličitého produkují také acetát.

Metanogeneze

Metanogeneze je čtvrtou, poslední fází v procesu tvorby bioplynu. Metanogeneze probíhá za striktně anaerobních podmínek, při kterých vzniká činností metanogenních archea bioplyn, který je tvořen majoritními složkami, metanem a oxidem uhličitým. Všechny reakce probíhající při metanogenezi jsou exotermní. Substrátem pro metanogenní archea jsou vodík, oxid uhličitý a acetát, které vznikají v předchozím stupni acetogeneze. Základní reakce probíhající při metanogenezi jsou uvedeny v tabulce 50.

Tabulka 50: Základní reakce probíhající při metanogenezi

$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
$4\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
$4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$
$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
$4\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 4\text{NH}_4^+$
$2(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+$
$4(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 9\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 4\text{NH}_4^+$
$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_4$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

V metanogenní fázi procesu tvorby bioplynu převládá skupina mikroorganismů, acetotrofních metanogenů, které využívají ve svém metabolismu acetát jako substrát a štěpí jej na dvě části. Jeden z atomů uhlíku je využit k tvorbě metanu a druhý k tvorbě oxidu uhličitého. Acetát je zdrojem přibližně 70 % bioplynu vyrobeného ve fermentoru. Druhou významnou skupinou mikroorganismů při metanogenezi jsou hydrogentrofní metanogenní archea, které jako primární substrát pro tvorbu metanu spotřebovávají plynný vodík a oxid uhličitý. V současné době existují pouze dvě známé skupiny metanogenních archea, které rozkládají acetát, rody *Methanosaeta* a *Methanosarcina*, i když existuje mnoho různých skupin metanogenních archea, které používají plynný vodík jako substrát, včetně zástupců rodů *Methanobacterium*, *Methanococcus*, *Methanogenium* a *Methanobrevibacter*.

Vzhledem ke skutečnosti, že metanogenní archea obecně rostou velmi pomalu, bývá metanogeneze často limitující fází procesu výroby bioplynu. Generační doba metanogenních archea se pohybuje v rozmezí 1 až 12 dní. Z této doby bývá také často vycházeno při stanovování doby zdržení materiálu ve fermentoru. Příliš krátká doba zdržení (méně než 12 dní) zvyšuje riziko, že metanogenní archea budou z procesu odváděny spolu s materiálem.

Parametry ovlivňující anaerobní fermentaci

Proces anaerobní fermentace ovlivňuje celá řada faktorů, mezi které patří potenciál produkce bioplynu vstupního materiálu, velikost částic vstupního materiálu, konstrukce fermentoru, použité inokulum, původ vstupních materiálů, pH, teplota, látkové zatížení fermentoru, hydraulická doba zdržení materiálu ve fermentoru, poměr C : N, sušina vstupního materiálu, koncentrace nižších mastných kyselin, způsob míchání fermentoru, obsah inhibitorů

anaerobního procesu ve vstupním materiálu a obsah stopových prvků. Základní požadavky na prostředí ve fermentoru v průběhu anaerobní fermentace jsou uvedeny v tabulce 51.

Tabulka 51: Požadavky na prostředí v průběhu anaerobní fermentace

Parametr	hydrolýza/acidogeneze	acetogeneze/metanogeneze
Teplota [°C]	25 – 35	Mezofilní 30 – 45 Termofilní 50 – 60
pH [-]	5,2 – 6,3	6,7 – 7,5
C:N [-]	10 – 45	20 – 30
Redox potenciál [mV]	+400 až -300	< -250
Požadovaný C:N:P:S [-]	500:15:5:3	600:15:5:3
Stopové prvky	nevyžadovány	Ni, Co, Mo, Se

Koncentrace mikroorganismů

Různé druhy mikroorganismů mají různě dlouhou generační dobu (tabulka 52). Nejdelší generační dobu mají metanogenní archea. Ve srovnání s nimi je generační doba hydrolytických a acidogenních mikroorganismů signifikantně kratší, riziko odvodu těchto mikroorganismů s již zfermentovaným materiálem je proto minimální. Aby nedocházelo k odvodu zejména metanogenních archea z fermentoru, bývá hydraulická doba zdržení materiálu ve fermentoru navrhovaná v rozmezí 10 – 15 dnů.

Tabulka 52: Generační doby anaerobních mikroorganismů

Anaerobní mikroorganismus	Generační doba
Acidogenní bakterie	
<i>Bacteroides</i>	< 24 hodin
<i>Clostridia</i>	24 – 36 hodin
Acetogenní bakterie	80 – 90 hodin
Metanogenní archea	
<i>Methanosarcina barkeri</i>	5 – 16 dnů
<i>Methanococcus</i>	10 dnů

Vstupní materiál

Biologická rozložitelnost a tím i produkce bioplynu závisí na složení vstupního materiálu, na obsahu tuků, proteinů, polysacharidů, monosacharidů a na poměru jednotlivých komponent. Vzhledem k tomu, že poměr těchto komponent je v různých druzích vstupních materiálů různý, je odlišná i jejich rozložitelnost a produkce bioplynu. V tabulce 53 je uvedena kvalita a

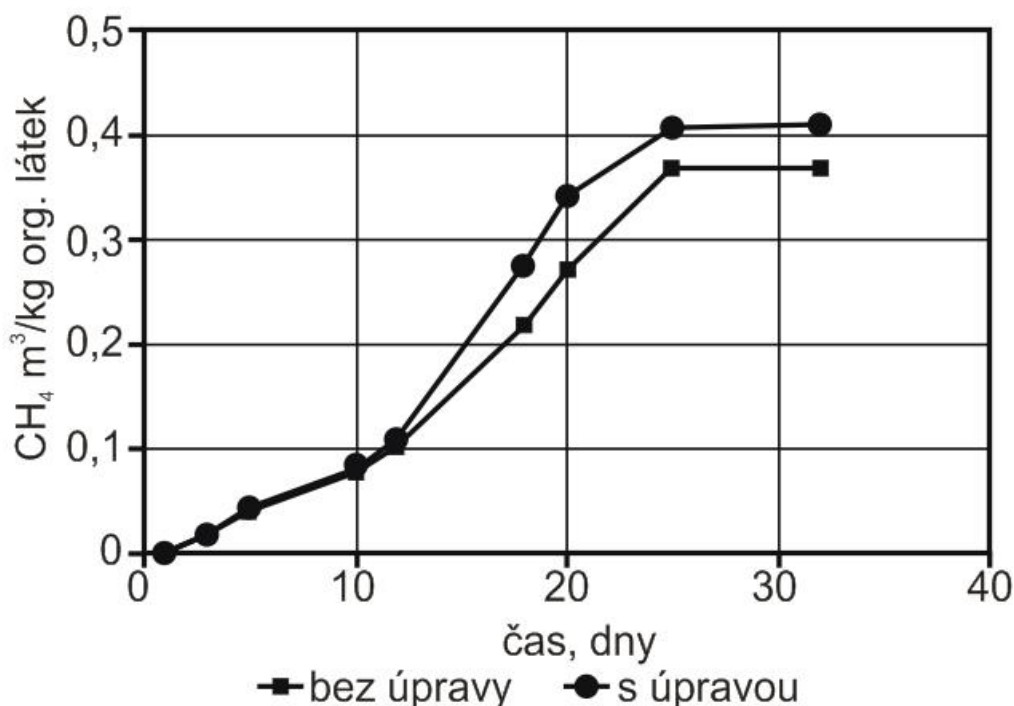
teoretická produkce bioplynu vztažená na 1 kg organické sušiny vybraných komponentů vstupních materiálů.

Tabulka 53: Teoretická produkce bioplynu

Látka	produkce bioplynu [m ³] vztažená na kg organické sušiny	složení bioplynu [%obj.] CH ₄ :CO ₂
Tuky	1,10 – 1,60	80:20
Polysacharidy a monosacharidy	0,75 – 0,90	54:46
Proteiny	0,60 – 0,80	60:40

Velikost částic

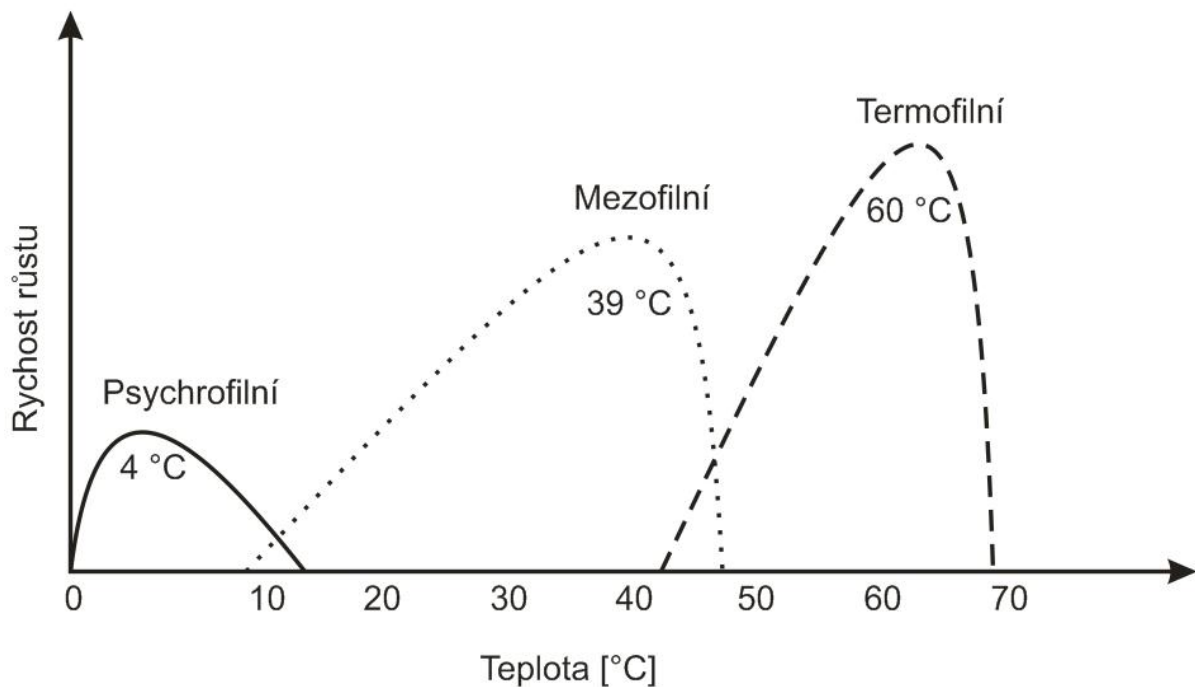
Výroba bioplynu je také ovlivněna velikostí částic vstupního materiálu. Částice vstupního materiálu větší než 20 mm jsou pro mikroorganismy hůře zpracovatelné a povrch, který je ve styku s mikroorganismy, je mnohem nižší než u částic menších než 8 mm. Předúprava vstupního materiálu, resp. velikosti částic vstupního materiálu, tak významně ovlivňuje produkci bioplynu, resp. metanu. Rozdíl v produkci metanu z velikostně upravených a neupravených částic vstupního materiálu, kukuřičné siláže, je možno vidět na obrázku 31.



Obrázek 31: Produkce metanu z velikostně upravených a velikostně neupravených částic kukuřičné siláže

Teplota

Optimální teplota, tj. teplota, při které mikroorganismus roste nejrychleji a energeticky nejefektivněji, je různá pro různé druhy mikroorganismů, obrázek 32.



Obrázek 32: Rychlost růstu mikroorganismů v různých teplotních režimech

Mikroorganismy můžeme dělit do různých skupin, v závislosti na teplotě, která je pro jejich život nejpříznivější. Jedná se v zásadě o tři teplotní režimy.

- psychrofilní, v rozpětí teplot od 5 °C do 25 °C,
- mezofilní, v rozpětí teplot od 30 °C do 45 °C,
- termofilní, v rozpětí teplot od 50 °C do 60 °C.

Dnes provozované bioplynové stanice pracují obvykle při teplotách v rozmezí 30 – 45 °C nebo 50 – 60 °C. Výroba bioplynu je možná i v psychrofilním teplotním režimu, produkce a kinetika tvorby bioplynu bude však mnohem nižší a ekonomicky nezajímavá. V případě vysokých teplot jsou známy příklady metanogenních archea, které jsou schopny pracovat i při teplotách 110 °C. Stabilní bioplynové technologie provozované v praxi však nepřesahují teplotní hranici 60 – 70 °C. Při teplotách nad 60 °C je činnost metanogenních archea snížena natolik, že nejsou schopny zpracovávat produkty předchozích stupňů, což má za následek hromadění mastných kyselin ve fermentoru a kolaps procesu.

Vůbec nejběžněji používaným teplotním režimem v bioplynových stanicích u nás i v zahraničí je mezofilní teplotní režim. Pro bezproblémový provoz bioplynové stanice je

nutné udržovat stálou teplotu ve fermentoru. Jakýkoli výrazný výkyv v teplotě ve fermentoru může způsobit kolaps systému. Bioplynové stanice provozované v termofilním režimu jsou na změny teplot náchylnější než bioplynové stanice provozované v mezofilním teplotním režimu.

Hodnota pH

Po produkci bioplynu je hodnota pH zpracovávaného materiálu nejlepším indikátorem stability procesu. Různé fáze procesu výroby bioplynu požadují různé optimální hodnoty pH. Velmi významně jsou na pH citlivé metanogenní archea. Prostředí s nižší hodnotou pH působí na metanogenní archea inhibičně, čímž dojde k negativnímu ovlivnění produkce bioplynu.

Vznik organických kyselin během acidogeneze může způsobit snížení pH pod hodnotu 5, což je limitní koncentrace pro přežití metanogenních archea, a způsobit tak pokles počtu metanogenních archea. Na druhé straně nadměrný nárůst počtu metanogenních archea může vést k vyšší koncentraci amoniaku a tím zvýšení pH nad 8, což je naopak inhibiční pro acidogenezi.

Bylo prokázáno, že optimální rozpětí pH při procesu anaerobní fermentace se pohybuje v rozmezí od 6,5 do 7,5. Tento rozsah je poměrně široký, optimální hodnota pH vždy závisí na zpracovávaném materiálu a použité technologii. Hodnota pH je funkcí koncentrace těkavých mastných kyselin, hydrogenuhličitanů a alkality systému. Aby bylo možné udržet konstantní hodnoty pH, je důležité upravit vztah mezi koncentrací těkavých mastných kyselin a hydrogenuhličitanů.

Zatížení fermentoru organickými látkami

Zatížení fermentoru organickými látkami popisuje množství organického materiálu (vyjádřeno jako chemická spotřeba kyslíku nebo ztráta žíháním), které je denně přivedeno na jednotku užitečného objemu fermentoru.

Obvyklé zatížení fermentoru, který je provozován v mezofilním teplotním režimu, se pohybuje od 0,5 kg do 3 kg organické sušiny vstupního materiálu na m³ objemu fermentoru a den. Maximální hranice zatížení fermentoru organickými látkami je uváděna 5 kg organické sušiny vstupního materiálu na m³ objemu fermentoru a den. Vysoké zatížení fermentoru organickými látkami způsobuje zvyšování koncentrace mastných kyselin, což v dlouhodobém provozu působí inhibičně na metanogenní archea. Aby nedošlo k nadměrnému zatěžování fermentoru, je třeba zajistit rovnoměrný přísun vstupního materiálu během dne.

Doba zdržení

Doba zdržení nám udává čas, po který je elementární částice zpracovávaného materiálu v kontaktu se substrátem ve fermentoru. Doba zdržení lze vypočítat podle následující rovnice:

$$\tau = \frac{V}{Q} [s] \quad (7-1)$$

kde:

τ - doba zdržení [s]

V - objem reaktoru [m^3]

Q - průtok fermentorem [$m^3 \cdot s^{-1}$]

Rovnice je odvozená z průměrné doby potřebné k rozkladu organického materiálu, vyjádřená jako chemická spotřeba kyslíku (CHSK) a biochemická spotřeba kyslíku (BSK) na vstupu a výstupu materiálu do fermentoru. Obecně lze konstatovat, že delší doba zdržení materiálu ve fermentoru znamená jeho účinnější rozklad. Na druhé straně je třeba konstatovat, že množství vznikajícího bioplynu klesá s delší dobou zdržení. Optimální doba zdržení vychází z ekonomicko provozních propočtů. Doba zdržení je závislá na druhu zpracovávaného materiálu a zamýšleném použití zpracovaného materiálu po fermentaci. Dále doba zdržení materiálu v anaerobním fermentoru závisí na provozní teplotě ve fermentoru a sušíně zpracovávaného materiálu. Obecně platí, že fermentory provozované v mezofilním režimu mají delší dobu zdržení, stejně tak jako fermentory zpracovávající materiály s vysokým obsahem sušiny. Ke zkrácení doby zdržení materiálu ve fermentoru je využíváno míchání zpracovávaných materiálů. Doba zdržení také ovlivňuje skladbu mikrobiálních společenstev ve fermentoru.

Míchání obsahu fermentoru

Míchání materiálu ve fermentoru významně ovlivňuje proces anaerobní fermentace, a to zejména díky rovnoměrné distribuci živin a mikroorganismů ve zpracovávaném materiálu a teplotní homogenitě v celém objemu fermentoru. Mezi jednoznačné výhody míchání patří eliminace tvorby sedimentu ve fermentoru, eliminace teplotní stratifikace ve fermentoru, udržování chemické a fyzikální jednotnosti ve fermentoru, rychlé rozptýlení metabolických meziproductů vznikajících během rozkladu vstupních materiálů, rychlé rozptýlení všech toxických látek ve fermentoru (minimalizace toxicity).

Metanogenní archea rostou v symbióze s acetogenními a hydrogenními mikroorganismy, což vyžaduje přímý kontakt mezi oběma druhy, který zabezpečuje míchání. Hydrolytické a acidogenní mikroorganismy rozkládají organický materiál efektivněji díky většímu povrchu, který mají k dispozici v suspenzi, která se vytvoří v průběhu míchání materiálu ve fermentoru.

Poměr C:N

Uhlík a dusík jsou základními živinami anaerobních mikroorganismů. Pro efektivní provoz bioplynové stanice by se měl poměr C:N pohybovat v optimálním rozsahu 25 - 30 : 1, neboť významně ovlivňuje růst a činnost mikroorganismů. Každý jednotlivý vstupní materiál tedy může být omezující vzhledem k jeho obsahu živin. Z tohoto pohledu se jeví jako optimální kofermentace různých vstupních materiálů, kdy je možno smíchat vstupní materiály s různými obsahy C a N za účelem dosažení požadovaného poměru C:N.

Obsah stopových prvků

Zemědělské bioplynové stanice pracující s energetickými plodinami mohou za jistých podmínek čelit poklesu produkce bioplynu bez jakéhokoli zjevného důvodu. Základním vodítkem by měla být koncentrace nižších mastných kyselin. Pokud se pohybuje na úrovni 3 – 5 g·m⁻³, může to indikovat nedostatek nebo nedostupnost stopových prvků. Optimální provoz bioplynové stanice, respektive anaerobního procesu ve fermentoru bioplynové stanice, je závislý na dostupnosti a optimálním přísunu organické hmoty. Dalším důležitým faktorem je obsah stopových prvků, který může velmi významně ovlivňovat proces anaerobní fermentace. Potřeba železa (Fe), niklu (Ni), kobaltu (Co), molybdenu (Mo), selenu (Se) a wolframu (W) pro různé metanogenní archea (*Methanosarcina barkeri*, *Methanospirillum hungatii*, *Methanocorpusculum parvum*, *Methanobacterium thermoautotrophicum*, *Methanobacterium wolfei*, *Methanococcus voltae*, *Methanococcus vanielli* a *Methanococcoides methylutens*) byla již potvrzena mnoha autory. Dále byly mnoha autory potvrzeny účinky stopových prvků Fe, Ni, Co, Zn, Mo a Cu na průběh anaerobní fermentace různých typů odpadů z průmyslových výroby.

Inhibitory anaerobní fermentace

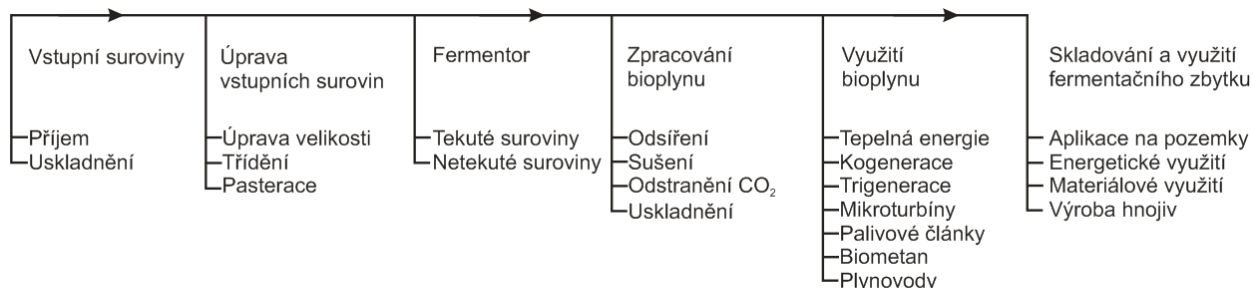
Některé sloučeniny, které jsou produkty látkové výměny v průběhu anaerobní fermentace, mohou být v závislosti na koncentraci toxické nebo inhibovat mikrobiální společenstvo obsažené ve fermentoru. Inhibice procesu závisí na koncentraci inhibitorů, složení vstupního

materiálu a adaptaci mikroorganismů na inhibitor. Jako zásadní inhibitory procesu anaerobní fermentace bývají uváděny čpavek, mastné kyseliny, sulfidy, ionty alkalických kovů (Na, K, Mg, Ca a Al), těžké kovy, organické látky, desinfekční přípravky, antibiotika, insekticidy a herbicidy.

I přes často protichůdné závěry vědeckých prací na téma inhibitorů anaerobní fermentace je možné konstatovat, že anaerobní proces je adaptabilní a velmi rezistentní vůči inhibičním látkám, a to i ke koncentracím, které jsou toxické v jiných procesech.

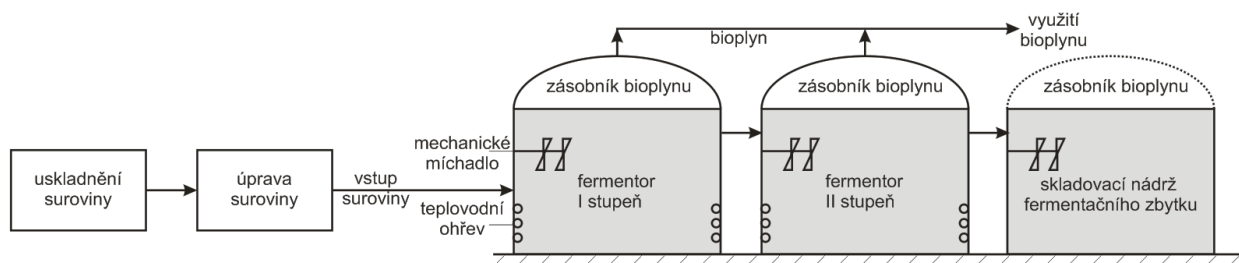
9. BIOPLYNOVÉ STANICE

Bioplynové stanice (BPS) jsou dnes rozšířenou biotechnologií využívající procesu anaerobní fermentace pro řízenou konverzi organického uhlíku obsaženého v biologicky rozložitelných materiálech za nepřístupu vzduchu (anaerobní podmínky) na finální produkty, kterými jsou bioplyn a fermentační zbytek. Jak již bylo zmíněno, bioplynové stanice můžeme považovat za biotechnologii, ve které je proces výroby bioplynu závislý na interakci mezi různými druhy mikroorganismů. K tomu, aby bylo dosaženo funkčního a stabilního procesu s co nejvyšší produkcí metanu, je důležité vytvořit a udržovat vhodné prostředí pro činnost mikroorganismů. K tomu právě slouží technologie bioplynových stanic. Díky vhodně nastavené a zvolené technologii bioplynové stanice můžeme maximalizovat výrobu bioplynu jako konečného produktu procesu anaerobní fermentace. V praxi je používáno mnoho technologií pro výrobu bioplynu, v České republice jsou to desítky technologií pro anaerobní zpracování různých druhů materiálů. Tyto systémy se liší zejména v provozních parametrech, přičemž použitá technologie a konstrukce fermentoru závisí primárně na vstupní surovině, která má být zpracována. Obecné schéma bioplynové stanice je znázorněno na obrázku 33.



Obrázek 33: Procesní stupně bioplynové stanice

Nejdůležitějším objektem bioplynové stanice je fermentor, který je doplněn řadou dalších komponent, obrázek 34.



Obrázek 34: Procesní stupně bioplynové stanice

Rozdělování bioplynových stanic

Podle druhu zpracovávaného materiálu

Bioplynové stanice dělíme podle druhu zpracovávaného materiálu a v souladu s metodickým pokynem Ministerstva životního prostředí k podmínkám schvalování bioplynových stanic před uvedením do provozu na:

- zemědělské bioplynové stanice,
- čistírenské bioplynové stanice,
- ostatní bioplynové stanice.

Podle obsahu sušiny zpracovávaného materiálu

Bioplynové stanice, kde jsou zpracovávány materiály s obsahem sušiny na vstupu nižším než 15 %, označujeme jako bioplynové stanice zpracovávající tekuté substráty. Tyto stanice využívají disperze vstupního materiálu v roztoku se snahou o co největší styčnou plochu zpracovávaného materiálu s mikroorganismy, které jsou přítomny ve fermentoru. Tato technologie představuje v současnosti 98 % ze všech instalovaných bioplynových stanic v České republice. Naopak bioplynové stanice, kde je obsah sušiny vstupního materiálu vyšší než 15 %, obvykle 30 – 45 %, označujeme jako bioplynové stanice zpracovávající netekuté substráty. Tyto stanice využívají procesní tekutinu (perkolát) jako inokulum pro postřik materiálu, který je naskladněn do fermentoru. Tato technologie představuje pouhé 2 % ze všech instalovaných bioplynových stanic v České republice. Diferenciace bioplynových stanic zpracovávajících tekuté a netekuté vstupní suroviny je spíše prováděna z důvodu čerpatelnosti surovin.

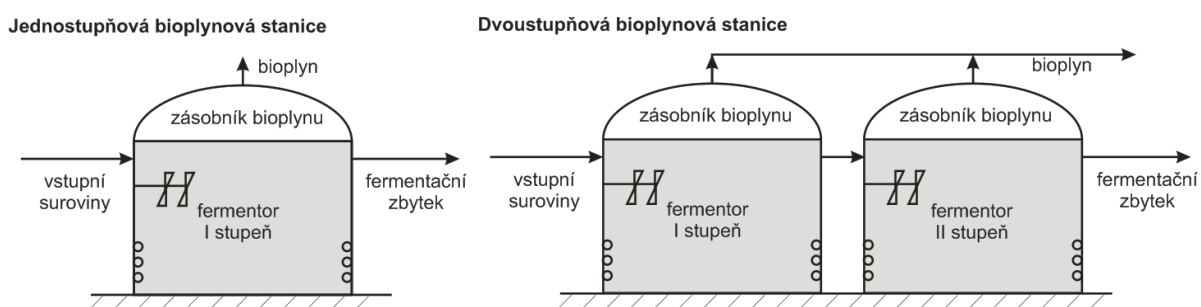
Podle provozní teploty ve fermentoru

Podle provozní teploty ve fermentoru můžeme bioplynové stanice dělit v zásadě do dvou skupin. Bioplynové stanice pracující s provozní teplotou v rozmezí 30 – 45 °C, to znamená v mezofilním teplotním režimu z hlediska mikrobiologického, a na bioplynové stanice pracující s provozní teplotou v rozmezí 50 – 60 °C, to znamená v termofilním teplotním režimu z hlediska mikrobiologického. Dnes používané technologie bioplynových stanic využívají v drtivé většině mezofilní teplotní režim 30 – 45 °C. A to i přes skutečnost, že termofilní teplotní oblast nabízí vyšší reakční rychlosti, vyšší produkce bioplynu a vyšší účinnost při eliminaci patogenních mikroorganismů obsažených ve zpracovávaném materiálu

ve srovnání s mezofilním teplotním režimem. Termofilní proces je však více citlivý na změny životního prostředí ve fermentoru než proces mezofilní.

Podle počtu fermentorů zařazených v sérii

Technicky nejjednodušší bioplynové stanice používají pro výrobu bioplynu pouze jeden fermentor pro celý proces anaerobní fermentace, jedná se o jednostupňovou fermentaci. U tohoto způsobu konstrukce bioplynové stanice probíhají všechny mikrobiální procesy, hydrolýza, acidogeneze, acetogeneze a metanogeneze ve stejném čase a na stejném místě. Jedná se o běžný typ fermentoru, ve kterém je zpracováván materiál míchaný různými druhy míchadel. Tento způsob fermentace je často využíván pro zpracování kalů, potravinářských odpadů, zemědělských odpadů apod. Alternativou k jednostupňovému procesu je proces dvoustupňový. Při dvoustupňové fermentaci probíhá odděleně v jedné nádrži hydrolýza a acidogeneze a ve druhé nádrži acetogeneze a metanogeneze. I u dvoustupňové fermentace jsou použity běžné typy fermentorů, ve kterých je zpracováván materiál míchaný různými druhy míchadel. Tento typ procesu může být výhodný, pokud vstupní substrát obsahuje snadno rozložitelné látky (energetické plodiny, rostlinné zbytky). Schematicky jsou zobrazeny možnosti provedení na obrázku 35.



Obrázek 35: Jednostupňová a dvoustupňová bioplynová stanice

Podle způsobu dávkování vstupního materiálu do fermentoru

Bioplynová stanice, respektive fermentor bioplynové stanice může být provozován s ohledem na dávkování vstupního materiálu, buď jako kontinuální nebo jako diskontinuální. Způsob provozování závisí na použitém vstupním materiálu. U kontinuálně provozovaných systémů je čerstvý materiál nepřetržitě dávkován do fermentoru, čímž je dosaženo kontinuálního dávkování vstupního materiálu a kontinuální produkce bioplynu v optimálním množství a kvalitě po celou dobu procesu. Tento způsob je využíván u bioplynových stanic pracujících s nižším obsahem sušiny ve fermentoru, do 15 %. Tehdy je možno materiál dávkovat

v pravidelných intervalech, v nižších dávkách a v průběhu celého dne. Naopak u diskontinuálně provozovaných bioplynových stanic je veškerý materiál do fermentoru dávkován najednou, přičemž materiál zůstává ve fermentoru po celou dobu trvání procesu fermentace a je sprchován procesní tekutinou, perkolátem, který zastává funkci inokula. Žádný čerstvý ani již zfermentovaný materiál není možno v průběhu procesu dávkovat, respektive odstranit. Produkce bioplynu je obecně nejvyšší na začátku procesu a pozvolně klesá. Po skončení je fermentor vyprázdněn a znovu naskladněn čerstvým materiálem. Tento způsob je využíván u bioplynových stanic pracujících s vyšší sušinou ve fermentoru, nad 30 %. V České republice je většina bioplynových stanic provozována v kontinuálním režimu dávkování čerstvého materiálu do fermentoru. Výjimku tvoří některé bioplynové stanice zpracovávající zemědělské odpady s vysokým obsahem sušiny a biologicky rozložitelný komunální odpad.

Komponenty bioplynových stanic

Vstupní suroviny

Doprava a dodávka suroviny hraje zcela zásadní roli při provozu bioplynových stanic, je tedy velmi důležité zajistit stabilní a nepřetržitý přísun surovin odpovídající kvality a množství. V případě, že provozovatel bioplynové stanice je zároveň producentem vstupních surovin do ní je mnohem snáze garantovatelné zajištění kvalitní vstupní suroviny. Velmi často bývají na bioplynových stanicích zpracovávány také další substráty, produkty okolních farem, průmyslových odvětví. V těchto případech je nutné velmi pečlivě sledovat kvalitu vstupní suroviny, s cílem ověřit kvalitu dodávané suroviny. V případě, že jsou některé vstupní suroviny deklarovány jako odpad, je nutné prověřit možnost jejich zpracování na bioplynové stanici s ohledem na platnou legislativu.

Skladování vstupních surovin

Skladování vstupních surovin slouží především k vyrovnání sezónních výkyvů v dostupnosti těchto surovin. Dále slouží k míchání různých surovin mezi sebou ve vhodném poměru. Druh použitého skladovacího zařízení závisí na zpracovávané surovině. Skladovací prostory můžeme rozdělit na zásobníky tuhých surovin (kukuřičná siláž, senáž, bioodpady) a skladovací nádrže na kapalné suroviny (kejda, kaly). Dimenzování skladovacích zařízení bývá určováno v závislosti na ukládaném množství, intervalu dodávek a denním zpracovávaném množství suroviny ve fermentoru.

Úprava vstupních surovin

Úpravou vstupních surovin významně ovlivňujeme průběh procesu anaerobní fermentace. Hlavním cílem úpravy surovin bývá splnění požadavků hygienizace a zvýšení dostupnosti živin pro mikroorganismy. Úpravou vstupních surovin je možno dosáhnout zvýšení stupně rozkladu organické hmoty a vyšší produkce bioplynu. Existuje řada způsobů úpravy vstupních surovin, mezi nejčastěji používané patří mechanické drcení, mletí, hydrolýza, ultrazvuk.

Třídění a separace vstupních surovin

Využití technologií pro třídění a separaci pro odstranění nečistot a problematických materiálů ze vstupní suroviny je signifikantně ovlivněno původem vstupních surovin. Mezi nejméně znehodnocované materiály řadíme kukuřičnou siláž, na druhé straně například odpady mohou obsahovat nečistoty (plast, slo, dřevo, kameny a další nerozložitelný materiál), které musejí být odstraněny ze vstupní suroviny před jejím dávkováním do fermentoru. K třídění a separaci těchto surovin se využívá dostupných technologií využívajících rozdílných fyzikálních vlastností materiálů (měrná hmotnost, vodivost, lom světla, absorpance apod.)

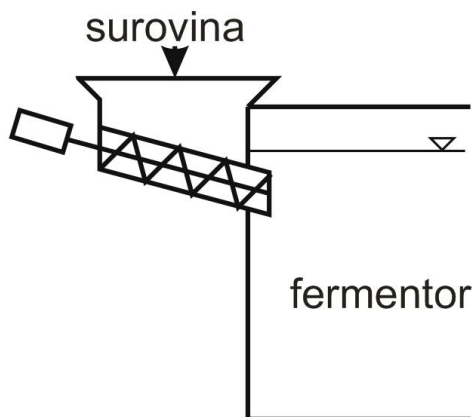
Hygienizace vstupních surovin

Pokud BPS zpracovávají vedlejší živočišné produkty (VŽP), spadají pod Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1069/2009 a musí plnit podmínky v něm stanovené. Tato BPS musí být vybavena pasteračně/hygienickou jednotkou, která zajistí hygienizaci VŽP. Tato jednotka není povinná, pokud budou tyto materiály zpracovány zpracovatelskou metodou (tepelné zpracování při teplotě nejméně 133 °C po dobu nejméně 20 minut bez přerušení, při absolutním tlaku nejméně 3 bary, přičemž velikost částic nesmí být větší než 50 milimetrů), dále pokud surovina prošla pasterizačně/hygienickým ošetřením na jiném místě nebo pokud VŽP mohou být využity jako surovina bez zpracování.

Dávkování vstupních surovin

Způsob dávkování vstupních surovin do fermentoru závisí na druhu vstupních surovin, zejména na čerpatelnosti. Čerpatelná surovina je do fermentoru dávkována pomocí odstředivých kalových čerpadel nebo vřetenovými čerpadly v případě obsahu sušiny do 10 %. Nečerpatelné vláknité vstupní suroviny (tráva, kukuřičná siláž, senáž, chlévská mrva slamnatá), jsou obvykle nakladači dávkovány do příjmového zásobníku, odkud jsou dávkovány do fermentoru šnekovým dopravníkem umístěným v potrubí, obrázek 36. Z

mikrobiologického hlediska by byl ideálním stavem kontinuální tok suroviny fermentorem. To však není reálné a v praxi využívané, vstupní surovina je do fermentoru dávkována v malých dávkách vícekrát za den.



Obrázek 36: Způsob dávkování vláknitých materiálů do fermentoru.

Ohřev vstupní suroviny ve fermentoru

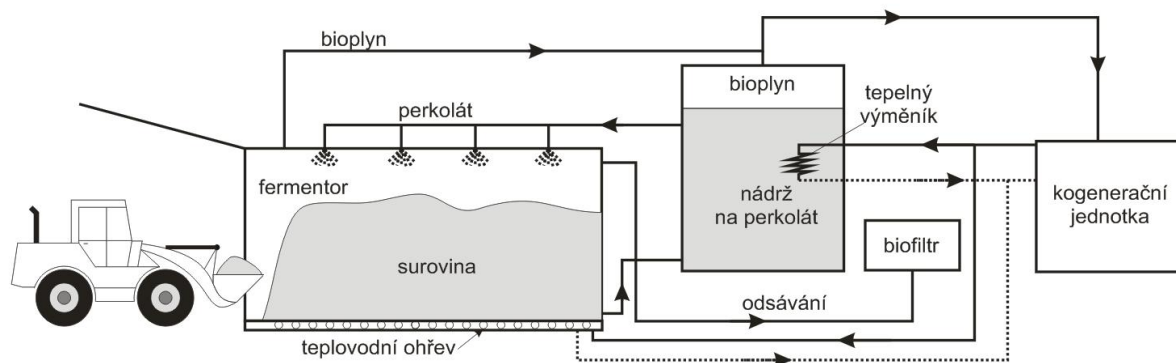
Konstantní provozní teplota uvnitř fermentoru je jednou z nejdůležitějších podmínek pro stabilní provoz a vysokou produkci bioplynu. Teplotní výkyvy vedou k nestabilitě anaerobního procesu a mohou způsobit kolaps procesu. K udržení konstantní teploty ve fermentoru a k pokrytí tepelných ztrát způsobených tepelnou vodivostí pláště fermentoru a kolísáním okolních teplot je využíváno tepelné energie produkované kogenerační jednotkou. Toto teplo je prostřednictvím teplotnosné látky, nejčastěji nemrznoucí kapaliny, dopravováno do tepelných výměníků umístěných na stěnách nebo v podlaze fermentoru, kde je předáno zpracovávanému materiálu. Technologicky jsou tyto systémy modifikované stěnové nebo podlahové vytápění. K minimalizaci tepelných ztrát jsou fermentory obvykle izolovány. Nejpoužívanějším tepelně izolačním materiálem je minerální vlna, zejména z důvodu nízké ceny a odolnosti vůči vysokým teplotám a mikrobiálnímu rozkladu.

Fermentory

Nejdůležitější komponentou bioplynové stanice je fermentor, ve kterém probíhá rozklad biologicky rozložitelných materiálů. Existují různé druhy fermentorů, mohou být vyrobeny z betonu, oceli, plastu. Jsou ve tvaru válce, případně kvádrů. Fermentory se umísťují nad nebo pod povrchem terénu. Objem fermentoru je variabilní a závisí na množství zpracovávaných surovin, pohybuje se od jednotek m³ po několik tisíc m³. Konstrukce fermentorů vychází zejména z obsahu sušiny zpracovávaného vstupního materiálu.

Fermentory s diskontinuálním provozem

Tyto fermentory jsou tvořeny betonovými fermentory ve tvaru kvádrů umístěnými vedle sebe (obrázek 37). Zhomogenizovaná vstupní surovina je do fermentoru navezena kolovým nakladačem. Doba zdržení suroviny ve fermentoru se pohybuje obvykle v rozpětí 14-21 dnů, po této době je fermentor odvětrán, odsávaný plyn je do ovzduší vypouštěn přes biofiltr. Materiál po fermentaci je kolovým nakladačem vyvezen mimo fermentor na manipulační plochu. Obvykle 30 % materiálu je převezeno k uskladnění pro pozdější využití (hnojivo), zbylých 70 % je smícháno s 30 % čerstvé vstupní suroviny a opět navezeno kolovým nakladačem do fermentoru, proces se opakuje. K inokulaci materiálu mikroorganismy je použit uzavřený koloběh procesní tekutiny (perkolátu), který je v různých intervalech a v různé intenzitě rozstříkovan tryskami umístěnými u stropu fermentoru po povrchu zpracovávané suroviny. Perkolát protéká mezerami v surovině a odtéká potrubím umístěným v komoře fermentoru do vyhřívané nádrže perkolátu, odkud je opět čerpán čerpadlem k tryskám umístěným u stropu fermentoru. Tyto fermentory nejsou obvykle vybaveny zařízením pro míchání, převrstvování materiálu, což negativně ovlivňuje rozklad suroviny. Teplota procesu je řízena prostřednictvím podlahového ohřevu fermentoru.

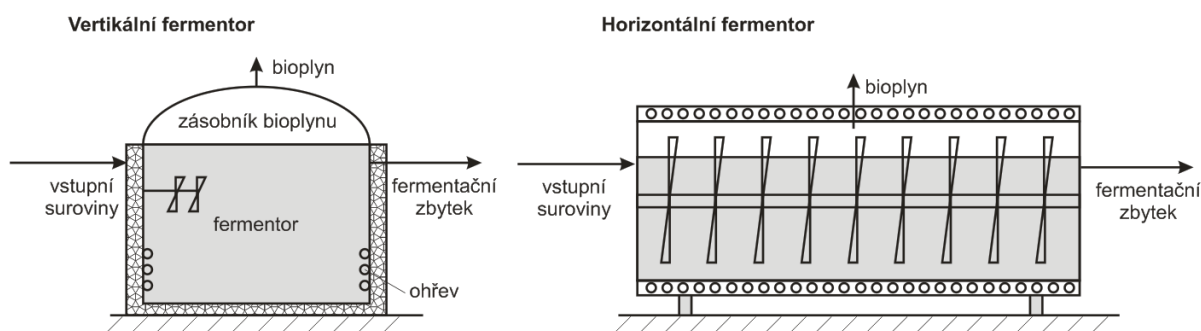


Obrázek 37: Diskontinuálně provozovaný fermentor

Fermentory s kontinuálním provozem

U fermentorů s kontinuálním provozem je vstupní surovina do fermentoru přiváděna a z fermentoru odváděna kontinuálně, resp. v pravidelných intervalech v průběhu dne. Vstupní surovina je do fermentoru nejčastěji dávkována v závislosti na skupenství pomocí šnekových dopravníků nebo vřetenových čerpadel. Doba zdržení suroviny ve fermentoru se pohybuje obvykle v rozpětí 30-90 dnů. Materiál je z fermentoru odváděn gravitačně přepady nebo pomocí vřetenových čerpadel. Tyto fermentory jsou vybaveny zařízením pro míchání obsahu

fermentoru, což pozitivně působí na kontakt materiálu s mikroorganismy a na uvolňování bioplynu ze zpracovávaného materiálu. Teplota procesu je řízena prostřednictvím teplovodního ohřevu, který je obvykle řešen jako stěnové vytápění. Z konstrukčního hlediska mohou být fermentory s kontinuálním provozem provedeny jako válcové případně obdelníkové ležaté (horizontální) nebo stojaté (vertikální) nádoby.



Obrázek 38: Kontinuálně provozované fermentory

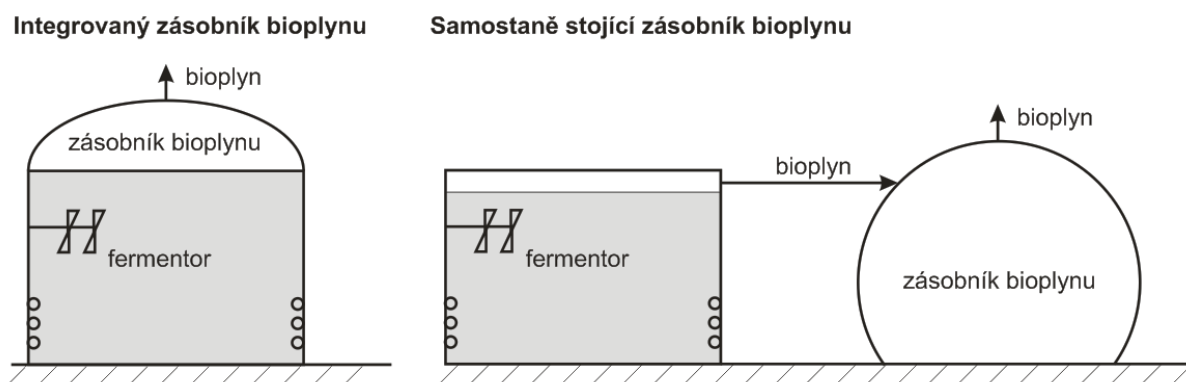
Míchání fermentorů

Míchání fermentorů může být zabezpečeno použitím mechanického, hydraulického nebo pneumatického zařízení. Většina bioplynových stanic dnes využívá k promíchávání zpracovávaného materiálu mechanických míchadel různých konstrukčních provedení. Obecně platí, že pro zajištění požadovaného míchání suroviny ve fermentoru je nutné instalovat míchadlo s příkonem 15 – 40 W na m³ objemu fermentoru. Mícháním materiálu uvnitř fermentoru zabraňujeme tvorbě vrstvy nerozpuštěných látek na hladině, které způsobuje rozdíl měrných hmotností kapaliny a pevných látek. Dále mícháním pozitivně ovlivňujeme kontakt mikroorganismů s čerstvou vstupní surovinou, usnadňujeme odchod plynových bublin z povrchu materiálu, zlepšujeme distribuci tepla i živin ve fermentoru. Míchání může být provozováno nepřetržitě nebo v definovaných časových intervalech. Většina bioplynových stanic dnes používá pomaluběžná míchadla s přerušovaným provozem. Praktické zkušenosti ukazují, že tímto způsobem míchání můžeme optimalizovat a přizpůsobit chod konkrétní bioplynové stanice v závislosti na objemu fermentoru, kvalitě surovin, sklonu ke vzniku plovoucích vrstev apod.

Skladování bioplynu

Primárním výstupním produktem anaerobního rozkladu biologicky rozložitelných surovin je bioplyn. Produkce a spotřeba bioplynu může být v průběhu časového úseku proměnlivá. Ke

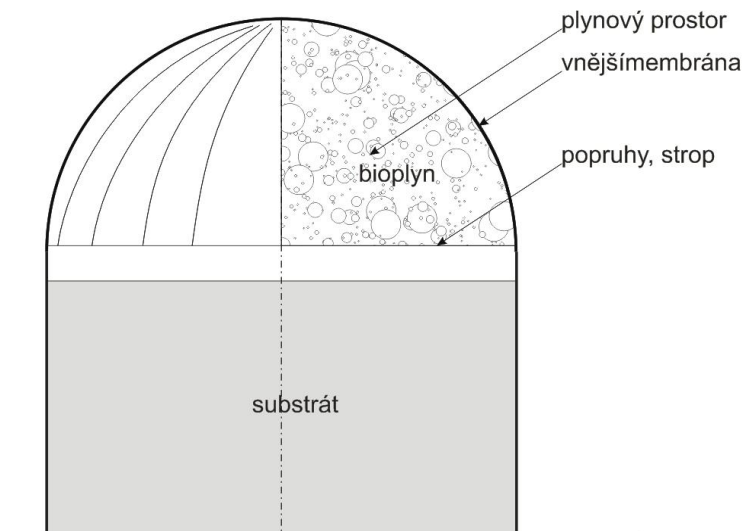
kompenzaci těchto výkyvů jsou na bioplynových stanicích instalovány zásobníky bioplynu (plynojemy), jejichž úkolem je kompenzovat výkyvy ve výrobě a spotřebě bioplynu stejně jako změny objemu v důsledku změny teploty bioplynu. K dispozici jsou dnes různé typy zásobníků bioplynu, přičemž správný výběr a dimenzování systému zásobníku bioplynu významně přispívá k účinnosti a bezpečnosti zařízení. Mezi rozhodující kritéria pro volbu zásobníku bioplynu patří pracovní tlak, skladovací objem, vnější zatížení, počet a velikost nádrží. Zásobníky bioplynu mohou být provozovány jako nízkotlaké (přetlak do 5 kPa) nebo vysokotlaké (přetlak 5 – 400 kPa). Zásobníky bioplynu musí být plynotěsné, odolné vůči UV záření, teplotním změnám a vlivu počasí. Zásobník bioplynu by měl být schopen uchovat jedno až dvoudenní produkci bioplynu. V zásadě jsou dnes využívány dvě konstrukční řešení, integrovaný zásobník bioplynu umístěný na fermentoru nebo samostatně stojící zásobník bioplynu obrázek 39.



Obrázek 39: Umístění zásobníku bioplynu

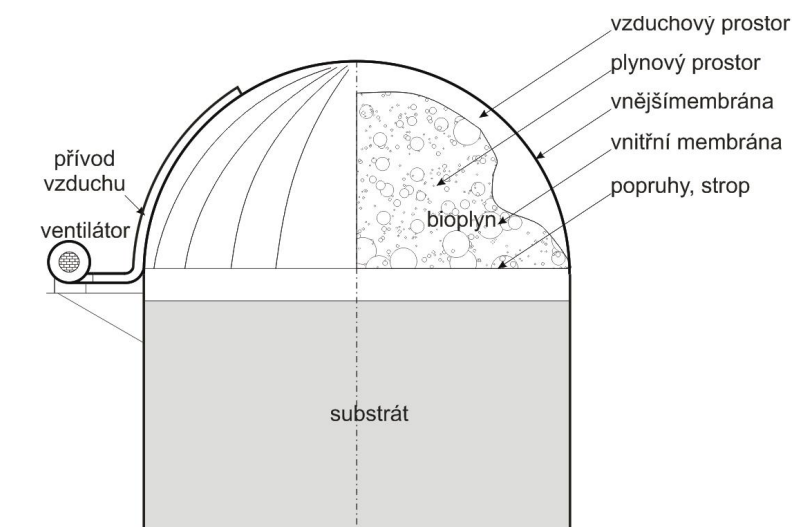
Integrovaný zásobník bioplynu je nejjednodušším a velmi rozšířeným řešením. Zásobník bioplynu je umístěn na vrcholu fermentoru. K akumulaci bioplynu slouží plynotěsná membrána vyrobená z různých druhů materiálu (EPDM kaučuková fólie, polyesterová tkanina potažená PVC), která je umístěna na vrcholu fermentoru. Použitý materiál musí být odolný vůči UV záření a musí vykazovat zvýšenou požární odolnost. Technicky jsou tyto systémy provedeny jako jedno nebo dvoumembránové.

U jednomembránového systému je vznikající bioplyn jímán v prostoru nad hladinou suroviny ve fermentoru pomocí membrány – vaku, které zároveň slouží jako kryt fermentoru, obrázek 40. Membrána je chráněná proti pádu do substrátu pomocí popruhů nebo dřevěného stropu, které jsou umístěny nad hladinou substrátu ve fermentoru. Před nadměrným přetlakem je zásobník bioplynu chráněn kapalinovou pojistkou



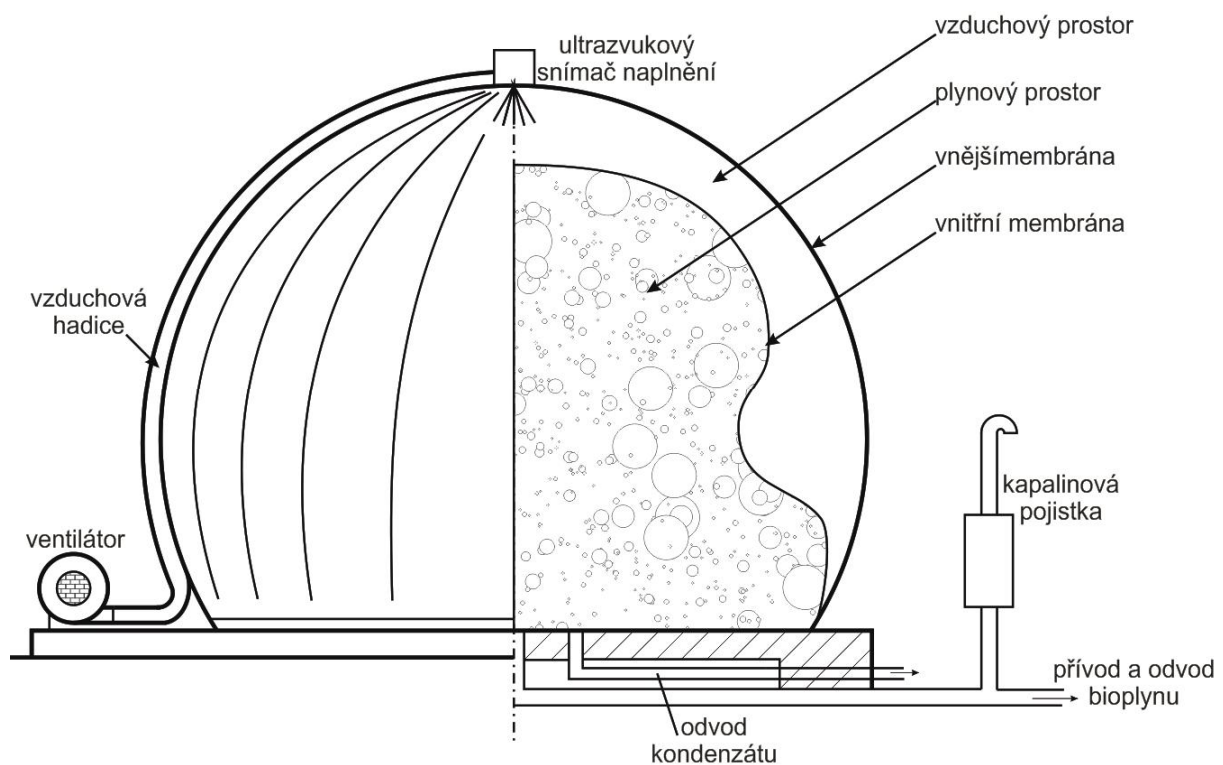
Obrázek 40: Integrovaný jednomembránový zásobník bioplynu

Dvoumembránový zásobník bioplynu je tvořen dvěma membránami, vnější ochranné a vnitřní, která slouží jako kryt fermentoru, obrázek 41. Tlak bioplynu v zásobníku je regulován pomocí vzduchu, který je vháněn mezi membrány vzduchovým ventilátorem. Vzduch vháněný mezi membrány plní dvě funkce, udržuje přetlak bioplynu a zároveň udržuje neměnný tvar vnější membrány. Neměnný tvar membrány významně přispívá ke snížení komplikací v případě nepříznivých povětrnostních podmínek (sníh a vítr). Vnitřní membrána je chráněná proti pádu do substrátu pomocí nosných pásů, které jsou umístěny nad hladinou substrátu ve fermentoru. Měření hladiny naplnění zásobníku bioplynu je zabezpečeno ultrazvukovým snímačem, který je umístěn na vrcholu vzduchového prostoru zásobníku bioplynu. Před nadměrným přetlakem je plynem chráněn kapalinovou pojistkou.



Obrázek 41: Integrovaný dvoumembránový zásobník bioplynu

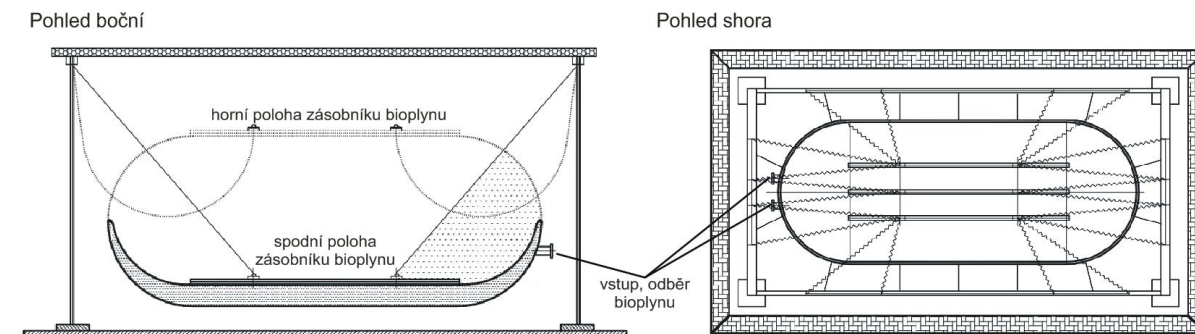
Samostatně stojící kulové zásobníky bioplynu jsou tvořeny vnější, vnitřní a podlahovou membránou. Membrány jsou upevněny k železobetonové základové desce pomocí kotevního prstence. Podlahová membrána utěsňuje plynový prostor vůči železobetonovému základu. Vnější membrána má tvar kulového vrchlíku a je napínána přetlakem vzduchu z podpůrného ventilátoru. Pohyblivá vnitřní membrána vytváří s podlahovou membránou proměnný plynový prostor a společně s napnutou vnější membránou tlakový regulační prostor. Podpůrný ventilátor připojený vzduchovou hadicí k vnější membráně vytváří tlakem vzduchu na vnitřní membránu potřebný přetlak bioplynu. Před nadměrným přetlakem je zásobník bioplynu chráněn kapalinovou pojistkou. Je-li produkce plynu vyšší než spotřeba, zvětšuje se objem plynového prostoru na úkor tlakového regulačního prostoru a naopak. Přetlak v plynové soustavě je dán tlakem, který vytváří podpůrný ventilátor. Pro kontrolu naplnění zásobníku bioplynu slouží ultrazvukový snímač polohy vnitřní membrány.



Obrázek 42: Samostatně stojící kulový zásobník bioplynu

Další možností jsou samostatně stojící zásobníky bioplynu tvořené plynotěsným vakem zhotoveným z membrány o vysoké pevnosti, která je zavěšena na ocelové konstrukci, obrázek 43. V čelní stěně vaku jsou připojena potrubí pro přívod a odvod bioplynu. V nejnižším místě vaku je vývod kondenzátu. Na horní části vaku jsou umístěna vhodná závaží napomáhající jeho vyprazdňování. Pro ochranu plynového prostoru před nepřipustným přetlakem musí být na

přívodním potrubím umístěna kapalinová pojistka. Vakový plynem se umísťuje do přístřešku, který ho chrání před povětrností a mechanickým poškozením. Membrána zásobníku bioplynu je zhotovena z vysoce kvalitní polyesterové tkaniny povrstvené PVC.



Obrázek 43: Samostatně stojící zásobník bioplynu, vak

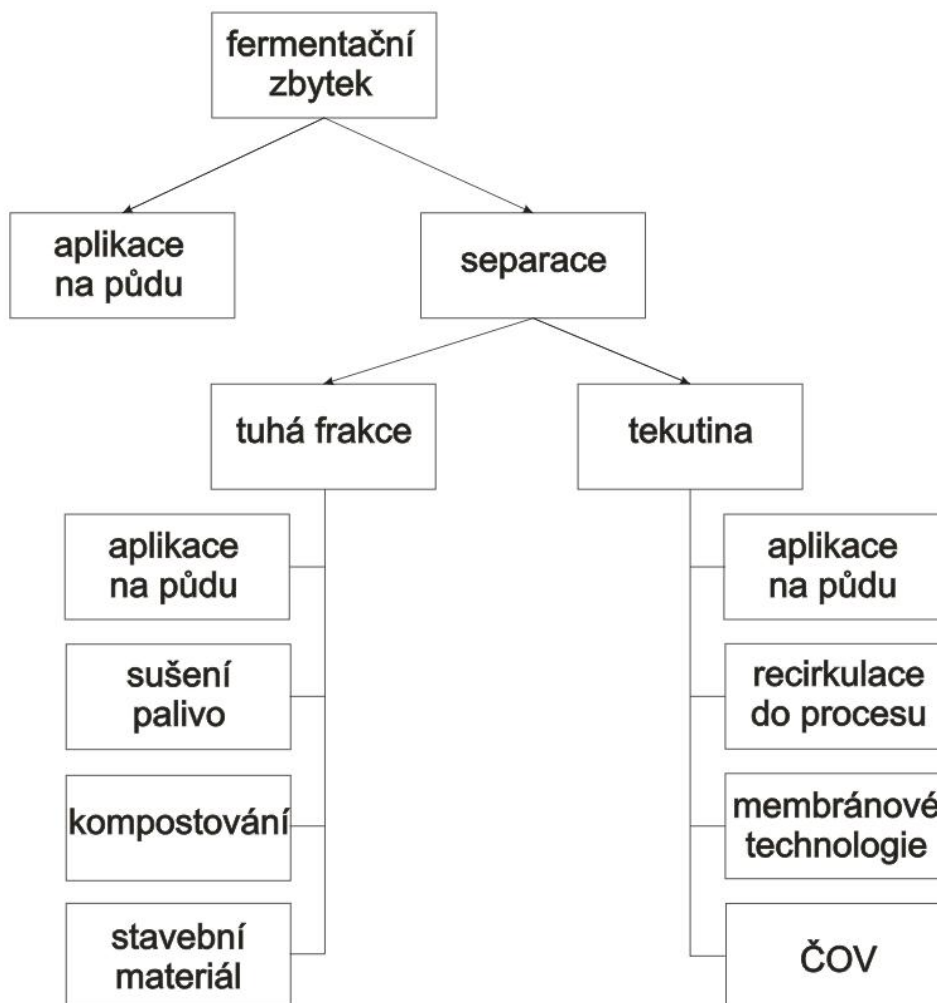
Hořák zbytkového plynu

Mohou nastat situace, kdy máme k dispozici bioplyn, který není možno využít pro výrobu energie. To se může stát v důsledku mimořádných situací jako je třeba porucha nebo servis kogenerační jednotky. V takových případech obvykle není možné najít náhradní řešení pro využití bioplynu anebo jsou tato řešení ekonomicky nevýhodná. Vypouštění bioplynu do atmosféry není s ohledem na složení bioplynu vhodným řešením, navíc se provozovatel bioplynové stanice vystavuje riziku sankcí ze strany kontrolních orgánů. Skladování bioplynu v plynovém bez jeho spotřeby je možné pouze krátkodobě, v řádech hodin. Z tohoto důvodu, bývají bioplynové stanice, které nejsou osazeny více spotřebiči bioplynu (kotle, kogenerační jednotky, mikroturbíny, atd.) vybaveny hořákem zbytkového plynu. Spalování bioplynu je regulováno s ohledem na emisní standardy.

Fermentační zbytek

Sekundárním výstupním produktem anaerobního rozkladu biologicky rozložitelných materiálů je fermentační zbytek. Fermentační zbytek, pokud splňuje podmínky pro aplikaci na zemědělskou půdu, bývá velmi často aplikován na pozemky jako hnojivo. Pokud fermentační zbytek nesplňuje požadavky legislativy, může být používán dále jako vstupní materiál v kompostárnách, rekultivační materiál mimo zemědělskou a lesní půdu nebo po vysušení jako palivo. Kvalita a nutriční obsah fermentačního zbytku jsou ovlivněny několika faktory, kromě druhu zpracovávaných vstupních materiálů se jedná o způsob předúpravy vstupních materiálů, procesní podmínky (provozní teplota ve fermentoru, doba zdržení, obsah sušiny

apod.), způsob a doba skladování. Kapalný fermentační zbytek obsahuje obvykle 5 – 12 % celkové sušiny, netekutý fermentační zbytek potom 33 – 40 % celkové sušiny. Fermentační zbytek obsahuje vysoké koncentrace celkového dusíku, z čehož 60 – 80 % představuje dusík amoniakální, dále pak fosfor a draslík, což má bezesporu kladný vliv při aplikaci fermentačního zbytku na zemědělskou půdu. Obsah organické hmoty a organického uhlíku ve fermentačním zbytku je snížen o podíl snadno odbouratelných sloučenin uhlíku, které jsou transformovány biochemickými procesy na bioplyn v průběhu anaerobní fermentace. Hodnota pH fermentačního zbytku je obvykle uváděna v rozpětí 7,5 – 8,3. Obvyklá hodnota rozkladu organické hmoty v průběhu anaerobní fermentace se pohybuje mezi 12 – 53 %. Obsah snadno rozložitelných organických látek závisí zejména na způsobu provozu bioplynové stanice. Čím delší je doba zdržení substrátu v bioplynové stanici, tím méně snadno rozložitelných organických látek bude obsaženo ve fermentačním zbytku. Přítomnost stopových prvků a těžkých kovů může na druhé straně zamezit používání fermentačního zbytku jako hnojiva na zemědělské půdy. Jedná se zejména o případy, kdy jsou zpracovávány v bioplynových stanicích materiály s vysokými koncentracemi těchto prvků, případně se jedná o bioplynové stanice, které používají speciální směsi stopových prvků. Potom může být obsah stopových prvků a těžkých kovů vyšší ve srovnání s minerálními hnojivy. Způsob nakládání s fermentačním zbytkem je ovlivněn zejména jeho výslednou kvalitou, tedy vstupy do bioplynové stanice a konkrétní situací každé bioplynové stanice, respektive provozovatele. Možné způsoby nakládání s fermentačním zbytkem jsou uvedeny na obrázku 44.



Obrázek 44: Způsoby nakládání s fermentačním zbytkem.

Separace fermentačního zbytku

Separace fermentačního zbytku je prováděna s cílem oddělit tekutou a pevnou část obsaženou ve zpracovávaném materiálu. Tato zařízení tedy najdou své uplatnění u bioplynových stanic, které pracují s nízkým obsahem sušiny. Dnes je nejčastěji používaný šnekový separátor. Zařízení se skládá z podávacího zásobníku, do kterého je přiváděn fermentační zbytek, který následně vstupuje do tubusu separátoru, ve kterém je uložena šnekovice kolem níž je válcové síto. Při posunu fermentačního zbytku tubusem dochází k odvádění vody přes perforované válcové síto. Odvodněný fermentační zbytek je dopravován k výstupu ze separátoru, který je uzavírán klapkou. Při stlačení fermentačního zbytku a překonání odporu klapky je odvodněný fermentační zbytek vytlačen z tubusu separátoru. Odseparovaná kapalina je aplikována na pozemky jako hnojivo a částečně vracena do fermentoru. Pevný podíl je aplikován na pozemky jako hnojivo, případně využit jako stelivo, palivo nebo stavební materiál.

Skladování fermentačního zbytku

Fermentační zbytek je čerpán z fermentoru do skladovací nádrže, kde je skladován před tím, než je použit jako hnojivo. Skladovací nádrž pro tekutý fermentační zbytek je nejčastěji provedena jako betonová kruhová otevřená podzemní nebo nadzemní nádrž s mícháním. Objem skladovací nádrže musí být dostatečný k uskladnění fermentačního zbytku po dobu několik měsíců. Právní předpisy vyžadují navrhnout objem skladovací nádrže na tří až devíti měsíční dobu skladování s cílem zajistit optimální a hospodárné využití fermentačního zbytku jako hnojiva a vyhnout se použití v zimním období. Tuhý fermentační zbytek musí být skladován ve stavbách zabezpečených stejným způsobem, jako stavby pro skladování tuhých statkových hnojiv s vyloučením přítoku povrchových nebo srážkových vod. Součástí skladu na tuhý fermentační zbytek je sběrná jímka na srážkové vody.

10. TECHNICKÁ ZAŘÍZENÍ PRO ENERGETICKÉ TRANSFORMACE BIOPLYNU

Primárním výstupním produktem anaerobního rozkladu biologicky rozložitelných materiálů je bioplyn. Bioplyn můžeme považovat za celosvětově uznávaný obnovitelný zdroj energie získaný z biologicky rozložitelných materiálů. Bioplyn je považován za jednu z nejlepších alternativ k fosilním palivům. Bioplyn je bezbarvý, hořlavý plyn, který vzniká biochemickými procesy při anaerobní fermentaci biologicky rozložitelných materiálů (živočišného, rostlinného nebo průmyslového původu). Jeho majoritní složky tvoří metan 50 – 70 % objemových a oxid uhličitý 30 – 50 % objemových. Kromě majoritních složek obsahuje bioplyn také sirovodík, vodík, vodní páru, siloxany, aromatické a halogenové sloučeniny (tabulka 54). Obsah minoritních složek v bioplynu, z nichž některé můžeme považovat za rizikové, je významně ovlivněn druhem zpracovávaného vstupního materiálu. V plynu vznikajícím na skládkách odpadů byly například diagnostikovány aromatické heterocyklické sloučeniny, ketony alifatických sloučenin, terpeny, alkoholy, halogenované alifatické sloučeniny. Odpad z domácností a průmyslu, který může obsahovat čisticí prostředky, pesticidy, farmaceutika, plasty, syntetické textilie, nátěrové hmoty apod., velmi negativně ovlivňuje koncentraci rizikových sloučenin v bioplynu. Naopak bioplyn vyráběný ze zemědělsky cíleně produkovaných plodin obsahuje nejnižší množství potenciálně rizikových sloučenin.

Tabulka 54: Složení bioplynu

Sloučenina	Chemický vzorec	Koncentrace
Metan	CH ₄	55 - 70 [%obj.]
Oxid uhličitý	CO ₂	30 - 45 [%obj.]
Dusík	N ₂	0 - 5 [%obj.]
Kyslík	O ₂	<1 [%obj.]
Uhlovodíky	C _n H _{2n+2}	<1 [%obj.]
Sirovodík	H ₂ S	0 - 0,5 [%obj.]
Amoniak	NH ₃	0 - 0,05 [%obj.]
Vodní pára	H ₂ O	1 - 5 [%obj.]
Siloxany	C _n H _{2n+1} SiO	0 - 50 mg·m ⁻³

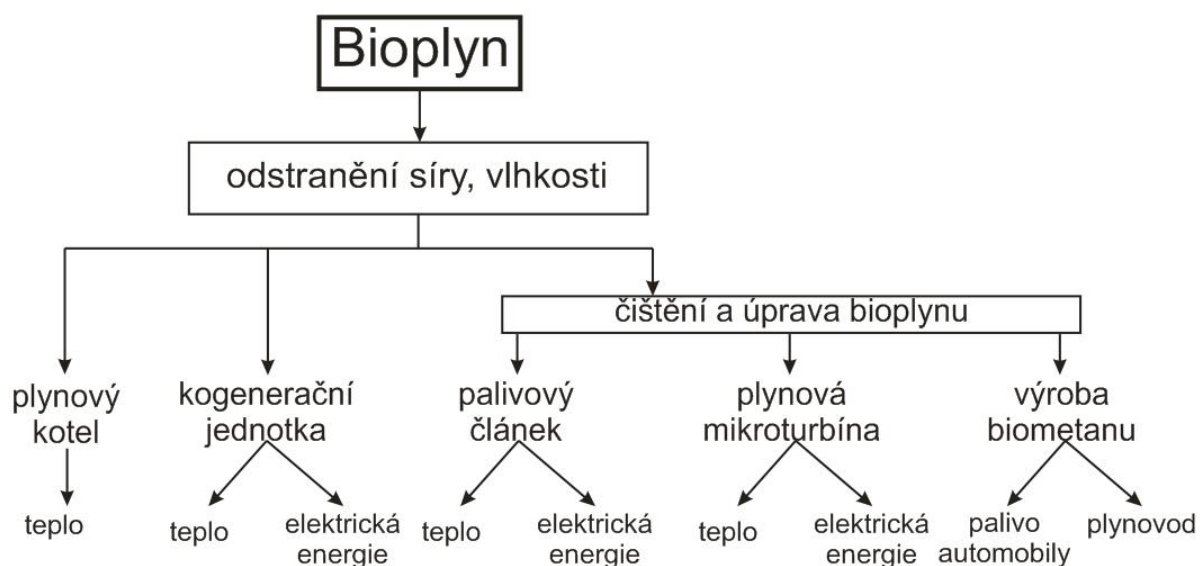
Základní fyzikální vlastnosti bioplynu jsou uvedeny v tabulce 55.

Tabulka 55: Základní fyzikální vlastnosti bioplynu a jeho hlavních složek

Parametr	jednotka	bioplyn	metan	oxid uhličitý	vodík	sirovodík
Výhřevnost	[MJ·m ⁻³]	18 - 25	33 - 35	-	10 - 11	11 - 12
Práh vzplanutí	[%obj.]	6 - 12	5 - 15	-	4 - 80	4 - 45
Zápalná teplota	[°C]	650-750	650-750	-	585	270
Kritický tlak	[MPa]	4,7	4,7	7,4	1,3	8,9
Kritická teplota	[°C]	-82,5	-82,5	31	-239,9	100,4
Měrná hmotnost	[kg·m ⁻³]	1,2	0,714	1,977	0,09	1,536

Využití bioplynu

Způsoby využití bioplynu je možno znázornit na následujícím obrázku 45.



Obrázek 45: Způsoby využití bioplynu

Přímé využití bioplynu s využitím tepelné energie

Nejjednodušším způsobem využití bioplynu je přímé spalování bioplynu v kotlích. K produkci tepelné energie lze bioplyn spalovat buď přímo na místě jeho vzniku, nebo může být přepravován potrubím ke koncovým uživatelům. Pro účely výroby tepelné energie není nutné bioplyn nijak upravovat, aby dosáhl emisních limitů srovnatelných s jinými podobnými palivy. Z bioplynu však musí být odstraněna vodní pára a musí být komprimován.

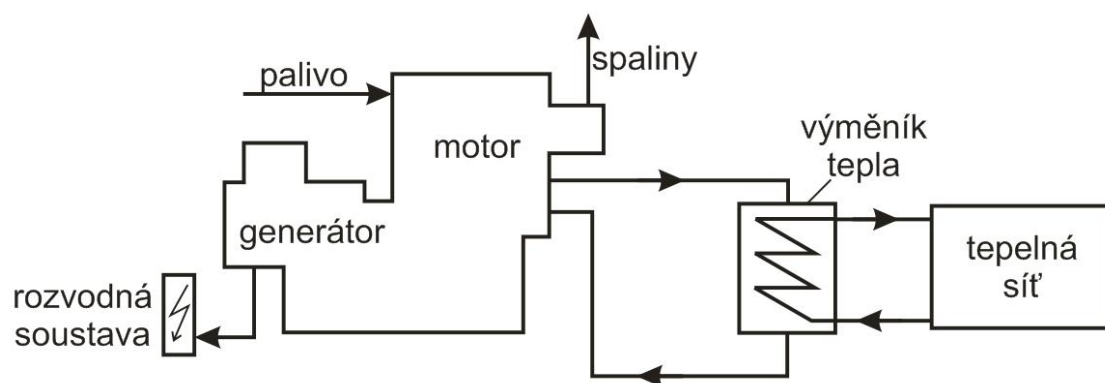
Kombinovaná výroba tepelné a elektrické energie

Kombinovaná výroba tepelné a elektrické energie (kogenerace) je standardním způsobem využití bioplynu vyprodukovaného na bioplynových stanicích. Tato technologie je považována za velmi efektivní využití energie vázané v bioplynu. Dosahovaná účinnost kogeneračních jednotek často přesahuje 90 %. Bioplyn je nutno před konverzí v kogenerační jednotce (obrázek 46) zbavit tuhých částic a vlhkosti. Je to z toho důvodu, že většina kogeneračních jednotek má výrobcem stanoveny maximální limity pro obsah sirovodíku, halogenovaných uhlovodíků a dalších příměsí v použitém bioplynu.

Mezi nejčastější uspořádání kogeneračních jednotek patří spojení čtyřdobého spalovacího motoru s generátorem. Generátory pracují obvykle s konstantními otáčkami 1500 otáček za minutu, kvůli souladu s frekvencí v elektrické přenosové soustavě. Čtyřdobé spalovací motory mohou pracovat s Ottovým cyklem (zážehový motor), Dieslovým cyklem (vznětový motor). Oba zmíněné motory pracují bez přístřiku pomocného paliva (zapalovacího oleje). Zásadní rozdíl mezi těmito motory vychází z jejich principu a je dán zejména velikostí komprese. Dalšími technologickými celky používanými k využití energie vázané v bioplynu jsou spalovací motory s přístřikem pomocného paliva, mikro plynové turbíny, Stirlingův motor a palivové články.

Elektrická energie vyrobená transformací energie vázané v bioplynu může být použita jako procesní pro elektrická zařízení instalované na bioplynové stanici, jako jsou čerpadla, řídicí systémy a míchací zařízení. V mnoha zemích se zavedenými výkupními cenami pro elektřinu z obnovitelných zdrojů je tato energie prodávána do rozvodné sítě.

Důležitou podmínkou pro energetickou a ekonomickou efektivnost bioplynové stanice je využití vyrobené tepelné energie. Část tepla je spotřebována pro ohřev fermentoru, nicméně přibližně 2/3 vyrobené tepelné energie mohou být využity pro externí potřeby. I proto je dnes na tuto skutečnost kladen velký důraz a dochází k úpravám legislativy, která by měla podpořit využití tepelné energie produkované při konverzi bioplynu v kogeneračních jednotkách.



Obrázek 46: Schéma kogenerační jednotky

Plynové spalovací motory

Tyto motory pracující na principu Ottova cyklu a byly vyvinuty speciálně pro konverzi bioplynu. Motory jsou vybaveny zapalovacími svíčkami a jsou provozovány s přebytkem vzduchu, aby byly minimalizovány emise oxidu uhelnatého. To vede ke snížení spotřeby bioplynu a snížení výkonu motoru, což bývá kompenzováno pomocí turbodmychadel umístěvaných do spalinových cest. Tyto motory jsou schopny spalovat bioplyn s minimálním obsahem metanu 45 %. Plynové motory lze provozovat na bioplyn nebo zemní plyn, čehož bývá někdy využíváno při náběhu bioplynové stanice, kdy se teplo používá k ohřevu fermentorů. Elektrická účinnost těchto motorů se pohybuje v rozmezí 40 – 45 % a tepelná účinnost v rozmezí 35 – 38 %.

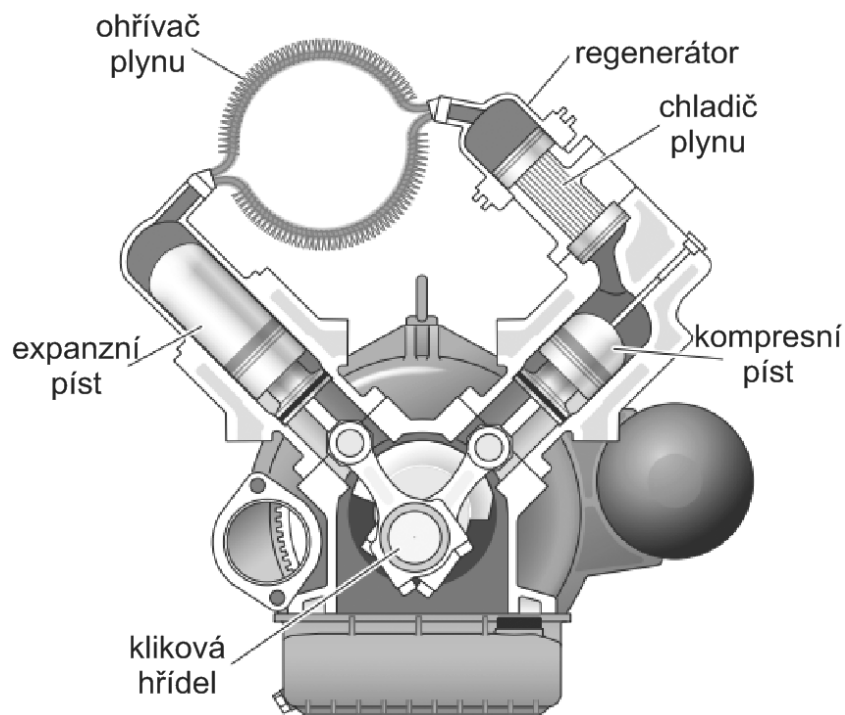
Plynové spalovací motory s přístřikem pomocného paliva

Tyto motory pracující s Dieslovým cyklem (vznětové) běžně používané v užitkových vozidlech bývají používány i pro konverzi bioplynu. Bioplyn je mísen se vzduchem a tato směs je následně vstřikována do spalovací komory, kde je zapálena pomocným palivem (olejem). Tyto motory jsou provozovány s vysokým přebytkem vzduchu. V případě přerušení dodávky bioplynu mohou tyto motory pracovat bez jakéhokoli problému s topným olejem nebo naftou. Tyto motory dosahují podobné účinnosti jako plynové spalovací motory.

Stirlingův motor

Stirlingův motor, obrázek 47, pracuje bez vnitřního spalování, jeho princip je založen na základních principech termomechaniky. Pracovní plyn uzavřený ve Stirlingově motoru je střídavě ohříván a ochlazován, což má za následek změny jeho teploty a objemu. Po zahřátí ohřívatelem plynu se pracovní plyn rozpíná a tlačí na píst v expanzním válci. Rozpínající se horký plyn poté proudí přes regenerátor a chladič, kde regenerátor uchovává tepelnou energii

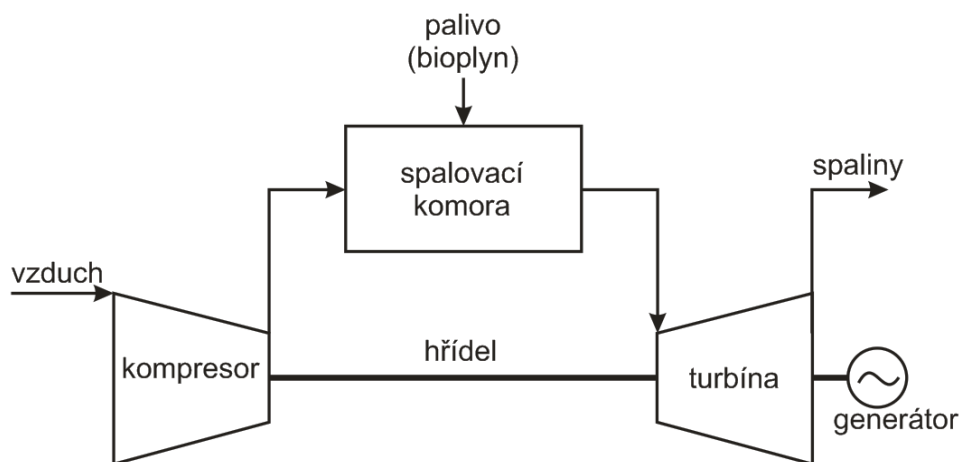
před ochlazením. Kompresní píst tlačí ochlazený pracovní plyn zpět do horké oblasti, kde je plyn znovu ohříván, rozpíná se a začíná nový cyklus. Teplo potřebné pro provoz motoru může být generováno z různých zdrojů, jako je například plynový kotel spalující bioplyn, což umožňuje spalovat bioplyn s nižším obsahem metanu. Elektrická účinnost Stirlingova motoru se pohybuje v rozmezí 24 – 28 % a tepelná účinnost v rozmezí 38 – 40 %.



Obrázek 47: Stirlingův motor

Mikroturbíny

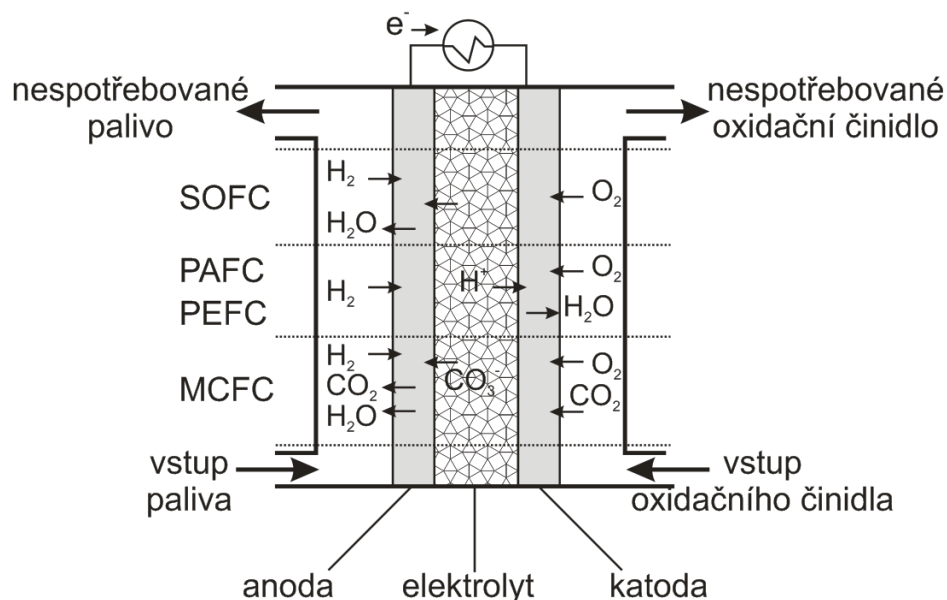
Princip funkce mikroturbíny (obrázek 48) vychází z otevřeného cyklu plynové turbíny (Braytonův cyklus), u kterého jsou modifikovány některé provozní parametry. V tomto cyklu je vzduch stlačený kompresorem, vháněn do spalovací komory, kde získává energii z paliva (bioplynu), tím dochází ke zvýšení jeho teploty. Horké plyny vstupují do turbíny a expanzí plynu (spalin) v turbíně dochází k zisku výkonu na hřídeli. Část výkonu turbíny je použita k pohonu kompresoru, který stlačuje vstupující médium (vzduch), zbylá energie je určena k pohonu elektrického generátoru. Elektrický instalovaný výkon se pohybuje obvykle pod 300 kWe. Otáčky hřídele dosahují rozmezí 90 000 – 120 000 za minutu. Elektrická účinnost mikroturbín se pohybuje v rozmezí 15 – 30 % a tepelná účinnost v rozmezí 40 – 55 %. Vyšší účinnosti dosahují mikroturbíny s rekuperací tepelné energie, tedy s předehřevem vstupujícího vzduchu.



Obrázek 48: Schéma funkce mikroturbíny

Palivové články

Palivové články jsou elektrochemická zařízení, která přeměňují chemickou energii reakce přímo na energii elektrickou. Základní fyzikální struktura palivových článků je tvořena vrstvou elektrolytu, která je v kontaktu s porézní anodou a katodou na obou stranách (obrázek 49). V typickém palivovém článku, jsou plynná paliva (bioplyn) kontinuálně přiváděna k anodě. Oxidační činidlo (vzduch, kyslík) je přiváděn kontinuálně ke katodě.



Obrázek 49: Schéma funkce palivového článku

Existují různé druhy palivových vhodné pro zpracování bioplynu, názvy těchto palivových článků jsou odvozeny podle použitého elektrolytu. Volba typu palivového článku závisí na použitém palivu a způsobu využití tepelná energie.

Palivové články s polymerní iontoměničovou membránou

Z anglického názvu *Polymer-Electrolyte-Membrane fuel cell* (PEMFC). Tento palivový článek můžeme označit jako nízkoteplotní. Základní článek se skládá z hydratované protonově vodivé membrány (elektrolytu), jako je například perfluorovaný polymer kyseliny sulfonové vložený mezi dvě porézní elektrody impregnované platinou. Typ použitého elektrolytu má rozhodujícím vliv na životnost membrány, která je velmi citlivá na nečistoty v palivu, včetně oxidu uhličitého. Z tohoto důvodu, musí být bioplyn před použitím v těchto palivových člancích čištěn. Druhá strana elektrod je vodou nesmáčivá, což je zajištěno vrstvou vhodné látky, např. teflonu. V PEMFC není voda produkována ve formě páry, ale jako kapalina. Důležitým požadavkem těchto typů článků je zajistit vysoký obsah vody v elektrolytu z důvodu iontové vodivosti. Iontová vodivost elektrolytu je vyšší, když je membrána plně nasycena, což znamená nižší elektrický odpor a vyšší účinnost. Provozovat PEMFC při teplotách přesahujících 100 °C je možné pouze při vyšších tlacích, což je dáno požadavkem na kapalný stav vody. Zároveň tím však dochází ke snížení životnosti článku. Elektrická účinnost PEMFC se pohybuje v rozmezí 45 – 50 %.

Palivové články s kyselinou fosforečnou

Z anglického názvu *Phosphoric Acid Fuel Cell* (PAFC). Tento palivový článek můžeme označit jako středněteplotní. Pracovní teplota se pohybuje v rozmezí 160 – 220 °C a jako elektrolyt je použita koncentrovaná kyselina fosforečná (H_3PO_4). Při nižších teplotách ztrácí kyselina fosforečná iontovou vodivost a tuhne v krystalické podobě. Teplota těchto článků proto nesmí klesnout pod 45 °C. Elektrody jsou tvořeny grafitem s příměsí platiny. Ve srovnání s jinými palivovými články dosahují nižší elektrické účinnosti 40-45 %, výhodou je však menší citlivost na přítomnost oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého v palivu, kterým je vodík vyráběný z uhlíkatých paliv (zemní plyn, bioplyn). U PAFC musí být zajištěn odvod tepla. Chladivo, které může být buď kapalné (voda) nebo plynné (vzduch), je vedeno chladicími kanály umístěnými v článku. Tyto palivové články jsou dosud jediným komerčně využívaným typem palivových článků.

Palivové články s uhličitánovou taveninou

Z anglického názvu *Molten Carbonate Fuel Cell* (MCFC). Tento palivový článek můžeme označit jako vysokoteplotní. Pracovní teplota se pohybuje v rozmezí 600 - 700 °C. Jako

elektrolyt se používá roztavená směs alkalických uhličitánů. Zpravidla se jedná o směs uhličitánů lithia, draslíku a sodíku, která je umístěna v tuhé porézní keramické matici na bázi $\text{Li}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$. Při pracovní teplotě článku tvoří směs uhličitánů vysoce vodivou taveninu, ve které je uhličitánovým aniontem CO_3^{2-} umožněna iontová vodivost. Anoda bývá tvořena slitinami niklu (obvykle s Cr nebo Al) a katoda jeho oxidy (NiO s příměsí lithia). Výhodou tohoto typu palivového článku je rychlá kinetika elektrodoových reakcí a vzhledem k vysoké teplotě i možnost přímé konverze palivy (zemní plynu, bioplynu) či jiných druhů uhlíkatých paliv. Dále není tento typ palivových článků citlivý na obsah oxid uhličitý, je možno použít bioplyn s obsahem CO_2 až 40%. Účinnost PEMFC se pohybuje v rozmezí 50 – 55 %.

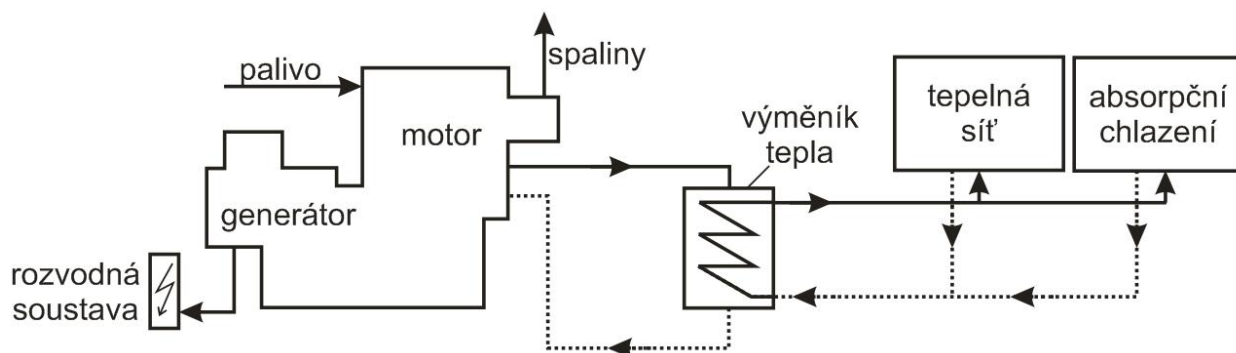
Palivové články s pevným elektrolytem

Z anglického názvu *Solid Oxide Fuel Cell* (SOFC) je dalším typem vysokoteplotního palivového článku. Pracovní teplota se pohybuje v rozmezí 750 – 1000 °C. Jako elektrolyt je použit iontově vodivý keramický materiál. Zpravidla se jedná o oxid zirkoničitý ZrO_2 stabilizovaný oxidy yttria Y_2O_3 . Ten se v rozsahu pracovních teplot článku stává vodivým pro ionty kyslíku, kterým umožňuje transport od katody k anodě. Iontová vodivost je při teplotě kolem 1000 °C srovnatelná s vodivostí kapalných elektrolytů. Jako materiál pro anody se používají směsné keramicko-kovové sintrované materiály na bázi Ni, které se zpravidla stabilizují přidávkou ZrO_2 . Jako katodové materiály se zpravidla rovněž používají vysoce porézní struktury na bázi LaMnO_3 obohacené stronciem. Jako palivo je možné používat H_2 , CO nebo produkty katalytického reformování uhlíkatých paliv (zemního plynu, bioplynu). Elektrická účinnost SOFC se pohybuje v rozmezí 55 – 60 %.

Trigenerace

Trigenerace je forma výroby energie (elektrické a tepelné), která se stává běžnou v mnoha zemích situovaných v teplejších klimatických pásmech. V těchto zemích je mimo potřeby elektrické energie a tepelné energie pro vytápění i zvýšená poptávka po chladicích zařízeních a to především v letních měsících. Trigenerační systém může produkovat současně tepelnou energii (pro vytápění i chlazení) a elektrickou energii v závislosti na aktuálních potřebách. Technologicky jde o spojení kogenerační technologie s absorpční chladicí jednotkou. Toto spojení je pro obě zařízení vysoce nezávislé a fyzické propojení je realizováno pouze v místech tepelných výměníků napojením proudů médií z kogenerační technologie a absorpční jednotky. Z pohledu provozu kogenerační technologie je toto řešení výhodné, neboť absorpční

oběh využívá tepelnou energii produkovanou kogeneračním zdrojem v letních měsících, čímž je možno dosáhnout vyššího ročního využití kogenerační jednotky.



Obrázek 50: Schéma trigenerační jednotky

Produkce biometanu

Bioplyn může být distribuován prostřednictvím stávajících plynovodů pro přepravu zemního plynu a použit pro stejné účely jako zemní plyn nebo může být komprimován a použit jako palivo pro vozidla. Před distribucí do stávajících plynovodů nebo před použitím bioplynu jako paliva v automobilech musí být zbaven příměsí, zejména vodní páry, oxidu uhličitého, sirovodíku, kyslíku, dusíku, vyšších uhlovodíků, halogenderivátů uhlovodíků a křemíku resp. organokřemičitých sloučenin. Obsah metanu v bioplynu lze zvýšit z obvyklých 50 – 75 % na více než 95 %. Takovýto plyn bývá nazýván jako biometan. Pro odstranění nečistot z bioplynu mohou být použity různé technologie. Odstranění oxidu uhličitého se provádí tak, aby bylo dosaženo požadovaného Wobbého indexu biometanu. Požadavky na kvalitu biometanu pro možnost jeho dodávky do plynárenských sítí v ČR uvádí tabulka 56.

Tabulka 56: Požadavky na kvalitu biometanu pro možnost jeho dodávky do plynárenských sítí v ČR

Parametr	Hodnota
Obsah metanu	min. 95,0 % mol.
Obsah vody	max. $-10\text{ }^{\circ}\text{C}^1)$
Obsah kyslíku	max. 0,5 % mol.
Obsah oxidu uhličitého	max. 5,0 % mol.
Obsah dusíku	max. 2,0 % mol.
Obsah vodíku	max. 0,2 % mol.

Celkový obsah síry (bez odorantů)	max. 30 mg·m ^{-3 2)}
Obsah merkaptanové síry (bez odorantů)	max. 5 mg·m ^{-3 2)}
Obsah sulfanu (bez odorantů)	max. 7 mg·m ^{-3 2)}
Obsah amoniaku	nepřítomen ³⁾
Halogenované sloučeniny	max. 1,5 mg (Cl+F) v m ^{3 2)}
Organické sloučeniny křemíku	max. 6 mg (Si) v m ^{3 2)}
Mlha, prach, kondenzáty	nepřítomny ³⁾

1) vyjádřený jako teplota rosného bodu vody při předávacím tlaku, předávacím tlakem se rozumí minimální požadovaný tlak v místě napojení výrobního plynu na plynárenskou soustavu, který je dohodnutý ve smlouvě o připojení (musí být specifikováno, zda se jedná o přetlak, nebo absolutní tlak).

2) Referenční podmínky $T_v = 288,15 \text{ K}$, $p_v = 101,325 \text{ kPa}$.

3) Pod pojmem nepřítomen/nepřítomny se rozumí odstranění nečistot do té míry, aby byl zabezpečen bezproblémový transport plynu v distribuční soustavě a bezproblémový provoz plynových spotřebičů a zařízení.

Produkce oxidu uhličitého a metanu

Výroba čistého metanu (CH₄) a oxidu uhličitého (CO₂) z bioplynu může být alternativou k produkci metanu a oxidu uhličitého z fosilních zdrojů. Obě látky jsou důležité pro chemický průmysl. Čistý CO₂ se používá pro výrobu polykarbonátů, suchého ledu nebo pro povrchovou úpravu (tryskání s CO₂). Čistý metan se používá k výrobě sazí, používaných jako plnidlo a barvivo v gumárenském průmyslu. Pyrolýzou za nepřístupu vzduchu se vyrábí acetylen a vodík.

Technologie čištění bioplynu

Čištění představuje proces odstranění nežádoucích příměsí z bioplynu. Za hlavní nežádoucí příměši jsou považovány oxid uhličitý, sirovodík a voda. Tyto složky jsou z bioplynu odstraňovány za účelem zvýšení podílu energeticky hodnotného metanu, jehož zastoupení se následně pohybuje kolem 96 % obj. V současné technické praxi je známa celá řada technologií umožňujících odstranění nežádoucích příměsí z bioplynu. Jednotlivé technologie se liší v principu separace, komplexnosti (některé odstraňují jen některé nežádoucí složky v bioplynu), velikosti zařízení a provozními náklady. Technologie se mohou kombinovat pro dosažení lepších výsledků čistoty biometanu. Čistící metody lze rozdělit do čtyř hlavních skupin podle typu separace.

1. Adsorpce - metoda střídání tlaků
2. Absorpce
 - fyzikální, tlaková vodní vypírka
 - chemická vypírka

- nízkotlaká absorpce

3. Membránová separace

4. Nízkoteplotní (kryogenní) rektifikace, vymrazování CO₂

Největšího uplatnění v reálném provozu doposud doznaly s jistými modifikacemi v zásadě dvě technologie, proces tlakové adsorpce a membránová separace.

11. BEZPEČNOST BIOPLYNOVÝCH STANIC

V Evropě i ve světě se v současné době nachází mnoho instalací bioplynových stanic a jejich počet neustále roste. Lídrem ve výrobě bioplynu pomocí bioplynových stanic je v Evropě Německo. Co se týká počtů instalací bioplynových stanic o celkovém výkonu 100 kW a vyšším, patří Německo ke světové špičce. Pro rok 2014 se předpokládá, že na území Německa bude v provozu až 7 900 instalací s celkovým výkonem 3750 MW. Na území České republiky bylo do roku 2013 vybudováno celkem 436 bioplynových stanic s celkovým instalovaným výkonem 363 MW. Podobně je na tom Rakousko, kde bylo do roku 2012 instalováno 436 bioplynových stanic. Počet bioplynových stanic ve vybraných zemích Evropy je obsažen v tabulce 57.

Tabulka 57: Počet bioplynových stanic v jednotlivých evropských státech (rok 2012)

Země	Počet bioplynových stanic	Počet obyvatel na jednu bioplynovou stanici	Plocha území připadající na jednu bioplynovou stanici [km²]
Německo (2013)	7 900	10 345	45
Itálie	1 264	48 077	238
Švýcarsko	606	13 047	68
Francie	557	117 480	982
Česká republika (2013)	481	21 925	164
Rakousko	436	19 309	192
Velká Británie	312	202 660	785
Nizozemí	252	66 548	165
Švédsko	242	39 061	1 859
Polsko	186	205 462	1 681
Norsko	185	25 361	1 747
Dánsko	176	31 670	245
Belgie	119	92 504	273
Slovensko	92	59 130	533

Finsko	78	69 064	4 335
Maďarsko	50	199 240	1 861
Lotyšsko	37	54 729	1 743
Slovinsko	33	62 181	614
Lucembursko	33	15 667	87
Irsko	27	166 185	3 127
Portugalsko	26	409 115	3 553
Španělsko	22	2 101 590	22 944
Řecko	22	513 818	5 997
Litva	21	142 190	3 105
Kypr	15	74 437	616
Chorvatsko	12	367 250	4 712
Rumunsko	7	3 055 714	33 928
Estonsko	3	446 667	15 075
Bulharsko	3	2 492 000	36 970

Z tabulky je patrné, že některé státy mají velmi hustou síť bioplynových stanic. Nej hustší síť má zmíněné Německo, ve kterém na každých 45 km² celkového území připadá jedna bioplynová stanice. Druhou nej hustší síť bioplynových stanic má Švýcarsko. Vzhledem k charakteru území Švýcarska, kde až 60 % tvoří horský či vysokohorský terén, bude hustota bioplynových stanic vztažená na území obývanými lidmi nejvyšší v Evropě.

Z bezpečnostního hlediska nemá obvykle nehoda na bioplynové stanici takový rozsah následků jako havárie v chemických zařízeních, skladech chemických látek apod. Nicméně vzhledem k tomu, že se jedná o zařízení v České republice i v sousedních zemích, která jsou značně rozšířená, pozornost si bezesporu zaslouží.

11.1 Popis jednotlivých zdrojů rizik

Za zdroje rizik v prostorách bioplynových stanic považujeme jednak samotný **bioplyn**, jednak **reaktory**, ve kterých probíhá anaerobní fermentace a také **nádrže** na skladování zbytku po anaerobní fermentaci.

Bioplyn

Složení bioplynu

Jak již bylo uvedeno v předchozích kapitolách bioplyn je plyn, který je produkován bakteriemi konvergujícími za anaerobních podmínek organickou hmotu. Je tvořen směsí dvou základních plynů, metanu a oxidu uhličitého. U zemědělských bioplynových stanic se koncentrace metanu pohybuje přibližně kolem 60 % a koncentrace oxidu uhličitého kolem 40 %. Bioplyn obsahuje ale i další plyny jako je například vodík, oxid uhelnatý, dusík, vodní pára, sirovodík, amoniak atd. Pro příklad koncentrace vodíku je obvykle do 5 % a koncentrace dusíku v rozsahu 1 – 2 %. Konkrétní složení bioplynu závisí na technologii bioplynové stanice a také především na materiálu, který je zde zpracováván. Vlastnosti jednotlivých plynů obsažených v bioplynu, které mohou být z bezpečnostního hlediska rizikové jsou uvedeny níže.

Metan

Metan je základní plyn obsažený v bioplynu. Jedná se o nejjednodušší alkan, je netoxický a bez zápachu. V případě anaerobní fermentace metan vzniká při štěpení uhlíkatých látek, jako je metanol, kyselina mravenčí, methylamin, oxid uhličitý a kyselina octová. Nebezpečnou vlastností metanu je jeho hořlavost. Klasifikace metanu je F+, R-věta pro tuto látku je R-12 a S-věty jsou S9, S16 a S33. V souladu se Směrnicí Evropského parlamentu a Rady č. 2008/112/ES je metan klasifikován jako GHS02 a GHS04 s H-větou H200. Z bezpečnostního hlediska je podstatné, že bioplyn (jehož podstatnou část metan tvoří) vzniká při anaerobním procesu, tedy bez přístupu vzduchu a možnosti vzniku explozivní směsi.

Základní data o metanu jsou uvedena v tabulce 58.

Tabulka 58: Základní charakteristika metanu

Parametr	Hodnota
Teplota vznícení	537 °C
Teplotní třída	T 1
Mez výbušnosti	4,4 až 17 % _{obj}
Skupina výbušnosti	II A
Mezní experimentální bezpečná spára	1,14 mm
Relativní hustota (ve vztahu ke vzduchu)	0,55
Objemová výhřevnost	34,016 MJ·m ⁻³
CAS	74-82-8

Sirovodík

Sirovodík je bezbarvý plyn s vysoce toxickým účinkem zvláště pro terestrické organismy. Jeho případný únik může být nebezpečný ale také pro lidi v bezprostředním okolí úniku. Tento fakt dokazují i některé tragické incidenty, jež se na bioplynových stanicích odehrály. Následky působení sirovodíku na organismus vždy závisí na mnoha faktorech a hodnota koncentrace, při níž dojde k jednotlivým symptomům, se může na různých místech lišit. Účinky sirovodíku mohou být následující:

- Při expozici vysokým koncentracím (1 000 – 2 000 ppm nebo vyšším, některé zdroje uvádí již 500 – 1 000 ppm) může dojít ke kolapsu organismu v řádech sekund. Při těchto koncentracích dochází k selhání dýchacích center a k zástavě dýchání. Může následovat smrt v několika minutách. Avšak byly zaznamenány případy, kdy již při expozici sirovodíku v koncentraci 700 ppm byly následky fatální.
- Při koncentraci 250–600 ppm může dojít k plicnímu edému.
- Při koncentraci 50–150 ppm může dojít ke ztrátě čichu (některé zdroje uvádí 100–200 ppm).
- Dlouhodobá expozice sirovodíku v koncentraci 50 ppm může také vyvolat plicní edém.
- Expozice sirovodíku v koncentraci 50 – 100 ppm po dobu jedné hodiny může vyvolat silné podráždění očí a dýchacích cest.

- Expozice sirovodíku v koncentraci 14 – 25 ppm může způsobit pálení očí, bolest hlavy, ztrátu chuti k jídlu, úbytek na váze a závratě.
- Při koncentraci 10 – 14 ppm byly zaznamenány případy zánětů spojivek.

Tabulka 59 demonstruje srovnání toxicity sirovodíku s toxicitou kyanovodíku.

Tabulka 59: Srovnání toxicity sirovodíku a kyanovodíku

	Prvé příznaky otravy	Těžká otrava	Rychlá smrt	Limit pro pobyt	Čichový práh	Zápach
	[mg·m ⁻³]	[mg·m ⁻³]	[mg·m ⁻³]	[mg·m ⁻³]	[mg·m ⁻³]	
H₂S	100	280	1 400	10	0,4	shnilé vejce
HCN	55	110	330	3	5,5	hořké mandle

Obsah sirovodíku v bioplynu je relativně nízký a jeho množství do velké míry závisí na materiálu, který je v bioplynové stanici zpracováván. V tabulce 60 je prezentována koncentrace sirovodíku v bioplynu z různých bioplynových stanic a z různého zpracovávaného materiálu. Obecně lze říci, že vyšší koncentrace sirovodíku je obsažena v bioplynu, který vzniká při zpracování materiálu živočišného původu, nicméně síra se přirozeně vyskytuje i v tělech rostlin (například v energetické kukuřici).

Tabulka 60: Obsah sirovodíku ve vstupním materiálu pro anaerobní fermentaci

Materiál	Koncentrace
Čistírenský kal	25–75 ppm
Vepřová kejda	1 200 – 2 400 ppm
Potravinářské odpady	500 – 6 000 ppm

Existují dva způsoby, jak zajistit snížení koncentrace sirovodíku v bioplynu. První metoda je přímá, kdy se do reaktoru dávkuje látka jako chlorid železitý, jehož vlivem se obsah sirovodíku v bioplynu sníží. Nepřímý způsob využívá následného čištění bioplynu, a to pomocí různých fyzikálních procesů jako například adsorpce, absorpce, membránové separace, biologické separace atd. Každá z těchto metod má své výhody a nevýhody, ale je zřejmé, že žádná z nich nedokáže zcela eliminovat riziko úniku bioplynu s obsahem sirovodíku do okolní atmosféry.

Fyzikální vlastnosti sirovodíku shrnuje tabulka 61. Z hlediska bezpečnosti jsou významné zejména jeho extrémní hořlavost, vysoká toxicita a nebezpečnost pro životní prostředí. Klasifikace této látky je F+, T+ a N. R-věty příslušné pro tuto látku jsou poté R12, R26 a R50, S-věty zahrnují S9, S16, S36, S38, S45 a S61. V souladu se Směrnicí Evropského parlamentu a Rady č. 2008/112/ES je sirovodík klasifikován jako GHS02, GHS06 a GHS09 s H-věťami H220, H280, H330 a H400

Tabulka 61: Základní fyzikální a chemické vlastnosti sirovodíku

Charakteristika/vlastnosti	Informace
Chemický název	Sirovodík
Chemický vzorec	H ₂ S
CAS	7783-06-4
Molární hmotnost	34,08
Barva	Bezbarvý
Chuť	Nasládlá □
Skupenství	Plyn (za běžného stavu)
Bod tání □	-85,49 °C □
Bod varu	-60,33 °C
Hustota (vzduch)	1,19 (vzduch = 1,00)
Hustota při 0 °C a tlaku 760 mmHg	1,5392 g·dm ⁻³
Rozpustnost ve vodě	5,3 g·dm ⁻³ při 10 °C; 4,1 g·dm ⁻³ při 20 °C; 3,2

	$\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ při 30 °C
Rozpustnost v jiných rozpouštědlech	Rozpustný v glycerolu, benzínu, petroleji, sirouhlíku, ropě
Teplota samovznícení	260 °C
Meze výbušnosti	Horní – 45,5 % _{obj} ; dolní – 4,3 % _{obj}

Další plyny obsažené v bioplynu

Jak již bylo uvedeno konkrétní složení bioplynu vždy striktně závisí na vstupních materiálech. Přirozenou součástí bioplynu bývají tedy i další plyny, které se v něm však vyskytují pouze ve stopovém množství. Může se jednat o následující:

- alifatické uhlovodíky – alkany, alkeny a alkyny,
- alicyklické uhlovodíky,
- aromatické uhlovodíky,
- alkoholy a thioly,
- aldehydy a ketony,
- karboxylové kyseliny,
- estery,
- ethery a disulfidy,
- aminy,
- furany a jejich deriváty.

Tyto plyny mohou zvýšit účinek jiných plynů (například toxicitu, škodlivý účinek na životní prostředí atd.), jejich vliv je však spíše okrajový.

Havárie spojené s únikem bioplynu

Na základě chemicko-fyzikálních vlastností bioplynu lze definovat celkem tři hlavní nebezpečí, která mohou vzniknout při úniku bioplynu. Jedná se o nebezpečí toxického působení, požáru a exploze. Informace o nehodách, ke kterým došlo na bioplynových stanicích, jsou uvedeny v následujících tabulkách.

Tabulka 62: Případy havárií spojené s únikem bioplynu

Rok	Místo	Zranění	Smrt	Popis události
2005	Německo	0	4	Nehoda nastala při vykládce vedlejších živočišných produktů určených pro anaerobní fermentaci. Materiál byl umístěn v příjmové hale v jámách. Vlivem vlastní váhy došlo ke stlačení materiálu a k vytvoření anaerobních podmínek a následné tvorbě sirovodíku. Zároveň vznikla porucha na odvětrávacím zařízení.
2011	Česká republika	3	0	Havárie byla způsobena nedisciplinovaností jednoho člena obsluhy během servisního úkonu. Tento pracovník se nadýchal emisí a upadl do bezvědomí, další dva lidé byli zraněni při jeho záchraně.
2013	Česká republika	0	1	Z dostupných zpráv vyplynulo, že pracovník bioplynové stanice zemřel při servisním úkonu v kondenzační šachtě, když do ní vstoupil bez dýchacího přístroje a bez asistence dalších spolupracovníků

Požár

Tabulka 63: Případy havárií spojené s požárem na bioplynové stanici

Rok	Místo	Zranění	Smrt	Popis události
2009	Německo	-	-	Několik pracovníků bylo zraněno při práci na bioplynové stanici, kde došlo k požáru.

Exploze

Havárie, při kterých dojde k explozi, mají obvykle závažné následky. Tyto nehody jsou spojeny s rozsáhlými škodami na majetku a bohužel také častými ztrátami na životech nebo rozsáhlými poraněními.

Tabulka 64: Případy havárií spojené s explozí na bioplynové stanici

Rok	Místo	Zranění	Smrt	Popis události
1997	Itálie	1	2	K události došlo při opravě železobetonového reaktoru v bioplynové stanici na čistírně odpadních vod. Při opravě se vznítil zbytkový plyn. Výbuchem byli dva pracovníci odhozeni a zemřeli. Třetí spadl do reaktoru a byl vážně zraněn. Střecha reaktoru byla vážně poškozena.
1999	Francie	0	0	K incidentu došlo na bioplynové stanici pro zpracování papírenských odpadů, kde explodoval nashromážděný bioplyn. Výbuch měl stejný účinek jako 5 kg TNT. Došlo pouze k materiálním škodám, nebyla hlášena žádná smrtelná zranění.
2007	Německo	0	0	V obci Daugendorf (viz obrázek 51) došlo k explozi reaktoru. Příčiny nehody nejsou známy. Materiál se z reaktoru rozlil do okruhu 200 m. Byly poškozeny některé stavební stroje a došlo k úniku několika set litrů topného oleje z převrácené cisterny. Žádné smrtelné úrazy nebyly zaznamenány.
2009	Německo	0	0	Uvnitř reaktoru bioplynové stanice došlo k explozi, která poškodila horní část fermentoru. Událost se stala v obci Erbach.
2009	Česká republika	1	0	K explozivnímu požáru došlo během servisních úkonů. Událost byla způsobena nedbalostí zaměstnanců.

Příklad následků výbuchu je zachycen na obrázku 51. K výbuchu došlo v německé obci Daugendorf v roce 2007.



Obrázek 51: Následky výbuchu v bioplynové stanici v obci Daugendorf (Německo)

Reaktory

Pro účely anaerobní fermentace se obecně využívá široké škály materiálů, jako je například kejda hospodářských zvířat, čistírenské kaly, živočišné tuky, vedlejší živočišné produkty, hybridy kukuřice, čiroku a další. Tyto materiály se často kombinují – v tomto případě se hovoří o tak zvané kofermentaci. Z toho plyne, že chemické složení v reaktorech různých bioplynových stanic je značně variabilní. V České republice jsou nejvíce rozšířeny zemědělské bioplynové stanice, kde dochází nejčastěji ke kofermentaci kejdy hospodářských zvířat a speciálně vyšlechtěných polních plodin (např. hybridy energetické kukuřice). Zpracovávaný materiál není pro lidský organismus toxický, hořlavý ani explozivní, ale v případě masivního úniku do okolí může být nebezpečný, zvláště pro vodní organismy. Je to dáno vysokou koncentrací dusíku (v různých formách) a fosforu v kejdě hospodářských zvířat. V tabulce 65 je uveden obsah těchto dvou prvků v různých zpracovávaných materiálech.

Tabulka 65: Základní charakteristika surovin pro anaerobní fermentaci v zařízení na výrobu bioplynu

Materiál	Celkový dusík	Celkový fosfor
	[g·kg⁻¹]	[g·kg⁻¹]
Kravská kejda	2,3–23,8	0,82–4,63
Prasečí kejda	2,16–42,77	1,1–25,24
Drůbeží trus	6,81	1,5

Situace u jiných typů vstupních materiálů může být více komplikovaná. Tyto materiály totiž mohou obsahovat také další nebezpečné látky (buť v nízkých koncentracích), jako je PCDD/F, PBDE apod. Z tohoto pohledu je velmi problematické zpracovávání bioodpadu pocházejícího z komunálního odpadu. Je však třeba podotknout, že jeho řízená anaerobní fermentace je v bioplynových stanicích spíše výjimkou.

Havárie spojené s únikem materiálu z reaktoru bývají často bez výrazných škod na majetku a bez ztrát na životech. Mohou se ale stát významný zdroj znečištění vodního prostředí v okolí bioplynové stanice (potok, řeka, rybník, apod.). Jako příklad může být uvedena nehoda z České republiky z roku 2013, při níž došlo k úniku materiálu z reaktoru do kanalizace a do blízkého potoka. Při havárii nebyla zaznamenána žádná zranění ani úmrtí. Pravděpodobnou příčinou byla neprofesionální instalace potrubí do fermentační nádrže.

Skladování zbytku po fermentaci

Zbytky po anaerobní fermentaci jsou skladovány v otevřených nádržích, zpravidla železobetonových. Pokud dojde k masivnímu úniku může rovněž poškodit životní prostředí. Příklady naměřených hodnot dusíku a fosforu ve zbytku po fermentaci zachycuje tabulka 66. Hodnoty pocházejí z měření na různých bioplynových stanicích, které zpracovávaly materiál jak ze zemědělského provozu, tak ze zařízení na zpracování tříděných bioodpadů nebo potravinářských odpadů.

Tabulka 66: Obsah fosforu a dusíku v materiálu v nádrži zbytků po anaerobní fermentaci

Parametr	Jednotka	Koncentrace			
		Min.	Max.	Aritmetický průměr	Medián
Sušina	[%]	2,0	9,4	5,3	5,3
P _{tot}	[g·kg ⁻¹]	0,3	5,6	1,3	1,5
P _{sol}	[g·kg ⁻¹]	0,002	0,4	0,1	0,05
N _{tot}	[g·kg ⁻¹]	1,6	7,6	4,2	4,4
N _{sol}	[g·kg ⁻¹]	1,1	5,9	2,8	2,9

Přirozeně i tento materiál může obsahovat také nebezpečné organické sloučeniny. Příklady takových sloučenin jsou uvedeny v tabulce 67.

Tabulka 67: Obsah některých organických sloučenin ve zbytku po anaerobní fermentaci.

Parametr	Jednotka	Koncentrace			
		Min.	Max.	Mean	Median
PCDD/F	[ng·kg ⁻¹]	< 5	22,0	3,88	1,49
PBDE	[μg·kg ⁻¹]	6,40	11,300	1,780	1,040
PAU	[mg·kg ⁻¹]	0,10	20,6	2,11	0,68
Fluorované uhlovodíky	[μg·kg ⁻¹]	0,97	168	42,3	18,5
Di(2-ethylhexyl) ftalát	[mg·kg ⁻¹]	1,00	107	22,9	9,5

11.2 Analýza rizik provozu bioplynových stanic

Bezpečnost zaměstnanců, obyvatel žijících v okolí bioplynové stanice a životního prostředí lze zajistit dvěma základními způsoby:

- Může být použit přístup deterministický – podle kterého uvažujeme, že ke každé nehodě jednou dojde, a pomocí vhodných pasivních opatření (např. odstupových vzdáleností od jednotky) se snažíme vyloučit možnost vzniku jejích nežádoucích důsledků (např. možnost zasažení obyvatelstva).

- Nebo může být zvolen přístup stochastický – na základě něhož bereme v úvahu také neurčitost výskytu nehody nebo havárie a preventivní opatření navrhujeme také s ohledem na pravděpodobnost nebo frekvenci výskytu nepříznivé události.

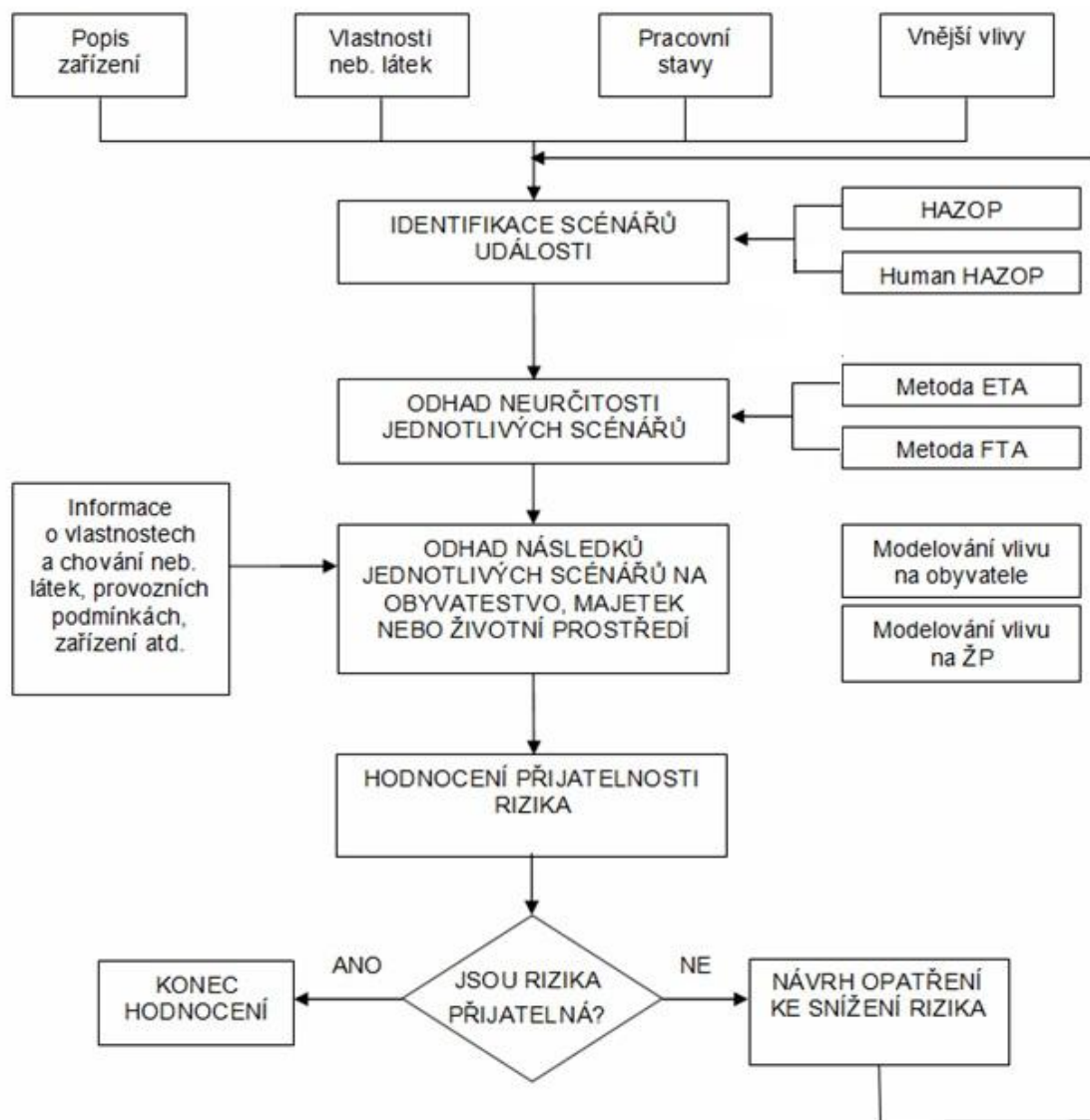
Vzhledem k hustotě osídlení České republiky je vhodné využít deterministického přístupu, který vyžaduje realizaci plnohodnotné analýzy rizik.

Riziko je definováno jako relace mezi očekávanou ztrátou (poškozením zdraví, ztrátou života, ztrátou majetku atd.) a její neurčitostí (zpravidla vyjádřenou pravděpodobností nebo frekvencí výskytu). Je tedy charakterizováno následkem, tedy velikostí škody způsobené uplatněním zdroje rizika a frekvencí, která odráží pravděpodobnost bezchybného působení bezpečnostních opatření.

Postup analýzy rizik bioplynové stanice by měl obsahovat zejména tyto kroky:

- a) identifikace scénářů události (tj. nehody nebo havárie a jejich příčin – identifikace zdrojů rizik),
- b) odhad frekvence výskytu nebezpečné události (vytvoření nebezpečné výbušné směsi, únik kapalných nebezpečných látek ze zařízení),
- c) odhad pravděpodobnosti rozvinutí scénáře, a to včetně posouzení vlivu lidského činitele na vznik události, a výpočet výsledné frekvence výskytu havarijních následků,
- d) odhad dopadů možných scénářů havárií na zdraví a životy lidí, na životní prostředí nebo majetek,
- e) stanovení přijatelnosti rizika vzniku havárie,
- f) návrh preventivních opatření.

Postup jednotlivých navazujících kroků při komplexní bezpečnostní studii lze znázornit pomocí následujícího schématu.



Obrázek 52: Postup analýzy rizik

Identifikace scénářů havárie

Klíčovou částí analýzy rizik je identifikace možných scénářů událostí a jejich příčin a výběr reprezentativních scénářů nehodových událostí (ve kterých musí být zahrnuty zdroje rizik s nejzávažnějšími dopady na zdraví a životy osob a také na majetek), jež mohou vyústit v závažnou havárii.

Metody použitelné pro identifikaci scénářů je možné rozdělit na metody systematické a nesystematické.

- Systematické metody (HAZOP, FMEA) postupně prověřují všechny možnosti, které mohou nastat a určují, zda je důležité takový scénář uvažovat v další analýze.

- Nesystematické metody (např. What-If, bezpečnostní prohlídka, checklisty) tuto vlastnost nemají, postup je u nich spíše nahodilý a nezaručují vytvoření komplexního seznamu havarijních scénářů. Přesto například bezpečnostní checklisty nacházejí časté uplatnění, neboť mohou představovat levné a rychlé řešení u již existujících provozovaných jednotek.

Každá použitá metoda by měla využívat také generická data z jiných obdobných provozů (a informace o nehodách na konkrétních zařízeních, případně na zařízeních obdobných) a zkušenosti operátorů. Ty mohou být užitečné zejména při určování násobných havarijních scénářů.

Výběr metody je úzce spojen se složitostí posuzované technologie a závisí také na požadované detailnosti studie. Nesystematické metody se hodí spíše pro předběžné hodnocení, ani v tomto případě však nejsou použitelné bez výhrad.

V nejlepším případě je tedy možné zároveň vycházet z:

- generických informací – kategorizovaných havárií, ke kterým došlo,
- informací z provozní praxe – informací získaných od operátorů,
- identifikace havarijních scénářů – využití metody HAZOP,
- identifikace selhání obsluhy – využití modifikované metody Human HAZOP.

Jako nejvhodnější se v případě procesních zařízení jeví využití metody HAZOP.

Metoda HAZOP

Metoda HAZOP je strukturovaná a systematická technika analýzy rizik, která má za cíl zjistit potenciální zdroje rizik v systému. Tato nebezpečí mohou zahrnovat jak nebezpečí, jež se v zásadě vztahují pouze k bezprostřednímu okolí systému, tak nebezpečí s mnohem širší sférou vlivu, například některá nebezpečí pro životní prostředí. Metoda dále umožňuje zjistit potenciální problémy s provozuschopností systému, jež mohou vést ke vzniku havárie.

Studie HAZOP je zvláště užitečná při identifikaci nedostatků v systémech, nebo řady událostí nebo činností v plánované posloupnosti či při zjišťování postupů řídicích takovou posloupnost. Nejdůležitější částí studie HAZOP je „porada HAZOP“, v průběhu které tým složený z odborníků z různých profesí pod vedením vedoucího studie systematicky vyšetřuje všechny příslušné části návrhu nebo systému. Na tomto zasedání se zjišťují odchylky od

záměru návrhu systému s použitím základní sady vodicích slov. Základní vodicí slova a jejich významy pro metodu HAZOP jsou uvedeny v tabulce 68.

Analýza metodou HAZOP probíhá v těchto krocích:

- odhalení příčin odchylky,
- odhad následků odchylky,
- návrhy preventivních opatření.

Tabulka 68: Základní vodicí slova metody HAZOP a jejich význam

Vodicí slovo	Význam
NENÍ	úplná negace původní funkce
VĚTŠÍ	kvantitativní nárůst
MENŠÍ	kvantitativní pokles
A TAKÉ JAKOŽ I	kvalitativní nárůst (výskyt ještě jiného případu)
ČÁSTEČNĚ	kvalitativní pokles
REVERZE	opačná funkce (činnost)
JINÝ	úplná náhrada
PŘEDČASNÝ	předčasná funkce (činnost)
ZPOŽDĚNÝ	opožděná funkce (činnost)

Součástí analýzy HAZOP by mělo být také posouzení tzv. vnějších scénářů, při kterých k odchylce dochází v důsledku vnějších příčin. Příkladem takovýchto scénářů jsou například:

- požár v jednotce, případně v okolních jednotkách,
- výpadek procesních médií a energií,
- záplavy, vichřice apod.

Metoda Human HAZOP

Identifikace možných selhání obsluhy je důležitou částí identifikace scénářů možných havárií.

Identifikační proces lidských chyb musí v principu splnit dvě základní kritéria:

- musí zajistit komplexní hodnocení identifikovaných (nebo vybraných) scénářů,
- musí poskytnout odpovídající popis scénářů pro případ, že se budeme pokoušet riziko snižovat.

Pro identifikaci možných selhání obsluhy je vhodné použít metodu Human HAZOP, která je modifikací metody HAZOP a je s ní také kompatibilní. Ze zkušenosti lze souhlasit s tvrzením, že analýza Human HAZOP je dobře využitelná přímo v rámci řádného jednání HAZOP týmu, může být ale použita i nezávisle.

Tabulka 69: Základní vodící slova metody Human HAZOP a jejich všeobecný význam

Vodící slovo	Význam
NEPROVEDENO	Akce neprovedena
OPAKOVÁNO	Akce provedena vícekrát
MÉNĚ	Akce byla provedena s menším účinkem
VÍCE	Akce byla provedena s vyšším účinkem
DŘÍVE	Akce byla provedena dříve
POZDĚJI	Akce byla provedena později
A TAKÉ	Byla provedena ještě jiná akce
OBRÁCENĚ	Posloupnost akcí byla porušena
JINÝ NEŽ	Byla provedena jiná akce
ČÁST	Byla provedena jen část akce

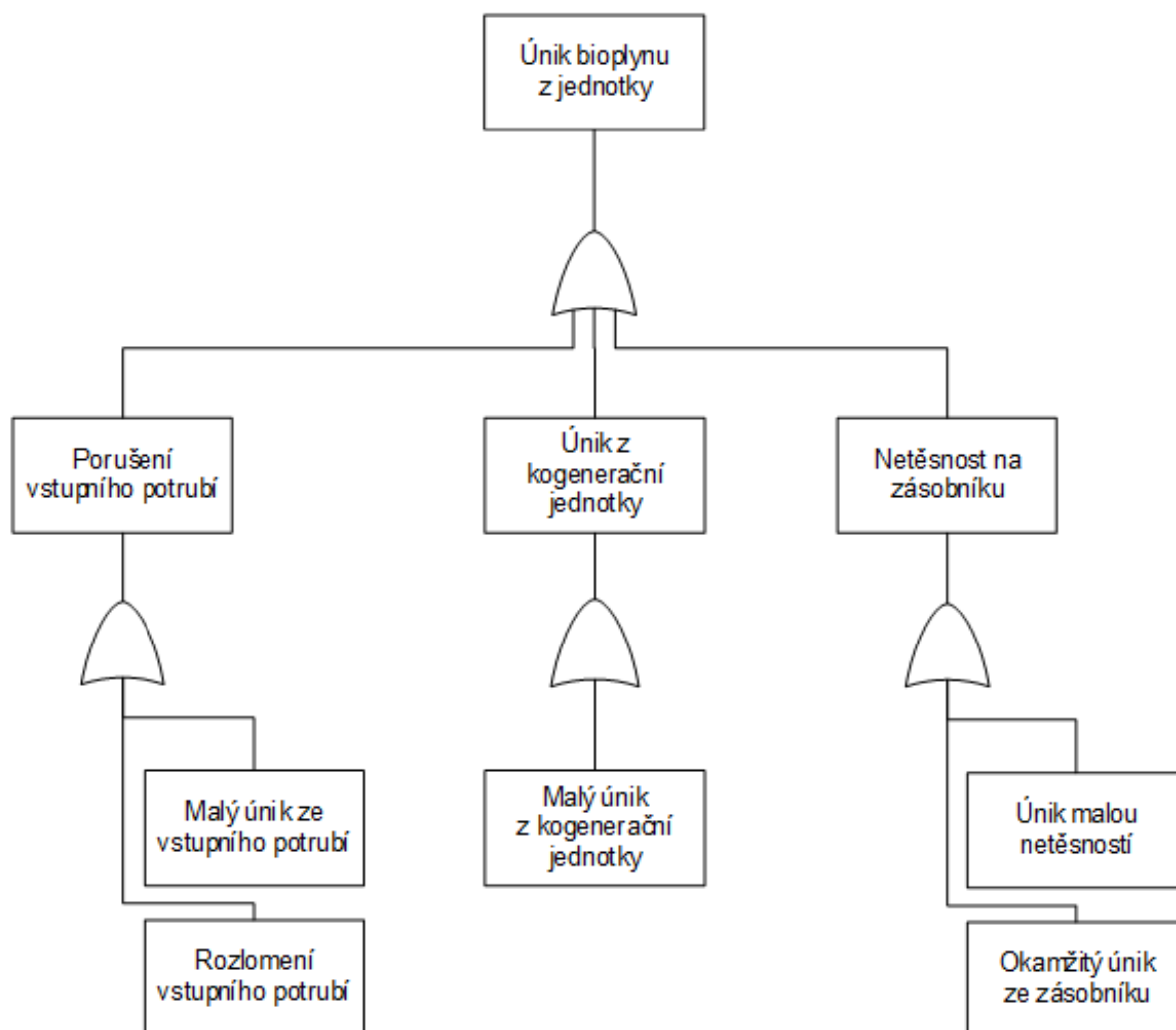
Samotný postup metody Human HAZOP je obdobný jako v případě metody HAZOP. Principiální odlišnost spočívá v použití vodících slov, která jsou interpretována z hlediska lidského činitele (viz tabulka 69).

Odhad frekvence výskytu nebezpečné události

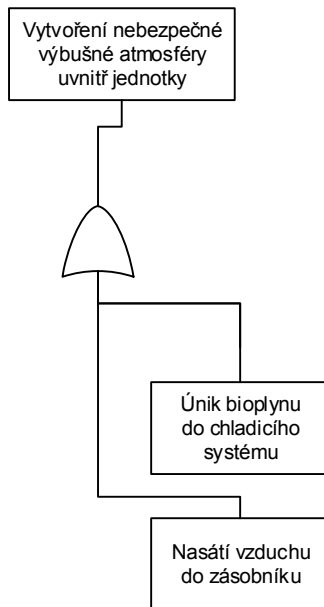
Pro určení frekvence výskytu jednotlivých havarijních scénářů se nejčastěji používá metoda **FTA (Fault Tree Analysis – analýza stromu poruchových stavů)**. Tato metoda je založena na modelu různých kombinací selhání, které mohou vyústit ve vážnou systémovou poruchu, tzv. vrcholovou událost. Za selhání považujeme události způsobené poruchami prvků systému, chybami obsluhy nebo jinými událostmi (např. externí události). Strom poruch lze tedy považovat za kvalitativní model, který lze kvantitativně vyhodnotit.

Výhodou analýzy na základě stromu poruch je přehledné znázornění rozvoje poruchy v systému a odhalení všech kauzálních vazeb mezi prvky a poruchou, a to až do zvolené úrovně složitosti systému, k čemuž se využívá Booleových logických operátorů (AND, OR, NOT). Další důležitou výhodou použití metody FTA je její systémová kompatibilita s metodami

hodnocení selhání obsluhy. Správně sestavený strom poruch reprezentuje všechny rozumné kombinace poruch prvků a poruchových jevů, které mohou vést ke vzniku specifikovaného vrcholového jevu.



Obrázek 53: Strom poruchových stavů pro únik bioplynu



Obrázek 54: Strom poruchových stavů pro vytvoření nebezpečné výbušné atmosféry

Při kvantitativním hodnocení se určují frekvence elementárních událostí. K tomu se využívá hodnot získaných od výrobců zařízení, výsledků použití metod a dat z dalších zdrojů. Hodnoty, které mají charakter pravděpodobnosti selhání obsluhy, se získávají např. metodami THERP nebo TESEO.

Odhad pravděpodobnosti rozvinutí scénáře

Frekvence vzniku jednotlivých vrcholových havarijních scénářů (únik plyných nebo kapalných látek ze zařízení) ovšem neodpovídá frekvenci skutečného zasažení obyvatel, životního prostředí nebo majetku havarijními následky. Výbušná směs nemusí být iniciována, únik může být zachycen v havarijní jímce nebo zaregistrován obsluhou a zdroj úniku odpojen apod. Proto by mělo po odhadu frekvence výskytu nebezpečné události následovat stanovení pravděpodobnosti rozvinutí nehodového scénáře. K tomu se často využívá metoda **ETA (Event Tree Analysis – analýza stromu událostí)**.

Strom událostí je grafické zobrazení informací o možných průbězích havarijních sekvencí od vrcholové události, s využitím posloupnosti kombinací úspěchu a neúspěchu bezpečnostních prvků (porucha zařízení nebo lidská chyba). Výsledkem analýzy ETA jsou scénáře nehody – tj. soubor poruch nebo chyb, které vedou k nehodě.

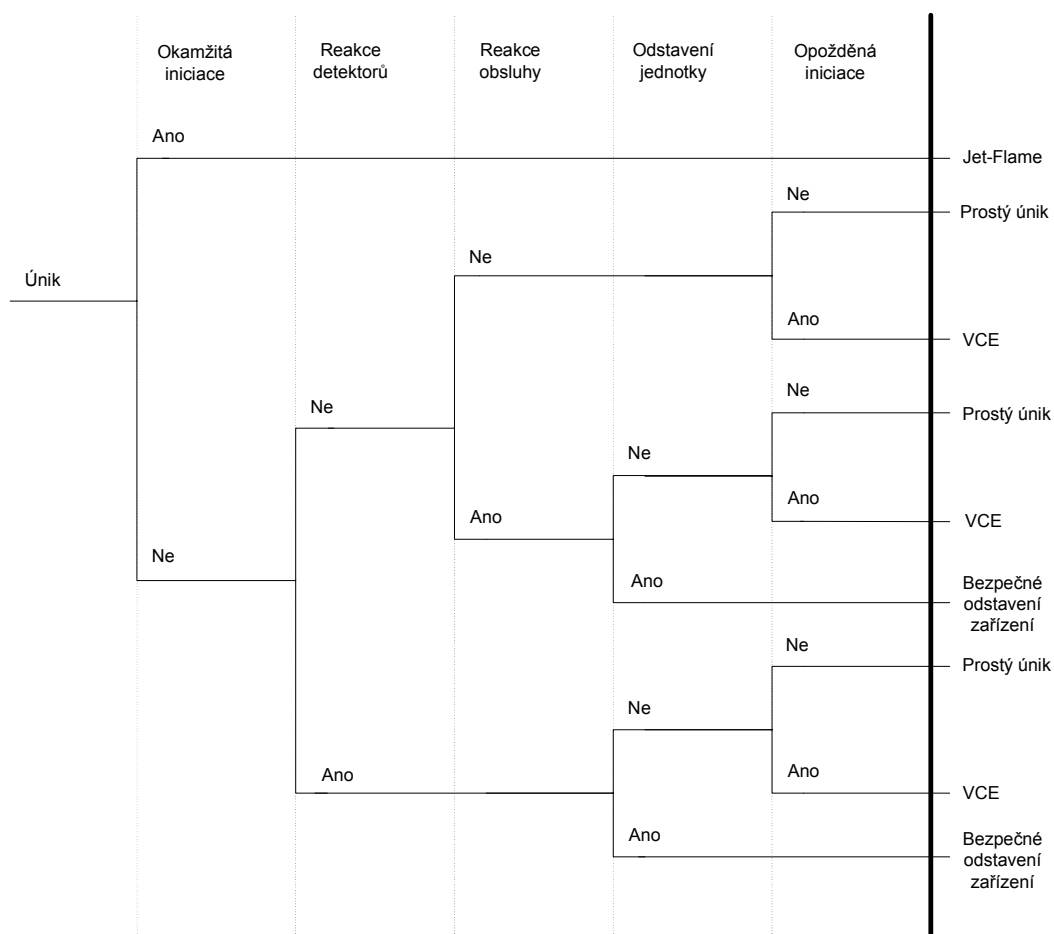
Při tvorbě stromu událostí je klíčové určit iniciační událost, jež představuje poruchu některého systému, nebo i chybu člověka. Dále musí být identifikovány bezpečnostní funkce bránící

šíření iniciační události. V dalším kroku už může být sestaven strom událostí. Přitom je důležité řadit bezpečnostní funkce ve správném chronologickém pořadí, ve kterém se podílejí na zmírňování následků případné události.

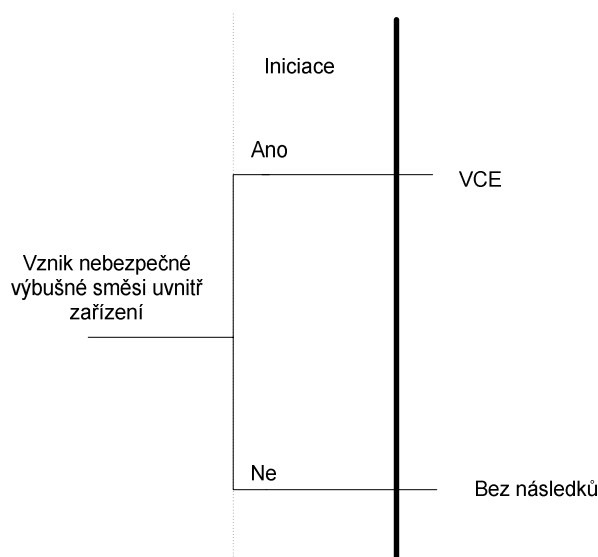
Strom událostí je založen na binární logice, podle které zařízení zajišťující bezpečnostní funkci buď pracuje, nebo selže, případně obsluha zasáhne, nebo nezasáhne. Podle počtu bezpečnostních funkcí se tak teoreticky počet havarijních sekvencí stále zdvojnásobuje. Ve skutečnosti je ovšem část havarijních sekvencí nereálná, čímž vzniká redukovaný strom událostí.

Vyhodnocením stromu událostí se získají výsledné frekvence výskytu jednotlivých havarijních následků

Příklad stromu událostí pro únik bioplynu ze zásobníku bioplynové stanice je znázorněn na obrázku 55. Strom událostí pro rozvinutí nebezpečné události uvnitř zařízení zachycuje obrázek 56.



Obrázek 55: Strom událostí – rozvinutí nehody mimo zařízení



Obrázek 56: Strom událostí – rozvinutí nehody uvnitř zařízení

Odhad následků jednotlivých scénářů na obyvatelstvo, majetek nebo životní prostředí

K odhadu následků havárie se využívá nejčastěji fyzikálních modelů, které umožňují předpovědět chování uniklých kapalných a plyných látek ze zařízení a případně také odhadnout následky požáru, výbuchu nebo úniku toxických látek. Vzhledem k chování bioplynu uniklého z bioplynové stanice rozlišujeme tři typické následky havárií: prostý únik bioplynu a jeho rozptyl, únik s okamžitou iniciací (Jet Flame) a únik s opožděnou iniciací (VCE). Dalším typem havárií bioplynové stanice je únik kapalných materiálů.

Prostý únik bioplynu ze zařízení a rozptyl

Únik z bioplynové jednotky nastane při porušení celistvosti zařízení. Obecně platí, že únik látky ze zařízení je závislý na fyzikálních vlastnostech unikající látky, na fyzikálních podmínkách v procesu (tlak, teplota), na typu úniku látky a na možných reakcích unikajícího materiálu s okolním prostředím. Typicky je únik modelován z důvodu zjištění hmotnostního průtoku a rychlosti unikající látky.

Velikost úniku nebezpečné látky se v zásadě může pohybovat od malého úniku provozní netěsností až po úplnou ztrátu integrity zařízení provázenou masivním únikem. Při modelování tohoto typu úniku je důležité si uvědomit, že vlastně řešíme dva modely: první pro změnu vlastností materiálu uvnitř jednotky (modeluje se pomocí stavové rovnice plynu) a druhý pro výtokovou funkci závislou na vnitřních a vnějších podmínkách. Energie obsažená

ve formě tlaku se při úniku a expanzi přeměňuje na kinetickou energii a hustota, tlak a teplota se při úniku otvorem mění.

Významné je v tomto případě zabránit vzniku nebezpečné výbušné směsi (bioplyn-vzduch) v okolí zařízení, tedy zajistit nepřekročení dolní meze hořlavosti. Z tohoto důvodu se v blízkosti zařízení umísťují detekční systémy metanu. Rozptyl bioplynu do okolí pak obecně závisí zejména na lokálních atmosférických podmínkách.

Únik bioplynu ze zařízení s okamžitou iniciací (Jet Flame)

V případě, že po úniku bioplynu dojde k okamžité iniciaci, obvykle dochází k hoření v trysce, tzv. Jet Flame. V takovém případě vzniká dlouhý štíhlý směrově orientovaný plamen s velmi výraznou tepelnou radiací do okolí. Tlakové účinky tohoto typu nehody nejsou významné, tepelný tok však může způsobit poranění nebo škody na okolních objektech.

Cílem výpočtu nehody typu Jet Flame je stanovit délku plamene a tepelný tok z něho do okolí. Pro úvahy o následcích se prostor havárie rozděluje na dvě části: na tu, která je zasažena plamenem, a na tu, jež jím zasažena není. V zasažené zóně se předpokládá konstantní teplota (teplota plamene) a stoprocentní mortalita.

Podobně jsou stanovena kritéria také pro stavby a zařízení.

Únik bioplynu ze zařízení s opožděnou iniciací (VCE)

Exploze mraku par nebo plynů (VCE) je velmi závažná nehoda doprovázená výraznými tlakovými účinky vzdušné rázové vlny. Primární podmínkou vzniku VCE u bioplynu je vytvoření oblaku nebezpečné látky schopné výbuchu ve směsi se vzduchem. K tomu dochází především při úniku bioplynu v plynném skupenství v uzavřených prostorech. Po následné inicializaci a za splnění specifických fyzikálních podmínek dojde k přechodu hoření oblaku do detonace. Vzniklá tlaková vlna se šíří do okolí. Cílem modelování nehody typu VCE je určit vzdálenost kolem zařízení, ve které se může při daném úniku vytvořit nebezpečná výbušná směs, a výbuchový přetlak v určitém místě pro případ iniciace.

Pro vyhodnocení účinků tlakové vlny se v odborné literatuře velmi často používá **model TNT**, který vypočítává hmotnost TNT ekvivalentní uniklé hořlavé látce a odhaduje přetlak v závislosti na vzdálenosti z příslušné TNT křivky. Tento model je dobře otestován a je v současnosti nejpoužívanější.

Pro vyhodnocení účinků bývá přijato kritérium, které v prostoru havárie vytváří zónu (s výbuchovým tlakem vyšším než 0,03 MPa), v níž předpokládáme stoprocentní mortalitu, a další prostor uvažujeme bez fatálně zraněných. Podobně jsou stanovena kritéria také pro stavby a zařízení.

Únik kapalných materiálů ze zařízení

Z hlediska úniku kapalných materiálů uvažujeme zejména únik z reaktorů a nádrží pro zbytky po anaerobní fermentaci. Úplné rozlomení nádrže nebo reaktoru je velmi málo pravděpodobné. Více pravděpodobný je vznik lokální trhliny nebo porucha armatury a tím pádem pomalý únik materiálu. V takovém případě je především ohroženo vodní prostředí v blízkosti bioplynové stanice. Závažnost nebezpečí je potom dána složením materiálu, jenž je umístěn v reaktoru či v nádrži. Cílem analýzy je výpočet množství materiálu, který vyteče z nádrže v daném čase, stanovení vzdálenosti od zdroje úniku, do níž se tekutý materiál rozlije, a rovněž i výpočet množství materiálu, který se dostane do vodních toků (rybníky, potoky, řeky atd.), případně do podzemních vod. Fatální následky na zdraví lidí v okolí ani při masivním úniku kapalného materiálu se nepředpokládá.

Hodnocení přijatelnosti rizika

Hodnocení přijatelnosti rizika představuje proces, kdy je výsledné riziko (vzešlé z analýzy rizik) porovnáno s hodnotou přijatelného rizika a mělo by být rozhodnuto o nápravných opatřeních. Problematický aspekt představuje absence všeobecného konsenzu na kritériích pro toto hodnocení: Kritéria přijatelného rizika s ohledem na okolní obyvatelstvo nebo pracovníky jsou totiž stanovena jen v některých státech Evropské unie, kritéria přijatelnosti rizik pro životní prostředí jsou pouze doporučena a kritéria přijatelnosti rizik pro materiální ztráty si stanovuje pouze sám provozovatel zařízení.

Kritéria přijatelného rizika s ohledem na okolní obyvatelstvo nebo pracovníky

Nejčastěji se používá koncept tzv. individuálního nebo společenského rizika. Individuální riziko je riziko pro osobu v určitém místě v blízkosti zdroje rizika (individuální fatalita, individuální riziko zranění, individuální riziko obdržení nebezpečné toxické dávky). Mělo by být doplněno časovým úsekem, ke kterému se míra vztahuje. Tzv. geografické rozdělení

rizika je potom míra rizika pro jednotlivce v různých bodech v okolí jeho zdroje (isokřivka rizika).

Společenské riziko je riziko, kterému je vystavena skupina lidí ovlivněných událostí (postižených následky havárie). Je vyjádřeno jako vztah mezi frekvencí a počtem lidí, kteří budou při realizaci určitého rizika určitým způsobem poškozeni. Zachycujeme jej křivkou F-N, která představuje grafický vztah frekvence události (F) a nežádoucích následků (N), jež s touto frekvencí mohou nastat. Jestliže je tedy tímto následkem například úmrtí, pak křivka F-N ukazuje počet nehod za rok, při nichž dojde k N nebo více úmrtím na jednu nehodu (kumulativní rozdělení). Takový graf poskytuje ukazatel toho, kolik lidí je vystaveno rozličným úrovním rizika. Společenské riziko závisí na rozdělení populace v okolí zdroje rizika.

V Evropské unii se obvykle stanovují dvě hodnoty individuálního rizika – pro zaměstnance a okolní obyvatelstvo.

Kritéria přijatelnosti rizik s ohledem na životní prostředí

Existuje několik přístupů (metod), které mohou být pro zhodnocení přijatelnosti rizika pro životní prostředí použity. Jednou z nejpoužívanějších metod je například Environmental Harm Index (EHI), jež dává do vzájemného poměru velikost možné havárie (a to z hlediska rozsahu, závažnosti a trvání) a velikost referenční havárie. Jednoduchým a vysoce konzervativním přístupem je předpoklad, že maximální možná koncentrace v místě havárie bude naměřena v celém posuzovaném ekosystému.

Kritéria přijatelnosti rizik s ohledem na majetek

Pro vyhodnocení maximální očekávané finanční a materiální ztráty, se kterou je třeba skutečně počítat za nejnepříznivějších provozních podmínek, je možné využít metodu **Dow's Fire and Explosion Index (F&EI)**, která u procesní jednotky vyhodnocuje reálné možnosti požáru a exploze. První verze této metody byla vytvořena v roce 1964 společností Dow a od té doby metoda prošla několika aktualizacemi (poslední je 7. vydání – 1994). V současné době patří mezi nejpoužívanější indexové metody v chemickém průmyslu. Umožňuje předpovědět rozsah poškození zařízení i ztráty přerušením provozu. Cílem studie metodou F&EI je kvantifikovat reálně očekávané škody následkem požáru a exploze, identifikovat

zařízení, která by mohla přispívat ke vzniku a eskalaci nehody, a prezentovat zjištěné riziko managementu.

Klasifikace procesních jednotek do jednotlivých stupňů nebezpečnosti podle velikosti hodnoty FE Indexu je uvedena v následující tabulce.

Tabulka 70: Stupně nebezpečnosti podle F&E INDEXU

Pásma F&E Indexu	Stupeň nebezpečnosti
1–60	nepatrný, malý
61–96	mírný
97–127	střední
128–158	závažný
159 a vyšší	vysoce závažný

Při analýze metodou F&EI se využívá tento postup:

- a) volba procesní jednotky pro studii,
- b) stanovení materiálového faktoru pro uvažovanou procesní jednotku,
- c) výpočet přírážek za obecná a speciální procesní nebezpečí,
- d) stanovení faktoru nebezpečnosti procesní jednotky,
- e) stanovení indexu požáru a výbuchu (F&E Indexu),
- f) stanovení velikosti plochy zasažené účinky požáru/výbuchu,
- g) určení nákladů na obnovu objektů v rámci zasažené plochy,
- h) stanovení faktoru poškození reprezentujícího stupeň poškození,
- i) výpočet hodnoty očekávané ztráty a aktuální hodnoty ztrát,
- j) stanovení ztrát z důvodu přerušení výroby a obchodních ztrát.

Výsledkem analýzy je stanovení zasažené plochy, finanční škody na zařízení a finančních ztrát z přerušení výroby. Podle zkušeností s použitím metody bývají obvykle ztráty z přerušení výroby vyšší než přímé ztráty na zařízení.

Návrh opatření pro snížení rizika

Cílem této části managementu rizik je omezit identifikovaná rizika přijetím opatření pro eliminaci jejich zdrojů (např. nahrazením nebezpečné látky jinou, která nepředstavuje významné riziko), snížením frekvence výskytu nebezpečných událostí (např. zálohováním kritických prvků zařízení), nebo minimalizací rozvoje nebezpečné událostí (např. zřízením havarijní jímky). Cílem provozovatele je přijmout opatření, která by měla maximální účinek a zároveň představovala co nejefektivněji vynaložené finanční prostředky.

Pro stanovení nejvýznamnějších opatření se využívá přístup **ALARA** nebo **ALARP**. Podle těchto přístupů je riziko nutné snižovat až na úroveň, kdy se výdaje potřebné na jeho snížení stanou neúměrnými ve srovnání s mírou rizika, již je za ně dosaženo. K tomuto snižování lze přistoupit:

- z hlediska principu ALARA (As Low As Reasonably Achievable), tj. principu snižování rizika na tak nízké, jak je to rozumně (racionálně) dosažitelné, nebo
- z hlediska principu ALARP (As Low As Reasonable Practicable), tj. principu snižování rizika na tak nízké, jak je to rozumně (racionálně) proveditelné (náklady na další snížení rizika jsou neúměrné k přínosu získanému realizací těchto opatření).

12. PROBLEMATIKA AKUMULACE ENERGIE

Jak uchovat co nejefektivněji elektrickou nebo tepelnou energii je zásadní otázka pro další rozvoj obnovitelných zdrojů energie a v současné době je této problematice věnována značná pozornost. Vlivem nestálosti produkce elektrické či tepelné energie u některých obnovitelných zdrojů energie (jako například sluneční či větrné elektrárny, sluneční kolektory apod.) se výzkumné týmy snaží najít cestu, jak co nejlépe energii akumulovat a uchovat pro pozdější použití. Tato kapitola se bude zabývat obecně metodami, které lze pro tento účel využít.

12.1 Akumulace elektrické energie

Elektrochemické akumulátory

Elektrochemické akumulátory či akumulátorové baterie akumulují energii ve formě chemické energie. Jejich výhodou je dobře zvládnutá technologie výroby, operativní použití, možnost mnohonásobného opětovného nabíjení a relativně nízká cena. Nevýhodou je samovybíjení a citlivost na hluboké vybíjení, při kterém nastávají nevratné změny na elektrodách s následkem snižování kapacity akumulátoru. Rovněž poměr akumulované energie ke hmotnosti akumulátoru činí tento způsob akumulace málo efektivní.

Vybitý akumulátor se nabíjí tak, že reakční produkty se převedou elektrickým proudem opět na původní reaktanty. Během nabíjení nabíjecím proudem z jiného zdroje se dodávaná elektrická energie mění na chemickou energii a během vybíjení se akumulovaná chemická energie opět mění na elektrickou energii dodávanou do elektrického obvodu, do kterého je akumulátor zapojen. Záporná elektroda je katodou během vybíjení a anodou během nabíjení. Při vybíjení zde reaktant oxiduje a volné elektrony předává záporné elektrodě. Kladná elektroda je anodou během vybíjení a katodou během nabíjení. Při vybíjení je zde redukován reaktant a volné elektrony reaktant přijímá z kladné elektrody.

Elektrické napětí elektrochemických článků se pohybuje podle typu akumulátorů v hodnotách 1,1 až 2 V. Pro technické účely se proto běžně využívají akumulátory sestavené sériově do baterií. Většina akumulátorů je schopna opětovného nabití ve stovkách až tisících cyklů..

Na trhu existuje celá řada elektrických akumulátorů, jako příklad lze uvést:

Pb akumulátory

Olověné akumulátory patří spolu s dále uvedenými nikl-kadmiovými mezi nejstarší, neznámější a nejvíce rozšířené akumulátory. Ačkoliv je z některých aplikací pomalu začínají vytlačovat Li-ion akumulátory, existují oblasti, ve kterých jsou olověné a alkalické akumulátory nenahraditelné. Oproti Li-ion akumulátorům vynikají zejména odolností vůči nízkým teplotám, bezpečností a cenou. Nevýhodou je pak ekologická zátěž v podobě Pb a Cd. Elektrody olověných baterií tvoří Pb a PbO, které při vybíjení reagují s elektrolytem (kys. sírová) za vzniku PbSO₄ na obou elektrodách. Svorkové napětí jednoho olověného článku jsou 2 V. Své pevné postavení mají tyto baterie v automobilech a při krátkodobém zálohování.

NiCd akumulátory

Kladná elektroda alkalického akumulátoru v nabitém stavu je tvořena oxo-hydroxidem nikelnatým NiO(OH), který při vybíjení přechází na hydroxid nikelnatý. Záporná kadmiová elektroda při vybíjení reaguje s kyslíkem za vzniku CdO. Elektrolytem je rozpuštěný hydroxid draselný ve vodě. Napětí jednoho článku je 1,2 V. NiCd baterie lze použít pro krátkodobou zálohu a jejich příbuzný typ NiMH v přenosných zařízeních.

Li-ion akumulátory

Katoda Li-ion akumulátorů tvoří oxid kovu (LiCoO₂), anoda je z uhlíku s vrstevnatou strukturou. Elektrolyt tvoří lithná sůl (LiPF₆) rozpuštěná v organickém karbonátu. Při nabíjení Li ionty interkalují do vrstevnaté struktury uhlíkové elektrody. Li-ion akumulátory mají velkou hustotu energie i účinnost se jmenovitým napětím 3,6 V, nedostatkem je vysoká cena a škodlivost hlubšího vybíjení projevující se snižováním životnosti baterie. Díky malé velikosti a hmotnosti jsou Li-ion akumulátory vhodné pro použití v přenosných zařízeních a pro krátkodobé zálohování.

Průtokové baterie

Průtokové baterie se v podstatě skládají ze dvou rezervoárů naplněných elektrolytem proudícím elektrochemickým článkem. Hustota energie těchto baterií je dána množstvím elektrolytu v rezervoárech, zatímco hustota výkonu je ovlivněna chemickými reakcemi probíhajícími na elektrodách. Účinnost těchto baterií je od 75 % do 85 %, napětí na článku závisí na použitém elektrolytu a pohybuje se v rozmezí od 1,4 V do 1,8 V. Relativně nový typ

CeZn (cer-zinek) dosahuje napětí 2 V. Svoji vysokou kapacitou jsou průtokové baterie vhodné na dlouhodobé zálohování.

Tabulka 71: Výhody a nevýhody jednotlivých typů elektrických akumulátorů

Akumulátor	Výhody	Nevýhody
Pb	cena, hustota energie i výkonu	ekologie, (účinnost)
Ni-Cd	hustota energie i výkonu, účinnost	ekologie
Na-S	účinnost	vysoká provozní teplota
Li-ion	velká hustota energie i výkonu, účinnost	cena, bezpečnost
Průtoková baterie	velká kapacita, nízké náklady	nízká hustota energie

Akumulace energie v superkapacitorech

Akumulace energie v superkapacitorech zažívá rozvoj teprve v posledních několika letech. Energie je zde akumulována do elektrického pole nabitého kondenzátoru. Využití superkapacitorů je nyní běžné především v hybridních automobilech a elektromobilech, kde jsou určeny k rychlé akumulaci energie při rekuperaci během brzdění a k rychlému dodání energie pro akceleraci. Díky dobré perspektivě je vývoji superkapacitorů věnována značná pozornost i finanční prostředky pro výzkum a vývoj. Lze proto očekávat další rozvoj tohoto způsobu akumulace energie.

Základem superkapacitorů je speciální materiál elektrod s velkou plošnou hustotou (práškový uhlík nanesený na hliníkovou fólii o ploše v poměru k hmotnosti asi $2\,000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), čímž se zajistí kapacita v řádu tisíců faradů. Elektrody superkapacitoru jsou odděleny polypropylenovou fólií a prostor je vyplněn tekutým elektrolytem. Při použití současných elektrolytů je napětí jednoho článku zhruba 2,5 V. Pro akumulaci energie pod vyšším napětím lze články řadit sériově. Superkapacitory se vyznačují malým sériovým odporem, jsou tedy vhodné pro rychlé dodávky i odběr energie. Špičkové výkony při uvolnění energie ze superkapacitoru v poměru k jeho hmotnosti jsou v řádech kilowattů na kilogram ($\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$). V současné době je na trhu několik typů superkapacitorů s kapacitami od 2 do 3 000 F s napětím na článek 2,7 V.

Výhodou superkapacitorů je poměrně vysoká účinnost akumulace (až 95 %). Nevýhodou je závislost napětí na uloženém náboji, což lze minimalizovat použitím napěťových měničů. Rovněž cena je zatím poměrně vysoká, ale s objemem zavedení v průmyslu a s nárůstem sériovosti výroby lze předpokládat její pokles.

Superkapacitory se jeví vhodné pro použití v oblasti fotovoltaiky, především jako vyrovnávací akumulátory elektrické energie pro menší systémy spojené se sítí, kde mohou kompenzovat krátkodobé výkyvy výkonu. Jejich použití se rovněž předpokládá v ostrovních fotovoltaických systémech, kde by mohly časem konkurovat klasickým elektrochemickým akumulátorům.

Akumulace energie v přečerpávacích elektrárnách

Další možností akumulace energie je princip přečerpávacích elektráren. Je-li jedna nádrž umístěna výše než druhá a jsou-li oba rezervoáry propojeny potrubím s reverzní turbínou, je možné v době přebytku energie čerpat vodu do horní nádrže. Voda tak zvyšuje svou potenciální energii. V době nedostatku energie může voda naopak tuto energii předávat turbíně a s ní spojenému elektrickému generátoru. Lze tak vyrovnávat nerovnoměrný odběr energie z rozvodné sítě ve špičkách a mimo ně. Vodní elektrárna může najet na plný výkon během krátké doby – přibližně 100 s. Naše velké přečerpávací elektrárny byly konstruovány hlavně pro akumulaci přebytku elektrického výkonu z jaderných elektráren v mimošpičkové době, bylo by však možné je využít i k akumulaci energie z fotovoltaických a větrných elektráren. Rozměry nádrží, turbíny i generátoru je třeba dimenzovat podle plánovaného využívání. V ČR jsou tři velké přečerpávací elektrárny ČEZ a stavba dalších je plánována. Největší z nich je přečerpávací vodní elektrárna Dlouhé Stráně, její důležité parametry jsou pro zajímavost uvedeny v tabulce 72.

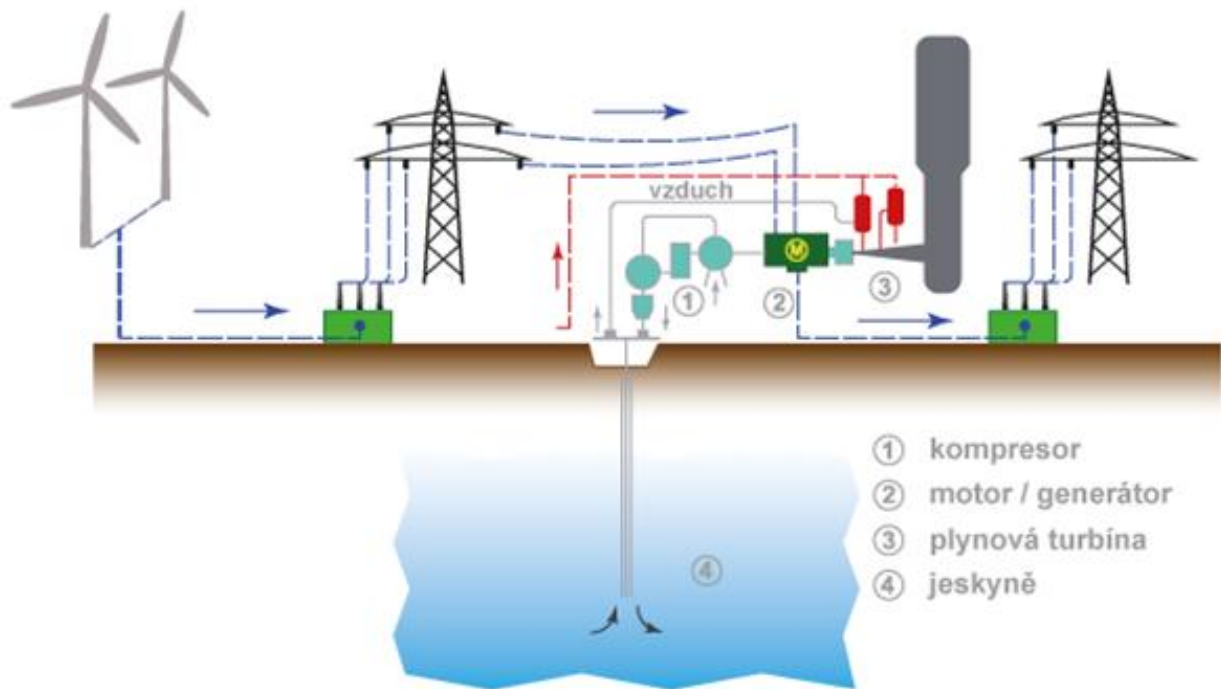
Tabulka 72: Vybrané parametry přečerpávací elektrárny Dlouhé stráně

Horní nádrž		
Objem	m ³	2,6·10 ⁶
Nadmořská výška	m	1350
Hloubka	hod ⁻¹	28 (plní se na 26)
Doba vyprázdnění při plném výkonu	hod ⁻¹	6,5
Doba naplnění při plném výkonu	hod ⁻¹	8,5
Dolní nádrž		
Nadmořská výška	m	800
Průměrný průtok říčky	m ³ ·s ⁻¹	0,5
Minimální výtok z přehrady	m ³ ·s ⁻¹	0,2
Elektrárna		
Spád	m	550
Účinnost	%	75
Turbíny	-	2x Francissova turbína
Výkon soustrojí	MW	2x 325
Hmotnost vody v náhonu	t	15000
Průměr rotoru	mm	4540
Hmotnost rotoru	t	400
Hmotnost kulového ventilu	t	100
Hltnost	m ³ ·s ⁻¹	2x 68,5
Otáčky	min ⁻¹	428,6
Rok zahájení stavby	-	1978
Rok ukončení stavby	-	1996

CAES systémy

Jedná se o zkratku z anglického Compressed Air Energy Storage, tedy skladování energie stlačením vzduchu. Princip je podobný jako u přečerpávací elektrárny, která je uvedena výše. V době přebytku elektrické energie jsou spuštěny turbokompresory, které vtlačí vzduch do geologického podloží. Hodnota tlaku vtlačěného vzduchu činí kolem 6 MPa. Naopak v době nedostatku energie je poté vzduch z geologického podloží uvolněn a pohání turbínu s alternátorem. Schématicky je proces zaznačen na obrázku 57. CAES systém může být řešení

pro ukládání elektrické energie z obnovitelných zdrojů energie, jejichž výroba v průběhu dne kolísá – jedná se tedy především o větrné nebo solární elektrárny.



Obrázek 57: Schématické znázornění systému CAES

Vhodnými geologickými podloží pro tento systém jsou:

Solné kaverny

Solné kaverny patří z hlediska nákladů k nejlevnějším variantám ukládání stlačeného vzduchu. Díky elasticko-plastickým vlastnostem solných hornin po vyhloubení kaverny je riziko úniku stlačeného vzduchu nízké. Pro vytvoření kaverny v solné hornině je však zapotřebí zdroj horké vody. Kaverny bývají vysoké a úzké s malou stropní klenbou. Na obrázku 58 jsou uvedeny lokality v Evropě, kde se nachází solné horniny a kde je také velký potenciál pro rozvoj větrných elektráren. Červené kruhy značí oblasti, kde dochází k intenzivnímu výzkumu pro rozvoj CAES systému.



Obrázek 58: Potenciální oblasti pro rozvoj CAES systému v Evropě

Skalnaté podloží

Stlačený vzduch je v tomto případě vtlačěn do kaverny vytvořené ve skalním masivu. Náklady na ražbu jsou však velmi vysoké, a proto nelze předpokládat masivní rozšíření tohoto typu zásobníku. V okrajovém měřítku se používá i jako zásobníky pro zemní plyn. Zástupcem tohoto typu zásobníku je v České republice například zásobník Háje u Příbrami, který je zbudován v krystalinických strukturách.

Porézní podloží

Porézní struktura je také velmi vhodná pro uskladňování stlačeného plynu a hojně se také využívá pro uskladnění zemního plynu. Většinou se jedná o různá vytěžená ložiska ropy nebo zemního plynu. Podloží se skládá z propustných hornin, která mají vysokou pórovitost a nachází se zde množství trhlin. Stlačený vzduch, potažmo zemní plyn, se skladuje právě v těchto pórech a trhlinách. Dalším typem, i když méně častým, může být uskladnění ve zvodnělé vrstvě (aquiferu). Jedná se o horninu, jenž plní roli přirozených vodních rezervoárů, v případě, že se voda z tohoto prostředí uměle vytlačí do nižších vrstev horniny, může poté tato hornina sloužit jako zásobník stlačeného vzduchu nebo zemního plynu.

Vodíkové hospodářství pro akumulaci energie

Vodík se jako zdroj energie používá už asi 200 let a je hlavní složkou syntetických plynů vyráběných zplynováním fosilních paliv i biomasy. Nyní představuje využívání vodíku přibližně 1 % všech zdrojů energie, ale zatím většinou jde o vodík získaný z fosilních paliv. Myšlenka vodíkových energetických systémů (tzv. vodíkové hospodářství) se zkoumá od 60. let 20. století. Nejprve šlo o využití mimošpičkového výkonu zejména z jaderných elektráren, podobně jako je tomu u přečerpávacích elektráren. Teprve v poslední době přibyla i možnost využití přebytečného výkonu solárních fotovoltaických systémů a větrných elektráren. U obnovitelných zdrojů energie je akumulace energie do výroby vodíku zvláště perspektivní, neboť tak by nerovnoměrnost jimi dodávaného výkonu nečinila problémy v rozvodné síti.

Samotné vodíkové hospodářství se skládá z několika částí:

- Výroba vodíku
- Skladování vodíku
- Energetické využití vodíku

Výroba vodíku

Mezi nejstarší způsoby výroby vodíku patří výroba vodíku pomocí elektrolýzy. Elektrolýza je proces, při kterém dochází k elektrochemickému rozkladu vody vložením stejnosměrného napětí na elektrody elektrolyzéro. Průchodem elektrického proudu elektrolytem dochází k pohybu kladných iontů k záporné elektrodě a záporných iontů ke kladné elektrodě. Na katodě poté dochází k vývoji vodíku, na anodě kyslíku. Proces elektrolýzy může probíhat za normálních teplot.

Mezi další způsoby patří například parní reforming, parciální oxidace nebo zplyňování. Tyto zmíněné principy výroby vodíku se liší podle charakteru vstupní suroviny. Pokud technologie vychází ze zemního plynu a lehkých ropných frakcí hovoříme o tzv. parním reformování, pokud je surovinou těžký topný olej o parciální oxidaci. Termochemické zpracování uhlí je označováno jako zplyňování.

Skladování vodíku

Vodík je možné skladovat buď jako plyn nebo jako kapalinu. V současné době je nejběžnější formou skladování stlačeného vodíku v tlakových lahvích. Ty jsou široce dostupné v průmyslu technických plynů. Bohužel měrná hustota energie tohoto skladovacího média je

nízká. Je zřejmé, že při použitím vyšším tlaku vzrůstají náklady a zvyšují se požadavky na bezpečnost.

Další variantou je skladování vodíku v metalhydridových materiálech (a nejnověji v nanouhlíkatých materiálech), kdy se vodík interkalací zabudovává do struktury základního materiálu. Výhodou těchto variant je vyšší objemová hustota skladovaného vodíku při nižších provozních tlacích. Nevýhodou jsou vyšší celková váha slitin pro skladování, omezená kapacita materiálů, obtíže při zpětném uvolňování vodíku, tepelný proces a celkové vysoké náklady na tento systém.

Energetické využití vodíku

Vodík je principiálně možno využít dvěma způsoby. Chemickou energii, která je v něm uchována, je možno uvolnit buď jeho spálením ve spalovacím motoru, případně turbíně, nebo využít jeho výjimečných vlastností a přeměnit jej přímo na elektrickou energii v palivových článcích. Ačkoli první z možností je v dnešní době poměrně dobře zvládnutá, druhá nabízí, i přes nutnost překonat některé vývojové překážky, zvýšení účinnosti využití energie až o desítky procent.

Akumulace energie v mechanických akumulátorech

Setrvačníky ukládají energii do kinetické energie do otáčející se hmoty rotoru. Podle počtu otáček za minutu se rozlišují vysokootáčkové a nízkootáčkové setrvačníky. V případě válcového rotoru je moment setrvačnosti dán hmotností a poloměrem, zatímco úhlová rychlost je limitována jeho pevností. Materiály s nízkou hustotou umožňují vyšší rychlosti, a tudíž mohou uložit více energie na jednotku hmotnosti i jednotku objemu. Vysokootáčkové setrvačníky mají rotory vyrobeny z plastů vyztužených vlákny a vydrží rychlosti více než 100 000 otáček za minutu. Nízkootáčkové setrvačníky mají rotory z oceli s rychlostí 10 000 otáček za minutu. Setrvačníky se vyznačují vysokým výkonem, nízkou energií a velmi krátkou náběhovou prodlevou v řádech jednotek milisekund. Výkon setrvačníku je obecně spíše limitován výkonovou elektronikou. Největší komerčně používaný setrvačník poskytuje kolem 1,6 MW po dobu 10 sekund.

12.2 Akumulace tepelné energie

Akumulace citelného tepla

Ohřev pracovní látky je nejjednodušší způsob akumulace tepla. Využívá měrné teplo pracovní látky. Protože princip je snadno pochopitelný, byl tento způsob akumulace historicky první, který byl využíván. Vhodná pracovní látka má mít velkou tepelnou kapacitu a nízkou cenu. Těmto požadavkům nejlépe odpovídá voda. Známy je elektrický zásobníkový ohříváč teplé vody (bojler) nebo zásobník solárního kolektoru. Voda má ze všech látek největší měrnou tepelnou kapacitu $4,2 \text{ kJ}\cdot\text{kg}\cdot\text{K}^{-1}$.

V menší míře se používá kamenivo nebo jiná pevná látka. Jejich výhodou je především vyšší rozsah provozních teplot a jednodušší konstrukce akumulátoru, mají však výrazně nižší tepelnou kapacitu, pouze $0,8$ až $1,0 \text{ kJ}\cdot\text{kg}\cdot\text{K}^{-1}$. Na rozdíl od zásobníků s vodou systém nemůže být poškozen mrazem. Klasické pece na pečení chleba, akumulční kamna nebo kachlová kamna využívají akumulaci tepla v pevných látkách.

Výhody akumulace citelného tepla jsou obvykle - nízká cena pracovní látky a nízké nároky na know-how. Hlavní nevýhodou je značný objem akumulátoru a skutečnost, že využitelná teplota v průběhu vybíjení klesá.

Akumulace latentního tepla

Akumulace latentního tepla využívá entalpii fázové změny pracovní látky. V čistých chemických látkách jsou možné tři druhy fázových změn: tání/tuhnutí, výpar/kondenzace a sublimace/desublimace. Ke skladování velkého množství páry by bylo potřeba objemné zařízení odolávající velkým tlakům. Z toho důvodu je využitelný pouze fázový přechod mezi tuhou látkou a kapalinou.

Výhodou oproti akumulaci citelného tepla je konstantní teplota a často i menší objem. Pracovní teplotu akumulátoru lze určit vhodnou volbou pracovní látky. Jistou nevýhodou je vyšší cena pracovní látky ve srovnání s akumulací citelného tepla. V praxi se ukazuje, že chemicky čisté látky se snadno znečistí, což ovlivní teplotu fázové změny, obvykle dojde k rozšíření rozsahu teplot.

Používají se látky, které tají při požadované teplotě. Kromě chemicky čistých látek (např. síran sodný $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$, jehož entalpie tání je 243 kJ/kg při teplotě kolem 30°C) se používají i směsi (například parafin), u nichž lze v závislosti na složení dosáhnout

požadované teploty fázové změny. Chemicky čisté látky tají při konstantní teplotě. Naproti tomu směsi tají v širším rozsahu teplot.

Absorpce vzdušné vlhkosti

Vzduch v obytných stavbách obsahuje při 20°C a 50% relativní vlhkosti asi 8,6 g·m⁻³ vodní páry. Výparná entalpie vody při pokojové teplotě je přibližně 2500 kJ·kg⁻¹. Absorpcí veškeré vlhkosti z odvětrávaného vzduchu lze získat energii 21,6 kJ·m⁻³ vzduchu, neboli ohřát stejné množství vzduchu o 18,5 K. Obvykle nelze vzduch zcela vysušit, zisk energie je potom nižší.

Sorpce vodní páry v hygrokopických látkách

Rovnovážná vlhkost hygrokopických materiálů kolísá v závislosti na relativní vlhkosti okolního vzduchu. Při vzrůstu vlhkosti vzduchu dochází k sorpci vlhkosti v materiálu, při poklesu vlhkosti vzduchu dochází k desorpci vlhkosti z materiálu. Voda přitom přechází z plynného skupenství do vázaného stavu i při vyšší teplotě než je teplota rosného bodu. Pojem sorpce se používá k souhrnnému označení absorpce, adsorpce a chemisorpce, z hlediska tepelné techniky nemá rozlišování význam. K akumulaci se využívá bilance tepla při sorpci/desorpci vlhkosti v pracovní látce. Rozdíl oproti jiným způsobům akumulace tepla je v tom, že sorpce nezávisí přímo na teplotě, ale na relativní vlhkosti okolního vzduchu. Může tedy probíhat při konstantní teplotě, to se využívá při vybíjení akumulátoru. Při nabíjení se snižuje relativní vlhkost vzduchu na potřebnou hodnotu jeho ohřevem na vyšší teplotu.

Výhodou sorpce vodní páry je, že teplota pracovní látky v průběhu skladování může být na rozdíl od předchozích dvou způsobů akumulace libovolná. S výjimkou vychladnutí náplně jsou ztráty tepla v této fázi nulové. Nevýhodou je vyšší nabíjecí teplota než u předchozího typu, v některých případech i velmi nízká teplota při vybíjení. Během fáze skladování je třeba zabránit přístupu vlhkosti k pracovní látce.

Představy o hygrokopicky vázané vodě se různí, podle některých autorů je kapalná, podle jiných může mít charakter tuhé fáze, podle toho se potom mění odhad energie uvolněné při sorpci vlhkosti. Minimální odhad je roven výparné entalpii vody. Představitelem látek z této skupiny je kromě známého silikagelu i jíl, který je hlavní součástí jílovitých zemin a nepálených cihel. Hygrokopické jsou však všechny stavební materiály s výjimkou skla, polévané keramiky, hutných plastů a kovů.

LITERÁRNÍ ZDROJE:

Odborné a vědecké časopisy, knihy:

Adamcová D., (2011). Výzkum možností využití vybraných druhů komunálních odpadů se zaměřením na odpadní pneumatiky. Disertační práce. Mendelova univerzita, Brno.

Ahn, J. H., Forster, C. F. (2002). A comparison of mesophilic and thermophilic anaerobic upflow filters treating paper-pulp-liquors. *Process Biochem.*, 38, 256-261, ISSN: 1359-5113.

Allen, M. R., Braithwaite, A. & Hills, C. C. (1997). Trace organic compounds in landfill gas at seven U.K. waste disposal sites. *Environ. Sci. Technol.* 31. 1054-1061, ISSN: 0013-936X.

Amon, T., Kryvoruchko, V., Hopfner-Sixt, K., Amon, B., Ramusch, M., Milovanovic, D., Bodiroza, V., Sapik, R., Zima, J., Machmuller, A., Zollitsch, W., Knaus, W., Friedel, J., Hrbek, R., Potsch, E., Gruber, L., Steinwidder, A., Pfundtner, E., Wagenristl, H. (2006). Optimierung der Methanerzeugung aus Energiepflanzen mit dem Methanenergiewertsystem. Project Final report. Within Programlinie. Energiesysteme der Zukunft of the Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie.

Andert D., Sladký V., Abrham Z, (2006). Energetické využití pevné biomasy. VÚZT Praha, 2006. 59 s. ISBN 80-86884-19-8

Antoniou N., Zabaniotou A., (2013). Features of an efficient and environmentally attractive used tyres pyrolysis with energy and material recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 20, 539–558.

Armbruster W. J., Coyle W. T., (2006). Pacific food system outlook 2006-2007: the future role of biofuels. Singapore: Pacific Economic Cooperation Council; 1–8.

Ates F., Miskolczi N., Borsodi N., (2013). Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part I: Product yields, gas and pyrolysis oil properties. *Bioresource Technology* 133, 443–454.

Bajus M. (2008). Biofuels second generation. *Petroleum&Coal* 50 (3), 27-48. ISSN 1337-7027.

Bičáková O., Kříž V., Náhunková J., (2011) Kontinuální pyrolýza uhlíkatých materiálů s modelovým zplyněním tuhého produktu. *Paliva* 3, 59 – 63.

Bridgeman T. G., Jones J. M., Shield I., Williams P. T., (2008). Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. *Fuel* 87. 844–856.

Bridgwater A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy* 38, 68-94.

Bryant, M. P. (1979). Microbial methane production-theoretical aspects. *Journal of Animal Science*, 48, 193-201, ISSN: 0021-8812.

Callander I. J., Barford JP. (1983). Precipitation, chelation, and the availability of metals as nutrients in anaerobic digestion.I. Methodology. *Biotechnology and Bioengineering*, 25, 1947-57, ISSN: 0006-3592.

Campanari, S., Boncompagni, Macchi, E. (2004). Microturbines and trigeneration: Optimization strategies and multiple engine configuration effects. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 126 (1), 92-101, ISSN: 0742-4795.

Carrier M., Hugo T., Gorgens J., Knoetze H., (2011). Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Analytical and applied Pyrolysis*, 90, 12-26.

Černý V., (1983). *Parní kotle*. Praha – SNTL Praha, 864 s.

Chaban, B., Ng, S.Y.S., Jarell, K.F. (2006). Archaeal habitats – from the extreme to the ordinary. *Canadian Journal of Microbiology*. 52,73-116, ISSN: 0008-4166.

Chamrádová K., Rusín, K., Obroučka J., (2011). Modelová anaerobní kofermentace hovězí kejdy s vybranými druhy potravinářských odpadů. *Odpadové fórum*, 2011. 13. - 15. April 2011, Kouty nad Desnou.

Chen Y., He R., (2011). Fragmentation and diffusion model for coal pyrolysis. *Journal of analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 90, 72-79.

Chen, W., Horan, N. J. (1998). The treatment of high strength pulp and paper mill effluent for wastewater re-use-(II) biological sulphate removal from effluent with low COD/sulphate ratio. *Environ. Technol.*, 19, 163-171, ISSN: 22525211.

Chen, Z., Cheng, J. J., Creamer, K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process. A review. *Bioresource Technology* 99, 4044–4064, ISSN: 0960-8524

Collins, G., McHugh, S., Connaughton, S., Enrich A.M., Kearney, A., Mahony, T., Madden, P., O'Flaherty, V. (2006). New low temperature applications of anaerobic wastewater treatment. *Journal of Environmental Science and Health Part A - Toxic and Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 41, 881-895, ISSN: 1093-4529.

Cowley L., Johnson A. (1992). *Oil and Gas Fires, Characteristics and Impacts*. H.M. Stationery Office, London.

CPR 12E, Methods for determining and processing probabilities. Committee for the Prevention of Disasters, (1997).

Cummer K. R., Brown R. C., (2012): Biomass Bioenergy 23, 113. In Pohořelý, M., Jeremiáš, M., Kameníková, P., Skoblia, S., Svoboda, K., Punčochář, M. *Zplyňování biomasy*. *Chem. Listy* 106, 264-274 (2012).

Cunliffe, A. M., Williams P. T., (1998). Properties of chars and activated carbons derived from the pyrolysis of used tyres. *Environmental Technology* 19, 1177–1190.

da Silva M. L. B., Mezzari M. P., Ibelli A. M. G., Gregory K. B., (2014). Sulfide removal from livestock biogas by *Azospirillum*-like anaerobic phototrophic bacteria consortium. *International Biodeterioration & Biodegradation* 86, 248-251.

de la Rue du Can S., Price L., (2008). Sectoral trends in global energy use and greenhouse gas emissions. *Energy Policy*; 36: 1386–1403.

de Marco-Rodriguez I., Laresgoiti M. F., Cabrero M. A., Torres A., Chomon M. J., Caballero B., (2001). Pyrolysis of scrap tyres. *Fuel Processing Technology* 72, 9–22.

de Vries B. J. M., van Vuuren D. P., Hoogwijk M. M., (2007). Renewable energy sources: their global potential for the first-half of the 21st century at a global level: an integrated approach. *Energy. Policy*; 35, 2590–2610.

Demirbas A., (2008). Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Convers Manage*, 49: 125–130.

Demirbas A., (2011). Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy* 88, 17–28.

Devi L., Ptasinski K., Frans J.: Biomass Bioenergy 24, 125 (2003). In Pohořelý, M., Jeremiáš, M., Kameníková, P., Skoblia, S., Svoboda, K., Punčochář, M. Zplyňování biomasy. *Chem. Listy* 106, 264-274 (2012).

Dierickx D., Basu B., Vleugels J., Van der Biest O. (2000): Statistical extreme value modeling of particle size distributions, *Mater Charact* 45, 61 – 70.

Diviš J. (2004). Bioethanolový program v České republice. In. Biopaliva, methylestery a směsná paliva. VÚZT Praha, 2004, s. 9 – 16.

Doucek A., Tenkrát D., Dlouhý P., (2011). Vodíkové hospodářství a možnosti využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů energie. *Paliva* 3, 1 – 7.

Dow's Fire & Explosion Index – Hazard Classification Guide, 7th Edition, American Institute of Chemical Engineers, (2005).

Eklund, B., Anderson, E. P., Walker, B. L., Burrows, D. B. (1998). Characterization of landfill gas composition at the fresh kills municipal solid-waste landfill. *Environ. Sci. Technol.* 32. 2233-2237, ISSN: 0013-936X.

Espinosa, A., Rosas, L., Ilangovan, K., Noyola, A. (1995). Effect of trace metals on the anaerobic degradation of volatile fatty acids in molasses stillage. *Environmental Technology*, 32, 121-129, ISSN: 22525211.

Fangueiro D., Lopes C., Surgy S., Vasconcelos E., (2012). Effect of the pig slurry separation techniques on the characteristics and potential availability of N to plants in the resulting liquid and solid fractions. *Biosystems engineering* 113, 187–194.

Feijoo, G., Soto, M., Mendez, R., Lema, J.M. (1995). Sodium inhibition in the anaerobic digestion process. antagonism and adaptation phenomena. *Enzyme Microb. Technol.*, 17, 180-188, ISSN: 0141-0229.

Fulton L., Howes T., Hardy J, (2004). Biofuels for transport: an international perspective. Paris: International Energy Agency (IEA).

Garcia-Perez M., Lewis T., Kruger C. E., (2011). Methods for Producing Biochar and Advanced Biofuels in Washington State Part 1: Literature Review of Pyrolysis Reactors. Department of Ecology, State of Washington. 137.

Gelegenis J., Georgakakis D., Angelidakic I., Mavris V. (2007). Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure. *Renewable Energy* 32, 2147–2160.

Gerardi, M.H. (2003). *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 177 s., ISBN: 9780471206934.

Gil J., Aznar M. P., Caballero M. A., Francés E., Corella J.: *Energy Fuels* 11, 1109 (1997). In Pohořelý, M., Jeremiáš, M., Kameníková, P., Skoblia, S., Svoboda, K., Punčochář, M. *Zplyňování biomasy*. *Chem. Listy* 106, 264-274 (2012).

Gollakota, K.G., Meher, K.K. (1988). Effect of particle size, temperature, loading rate and stirring on biogas production from castor cake (oil expelled), *Biological Wastes*, Volume 24, Issue 4, 1988, Pages 243-249, ISSN 0269-7483.

Gómez, X., Cuetos, M. J., García, A. I., Morán, A. (2007). An evaluation of stability by thermogravimetric analysis of digestate obtained from different biowastes. *Journal of Hazardous Materials*, 149(1), 97-105, ISSN: 0304-3894.

Hamed, M. E. M., Wilko, K. P. van L., Grietje, Z. (2003). A Model of Solar Energy Utilisation in the Anaerobic Digestion of Cattle Manure. *Biosystems Engineering*, 84 (2), 231-238, ISSN: 1537-5110.

Hobson, P. N., Bousfield, S., Summers, R. (1981). *Methane Production from Agricultural and Domestic Wastes*. Springer Netherlands, 270 s., ISBN. 978-94-009-8104-1.

Hobson, P. N., Bousfield, S., Summers, R. (1981). *Methane Production from Agricultural and Domestic Wastes*. Springer Netherlands, 270 s., ISBN: 978-94-009-8104-1.

Hollnagel E., (1993). *Human Reliability Analysis: Context and Control*. Academic Press. 1993.

Honusa S., Juchelkova D., Campen A., Wiltowski T., (2014) Gaseous components from pyrolysis-Characteristics, production and potential for energy utilization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 106, 1–8.

Horáček P. (2008). *Fyzikální a mechanické vlastnosti dřeva I.* 2. vyd. Brno : MZLU v Brně, 124 s. ISBN 80-7157-347-7.

Hwang I. H., Matsuto T., Tanaka N., Sasaki Y., Tanaami K., (2007). Characterization of char derived from various types of solid wastes from the standpoint of fuel recovery and pretreatment before landfilling. *Waste Management* 27, 1155–1166.

Inaka, H., Sumi, S., Nishizaki, K., Tabata, T., Kataoka, A., Shinkai, H. (2002). The development of effective heat and power use technology for residential in a PEFC co-generation system. *Journal of Power Sources*, 106 (1-2), 60-67, ISSN: 0378-7753.

Ivanov, V. N., Stabnikova, E. V., Stabnikov, E. V., Kim, I. S., Zubair, A. (2002). Effects of iron compounds on the treatment of fat-containing wastewaters. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 38, 255-228, ISSN: 0003-6838.

Jablonický J, et al., (2012). *Hodnotenie vlastností biopalív a biomazív.* Nitra: SPU, 144s. ISBN 978-80-552-0766-7.

Janásek P., (2003). *Ohniště s řízeným spalováním pro experimentální stanovení energetických parametrů biomasy.* *Energie z biomasy – seminář 2003.* Brno. 27–29.

Jandačka J., Malcho M. *Biomasa ako zdroj energie.* Žilina: GEORG-Juraj Štefuň, 2007, 82 s. ISBN 978-80-969161-4-6.

Jandačka J., Malcho M. *Biomasa ako zdroj energie.* Žilina: GEORG-Juraj Štefuň, 2007, 82 s. ISBN 978-80-969161-4-6.

Jeremiáš M., Pohořelý M., Kameníková P., Skoblja S., Svoboda K., Punčochář M., (2010). 18th European Biomass Conference and Exhibition Lyon, 3–7. may 2010, CD sborník (bez editora), 664. In Pohořelý, M., Jeremiáš, M., Kameníková, P., Skoblja, S., Svoboda, K., Punčochář, M. *Zplyňování biomasy.* *Chem. Listy* 106, 264-274 (2012).

Jílková L., Ciahotný K., Černý R., (2012). *Technologie pro pyrolýzu paliv a odpadů.* *Paliva* 4, 3, 74 – 80.

Kára J., Stražil Z., Hutla P., Ust'ak S., (2005). Energetické rostliny – technologie pro pěstování a využití. VÚZT Praha.

Kayacan I., Dogan Ö. M., (2008). Pyrolysis of Low and High Density Polyethylene. Part II: Analysis of Liquid Products Using FTIR and NMR Spectroscopy. Energy Sources, Part A, 30:392–400, ISSN: 1556-7036.

Kida, K., Ikbal, Sonoda, Y., Kawase, M., Nomura, T. (1991). Influence of mineral nutrients on high performance during anaerobic treatment of wastewater from a beer brewery. Journal of Fermentation and Bioengineering, 72, 54-57, ISSN: 0922-338X.

Kida, K., Sonoda, Y. (1993). Influence of mineral nutrients on high performance during anaerobic treatment of distillery wastewater from Barley-Shochu making. J Ferment Bioeng, 75, 235-237, ISSN: 0922-338X.

Kim, M., Ahn, J.-H., Speece, R. E. (2002). Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic Water Research, 36, 4369–4385, ISSN: 0043-1354.

Kirchmann, H., Bernal, M. P. (1997). Organic waste treatment and C stabilization efficiency. Soil Biology and Biochemistry, 29(11/12), 1747-1753, ISSN: 0038-0717.

Kleňhová, M., (2008). Chemické složení spalovaných komunálních odpadů. Odpadové fórum 4, 11-13.

Koppejan J., Sokhansanj S., Melin S., Madrali S., (2012). Status overview of torrefaction technologies. IEA Bioenergy Task 32 – final report.

Kudrna, Václav. Zušlechtění krmiv, podmínky jejich bezpečnosti a produkční účinnosti. Výzkumný ústav živočišné výroby. Praha, 2004. 56 s.

Kuo-Chao L., Keng-Tung W., Chien-Song C., Wei-The T., (2009): A New Study on Combustion Behavior of Pine Sawdust Characterized by the Weibull distribution. Chinese Journal of Chemical Engineering, 17, 860-868.

Kymäläinen M., Lähde K., Arnold M., Kurolac J. M., Romantschuk M., Kautola H., (2012). Biogasification of biowaste and sewage sludge e Measurement of biogas quality. Journal of Environmental Management 95, 122–127.

Laird D. A., (2010). Pyrolysis and Biochar-Opportunities for Distributed Production and Soil Quality Enhancement. Sustainable Alternative Fuel Feedstock Opportunities, Challenges and Roadmaps for Six U.S. Regions, Soil and Water Conservation Society, Atlanta.

Laresgoiti M. F., de Marco I., Torres A., Caballero B., Cabrero M. A., Chomon M. J., (2000) Chromatographic analysis of the gases obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 55, 43–54.

Lee Y., Park J., Ryua C., Gang K. S., Yang W., Park Y. W., Jung J., Hyun S., (2013). Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 °C. *Bioresource Technology* 148, 196–201.

Lehto J., Oasmaa A., Solantaustaa Y., Kytö M., Chiaramonti D., (2014). Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. *Applied Energy* 116, 178–190.

Lettinga G. (2005). The anaerobic treatment approach towards a more sustainable and robust environmental protection. *Water Science and Technology*, 55, 1-11, ISSN: 0273-1223.

Lin, C. Y. (1993). Effect of heavy metals on acidogenesis in anaerobic digestion. *Water Research*, 27, 147–152, ISSN: 0043-1354.

Liu, Y., Whitman, W. B. (2008). Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the methanogenic archaea. *Annual New York Academy of Sciences*. 1125. 171-189, ISSN: 1749-6632.

Macías-García A., Cuerda-Correra, Eduardo M., Díaz-Diez M. A. (2004): Application of the Rosin–Rammler and Gates–Gaudin–Schuhmann models to the particle size distribution analysis of agglomerated cork, *Materials Characterization* 52: 159–164.

Madigan, M. T., Martinko, J. M., Dunlap, P. V., Clark, D. P. (2009). *Brock Biology of Microorganisms*, 12th edition, Pearson Benjamin-Cummings, San Francisco. ISBN 0-13-2232460-1.

Maga J., Piszczalka J., Nozdrovický J., Hajdu Š., Gergely, S. L., (2010). *Zelená energia – riešenie pre budúcnosť*. Nitra: SPU, 180s. ISBN 978-80-552-0510-6.

Maga J., Piszczalka J., Pepich Š., (2010). Využitie rastlinnej a drevnej biomasy na výrobu tepla. Nitra: SPU, 172s. ISBN 978-80-552-0511-3.

Mareš J., Libra M., Poulek V., (2011) Akumulace elektrické energie. Elektro 2, 6–10.

Menardo, S., Gioelli, F., Balsari, P. (2011). The methane yield of digestate. Effect of organic loading rate, hydraulic retention time, and plant feeding. Bioresource Technology, 102(3), 2348-2351, ISSN: 0960-8524.

Mikulec J., Cvengroš J., (2009). Biopalivá vo svetle nových hodnotení a prístupov – súčasný stav a pokroky vo výskume, vývoji a využití v praxi. Nitra: GreenCar.

Molnarne M., Schröder V., (2008). Chemical safety database - Application for flammability limits of biogases, AIChE Spring National Meeting, Conference Proceedings.

Moreira J. R., (2006). Global biomass energy potential. Mitigation Adaptation Strategies Global Change; 11: 313–333.

Morrin S., Lettieri P., Chapman C., Mazzei L., (2012). Two stage fluid bed-plasma gasification process for solid waste valorisation: technical review and preliminary thermodynamic modelling of sulphur emissions. Waste Management 32:676–84.

Moset V., Cerisuelo A., Sutaryo S., Møller H. B. (2012). Process performance of anaerobic co-digestion of raw and acidified pig slurry. Water Research 46, 5019-5027.

Nozhevnikova, A. N., Kotssyrbenko, O. R., Parshina, S. N. (1999). Anaerobic manure treatment under extreme temperature conditions. Water Sciences and Technology. 40, 215-221, ISSN: 0273-1223.

Ochrana L., (2004). Kotle a výměníky tepla. CERM, Brno. ISBN 80-214-2847-3.

OECD. Economic assessment of biofuel support policies. OECD directorate for trade and agriculture, Paris (2008).

Pastorek Z., Kára J., Jevič P. (2004). Biomasa – obnovitelný zdroj energie. FCC Public, Praha, 286 s., ISBN: 80-86534-06-5.

Patel, G. B., Khan, A. W., Roth, L. A. (1978). Optimum levels of sulphate and iron for the cultivation of pure cultures of methanogens in synthetic media. *Journal of Applied Microbiology*, 45, 347-356, ISSN: 1365-2672.

Pilavachi, P.A. (2002). Mini- and micro-gas turbines for combined heat and power. *Applied Thermal Engineering*, 22 (18), 2003-2014, ISSN: 1359-4311.

Pipatmanomai S., Kaewluana S., Vitidsant T., (2009). Economic assessment of biogas-to-electricity generation system with H₂S removal by activated carbon in small pig farm. *Applied Energy* 86, 669–674.

Pohland, F. G., Gosh, S. (1971). Developments in anaerobic stabilization of organic wastes – the two-phase concept. *Environmental Letters*, 1, 255-266, ISSN: 1748-9326.

Pohořelý M., Jeremiáš M., Kameníková P., Skoblia S., Svoboda K., Punčochář M., (2012). Zplyňování biomasy. *Chem. Listy* 106, 264-274.

Price, E. C., Cheremisinoff, P. N. (1981). *Biogas. Production & Utilization*. Ann Arbor Science Publishers, Inc. Ann Arbor, MI, 146 s.

Qiao W., Yan X., Ye J., Sun Y., Wang W., Zhang Z., (2011). Evaluation of biogas production from different biomass wastes with/without hydrothermal pretreatment. *Renewable Energy* 36, 3313–3318.

Qiaoa W., , Yanc X., Yec J., Sund Y., Wange W., Zhang Z., (2011) Evaluation of biogas production from different biomass wastes with/without hydrothermal pretreatment. *Renewable Energy* 36, 3313-3318.

Quadrelli R., Peterson S., (2007). The energy–climate challenge: recent trends in CO₂ emissions from fuel combustion. *Energy Policy* 35: 5938–5952.

Quek A., Balasubramanian R., (2013). Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals—A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 101, 1–16.

Ramakrishnan K. N. (1994): Investigation of the effect of powder particle size distribution on the powder microstructure and mechanical properties of consolidated material made from a rapidly solidified Al, Fe, Ce alloy powder: Part I. Powder microstructure. *Mater Charact* 33, 119–28.

Reijnders L., Huibregts M. A. J, (2009). *Biofuels for Road Transport*. London, 2009. ISBN 978-1-84882-137-8.

Reinhart, D. R. (1993). A review of recent studies on the sources of hazardous compounds emitted from solid waste landfills. A U.S. experience. *Waste Management and Research*, 11, 257-268, ISSN: 1096-3669.

Repellin V., Govin A., Rolland M., Guyonnet R., (2010). Energy requirement for fine grinding of torrefied wood, *Biomass and Bioenergy* 34, 923 – 930

Ruiz H. A., Silva D. P., Ruzene D. S., Lima L. F., Vicente A. A., Teixeira J. A., (2012). Bioethanol production from hydrothermal pretreated wheat straw by a flocculating *Saccharomyces cerevisiae* strain – Effect of process conditions. *Fuel* 95, 528–536.

Ruiz J. A., Juárez M. C., Morales M. P., Muñoz P., Mendivil M.A. (2013). Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18, 174–183.

Sakar, S., Yetilmezsoy, K. and Kocak, E. (2009). Anaerobic digestion technology in poultry and livestock treatment – a literature review. *Waste Management and Research*, 27, 3-18, ISSN: 1096-3669.

Sánchez, E., Borja, R., Weiland, P., Travieso, L., & Martín, A. (2001). Effect of substrate concentration and temperature on the anaerobic digestion of piggery waste in a tropical climate. *Process Biochemistry*, 37(5), 483-489, ISSN: 1359-5113.

Sannita E., Aliakbarian B., Casazza A. A., Perego P., Busca G., (2012). Medium-temperature conversion of biomass and wastes into liquid products, a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 6455–6475.

Santosh, Y., Sreekrishnan, T. R., Kohli, S., Rana, V. (2004). Enhancement of biogas production from solid substrates using different technique. *Bioresource Technology*, 95, 1-10, ISSN: 0960-8524.

Scherer P, Sahm H. (1983). Effect of trace elements and vitamins on the growth of *Methanosarcina barkeri*. *Acta Biotechnologica*, 1, 57-65, ISSN: 0138-4988.

Scherer, P., Lippert, H., Wolff, G. (1983). Composition of the major elements and trace elements of 10 methanogenic bacteria determined by inductively coupled plasma emission spectrometry. *Biological trace element research*, 5, 149-163, ISSN: 0163-4984.

Schink, B. (1997). Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiological Molecular Biological Review*, 61, 262-280, ISSN: 1092-2172.

Schober S., Mittelbach M. (2004). The Impact of Antioxidants on Biodiesel Oxidation Stability, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 106. 382-389.

Schober S., Mittelbach M., (2007). *Biofuel Initiative: New Applications, Biodiesel: Improvement On Standards, Coordination of Producers&Ethanol Studies.* TREN/D2-44/2005. Graz.

Seppälä M., Pyykkönen V., Väisänen A., Rintala J., (2013). Biomethane production from maize and liquid cow manure – Effect of share of maize, post-methanation potential and digestate characteristics, *Fuel* 107, 209–216.

Shin, H-C., Park, J-W., Park, K. & Song, H-C. (2002). Removal characteristics of trace compounds of landfill gas by activated carbon adsorption. *Environ. Pollut.*, 119, 227-236, ISSN: 0269-7491.

Skála Z. (1984). *Termokinetika spalování.* Brno: VUT v Brně, 1984. 116 s.

Sladký V., Dvořák J., Andert D. (2006). *Obnovitelné zdroje energie – Fytopaliva.* VÚZT, Praha, 64 s., ISBN 80-238-9952-X.

Šlezingerová J., Gandelová L. (2002). *Stavba dřeva.* 1. vyd. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 187 s. ISBN 978-80-7157-636-5.

Stevens D. J. (2001). *Hot Gas Conditioning: Recent Progress With Larger-Scale Biomass Gasification Systems.* 103 s.

Stevens D. J., (2001) NREL/SR-510-29952, Golden. In Pohořelý, M., Jeremiáš, M., Kameníková, P., Skoblia, S., Svoboda, K., Punčochář, M. *Zplyňování biomasy.* *Chem. Listy* 106, 264-274 (2012).

Stinner, W., Möller, K., Leithold, G. (2008). Effect of biogas digestion of clover/grass-leys, cover crops and crop residues on nitrogen cycle and crop yield in organic stockless farming system. *European Journal of Agronomy*, 29(2-3), 125-134, ISSN: 1161-0301.

Straka F. (2006). *Bioplyn*. GAS, Praha, 2006.

Suardin J., Mannana M. S., El-Halwagi M., (2007). The Integration of DOWS Fire and Explosion Index into Process Design and optimization to Achieve an Inherently Safer Design. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 20, 79–90.

Suominen K., Verta M., Marttinen S., (2014). Hazardous organic compounds in biogas plant end products—Soil burden and risk to food safety. *Science of the Total Environment* 491–492, 192–199.

Sutton D., Kelleher B., Ross R. H., (2001): *Fuel Process. Technol.* 73, 155 (2001). In Pohořelý, M., Jeremiáš, M., Kameníková, P., Skoblia, S., Svoboda, K., Punčochář, M. *Zplyňování biomasy*. *Chem. Listy* 106, 264-274 (2012).

Swain A. D., Guttman H. E. (1983) *NUREG/CR 1278 - Handbook of Human Reliability Analysis with Emphasis on Nuclear Power Plant Applications: Final Report*. U.S. Nuclear Regulatory Commission.

Tambone, F., Genevini, P., D'Imporzano, G., Adani, F. (2009). Assessing amendment properties of digestate by studying the organic matter composition and the degree of biological stability during the anaerobic digestion of the organic fraction of MSW. *Bioresource Technology*, 100(12), 3140-3142, ISSN: 09608524.

Thauer, R. K., Jungermann, K., Decker, K. (1977). Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriological Reviews*, 41(1), 100-180, ISSN: 0005-3678.

Trávníček P., Valach M., Hlaváčová Z., Mareček J., Vítěz T., Junga P. (2013) Selected physical properties of liquid biofuels. *Research in Agricultural Engineering*. sv. 59, č. 4, s. 121--127. ISSN 1212-9151.

Tritt, W. P., (1992). The anaerobic treatment of slaughterhouse wastewater in fixed-bed reactors. *Bioresource Technology* 41, 201-207, ISSN: 0960-8524.

Ust'ak S., (2007). Pěstování a využití š'ovíku krmného v podmínkách České republiky – metodika pro praxi. Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i., ISBN 978-80-87011-26-3.

Velghe I., Carleerb R., Yperman J., Schreursa S., (2011). Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92, 366–375.

Venderbosch R. H., Prins W., (2010). Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, Bioproduct & Biorefining*, 2010, 6, 178-208

Veselá K., Ciahotný K., Procházková A., Vrbová V, (2010). Odstraňování sulfanu z bioplynu. *Paliva* 2, 21 – 25.

Vince I., (2007) *Major Accidents to the Environment*. Hardbound.

Vitázek I., (2006): *Tepelné procesy v plynnom prostredí – Modifikované i-x diagramy*. Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, 98 str., ISBN 80-8069-716-7.

Vitázek I., (2011). Gravimetrická analýza tuhých biopalív. In: *Agrobioenergia – časopis Zdruzenia pre poľnohospodársku biomasu*, roč.5, č.4, s. 23-26.

Vitázek I., Vitázková B., (2012). Selected physical properties of solid biofuels. In: *PTEP – Journal on processing and energy in agriculture*, vol.16, No.4, s. 165-168.

Weiland, P. (2010). Biogas production. current state and perspectives, *Appl Microbiol Biotechnol* 85.849–860, ISSN: 0175-7598.

Wexler P., Anderson B., de Peyster A., Gad S., Hakkinen P. J., Kamrin M., Locey B., Mehendale H., Pope C., Shugart L., (2005). *Encyclopedia of Toxicology*, Academic Press.

Williams P. T., (2013). Pyrolysis of waste tyres: A review. *Waste Management* 33, 1714–1728.

Yang, J., Speece, R. E., (1986). The effects of chloroform toxicity on methane fermentation. *Water Research*, 20, 1273-1279, ISSN: 0043-1354.

Yu G., Zhang Y., Schideman L., Funk T. L., Wang Z., (2011). Hydrothermal Liquefaction of Low Lipid Content Microalgae into Bio – Crude Oil. American Society of Agricultural and Biological Engineers. Vol. 54, 239 – 240. ISSN 2151-0032

Zámostný P., Kurc L., (2011). Vliv podmínek a složení suroviny na pyrolýzu dřevní hmoty. Chem. Listy 105, 458-466.

Zhou, Y., Masaki Takaoka, Wei Wang, Xiao Liu, Kazuyuki Oshita. Effect of thermal hydrolysis pre-treatment on anaerobic digestion of municipal biowaste: A pilot scale study in China. Journal of Bioscience and Bioengineering. VOL. 116 No. 1, 101e105, 2013.

Internetové zdroje:

Akční plán pro biomasu v ČR na období 2012-2020. Praha: Ministerstvo zemědělství, 2012. Dostupné na http://www.tzb-info.cz/download.py?file=docu/predpisy/download/APB_2020.pdf.

Bechnik B. (2003). Akumulace tepelné energie - fyzikální principy. TZB-info. Dostupné on-line: <http://www.tzb-info.cz/1482-akumulace-tepelne-energie-fyzikalni-principy>

Calaminus B., (2008). Innovative Adiabatic Compressed Air Energy Storage System of EnBW in Lower Saxony, in 2nd International Renewable Energy Storage conference (IRES II) Bonn, Germany, 2007. In SUCCAR S., WILLIAMS H. R., Compressed air energy storage: Theory, Resources and application for wind power [online] Princeton Environmental Institute. 8. 4. 2008. Dostupné on-line: <http://www.princeton.edu/pei/energy/publications/texts/#2008>

Celjak I., Boháč, J. (2008). Využití biomasy rychle rostoucích dřevin v energetice sídel. Biom.cz [online]. 2008-12-01 [cit. 2014-06-23]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-biomasy-rychle-rostoucich-drevin-v-energetice-sidel>>. ISSN: 1801-2655.

Čermáková, J. (2006) a kol. Vliv topného režimu na emise křbových kamen spalujících dřevo. Energie z biomasy V - odborný seminář [online]. 2006 [cit. 2013-08-12]. Dostupný z WWW: <oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa_v/papers/09-Cermakova.pdf>.

Česká bioplynová asociace. (2014). Retrieved July 2, 2014, from <http://www.czba.cz>.

Česká bioplynová asociace. Nedbalost zaměstnance bioplynové stanice může vést k jeho úmrtí. (2013). Retrieved July 7, 2014, from <http://www.czba.cz/aktuality/nedbalost-zamestnance-bioplynove-stanice-muze-vest-k-jeho-umrti.html>.

Delsinne S., (2010). Biogas Safety and Regulation: Discussion document for the workshop organized on 24 November 2010 in Paris. Retrieved July 7, 2014, from <http://www.industrialsafety-tp.org/filehandler.ashx?file=8598>

Development of Organic Waste Treatment Facilities, Phase 2: Environmental Impact Assessment Report. (2013). Retrieved July 7, 2014, from http://www.epd.gov.hk/eia/register/report/eiareport/eia_2182013/EMAM/EMAM.pdf

Dvořák P., Bača P., Pléha D., (2011). Akumulace elektřiny. TZB-info. Dostupné on-line: <http://oze.tzb-info.cz/7435-akumulace-elektriny>

EABA: Promises and challenges of algae biofuels, (2009). Dostupné na: <http://www.euractiv.com/en/innovation/eaba-promises-challenges-algae-biofuels/article-184482#>.

Enviweb. Z bioplynové stanice unikal metan, tři lidé se nadýchali. (2011). Retrieved July 7, 2014, from <http://www.enviweb.cz/clanek/bioplynky/85430/>

European Biogas Association. Biogas Report 2013. (2013). Retrieved July 2, 2014, from <http://adbiogas.co.uk/wp-content/uploads/2014/01/EBA-Biogas-Report-2013.pdf>

Fachverband Biogas e.V. Branchenzahlen – Prognose 2013/2014. (2013). Retrieved July 2, 2014, from http://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen

Fuerwehr Riedlingen. Schwere Verpuffung zerstört Biogasanlage in Daugendorf. (2007) Retrieved July 2, 2014, from http://www.feuerwehr-riedlingen.de/einsatz/2007/e_07_91/e_07_91.htm

Hasičský záchranný sbor České republiky. Hlášení o závažných požárech za období. (2009). Retrieved July 7, 2014 from <http://www.hzscr.cz/soubor/zavaz-pozar-30-05-2009-pdf.aspx>

Hasičský záchranný sbor České republiky. Z bioplynové stanice v obci Kozojídky unikala kejda, tekla do kanalizace a potůčku. (2013). Retrieved July 7, 2014, from

<http://www.pozary.cz/clanek/68636-z-bioplynovne-stanice-v-obci-kozojidky-unikala-kejda-tekla-do-kanalizace-a-potucku>

Hofbauer H, (2012). Biomass Steam Gasification – Industrial Experience and Future Prospects. http://www.sgc.se/gasification/resources/01_Hermann_Hofbauer.pdf. In Pohořelý, M., Jeremiáš, M., Kameníková, P., Skoblia, S., Svoboda, K., Punčochář, M. Zplyňování biomasy. Chem. Listy 106, 264-274.

Hromádko J., Hromádko J., Miller P., Hönig V., Štěrbá P. (2010). Výroba bioetanolu. Listy cukrov. řepař., 126, 2010 (7-8), s. 267–271. Dostupné na http://www.cukr-listy.cz/on_line/2010/PDF/267-271.PDF

Jevič P., (2013). Zajištění potravinové soběstačnosti a efektivní užití zbývajících potenciálů zemědělské pudy pro energetické potřeby ČR. Praha: VÚZT, 2013. Dostupné na <http://czbiom.cz/wp-content/uploads/Jevič.pdf>

Kretzschmar S., Majer S., Kroeger M., (2012). International Overview on Waste to Biofuel Options with a Focus on Waste Potentials in Germany and Funding Incentives in the EC. Dostupné na: http://journal.gnest.org/sites/default/files/Journal%20Papers/183-191_850_NRG_01_Kretzschmar_14-2.pdf

Kubíček J., (2003). Vlastnosti biopaliv ve vztahu k jejich spalování a zplyňování. Energie z biomasy – seminář 2003 [online]. 2003 [cit. 2009-08-12]. Dostupný z WWW: <oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa/Kubicek.pdf>.

Mayhead G. J., (2010). Pyrolysis of Biomass. University of California Berkeley In partnership with: USDA Forest Service Region 5. <http://ucanr.org/sites/WoodyBiomass/files/79009.pdf>

Ministerstvo životního prostředí ČR. (2010) Studie zařízení na pyrolytický rozklad odpadů - část I. Dostupné na www.mzp.cz, 46 str.

Možnosti energetického využití biomasy. Ministerstvo zemědělství (2012). Dostupné na: http://eagri.cz/public/web/file/283371/Moznosti_energetickeho_vyuziti_biomasy.pdf

Mužik O., Abrham Z., (2013). Ekonomická a energetická efektivnost výroby biopaliv. Biom.cz [online]. 2013-05-13 [cit. 2014-08-04]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz->

kapalna-biopaliva/odborne-clanky/ekonomicka-a-energeticka-efektivnost-vyroby-biopaliv>. ISSN: 1801-2655.

Nikl M., Soušek Z, (2014). Pěstování a využití biomasy lesních dřevin pro další zpracování a energetické účely - Pracovní metodika pro privátní poradce v lesnictví. Ústav pro hospodářskou úpravu lesů Brandýs nad Labem. Dostupné na: <http://www.uhul.cz/images/poradenstvi/metodiky/PAVBLDPDZAEU.pdf>

Olofsson I., Nordin A., Söderlind U.: Initial Review and Evaluation of Process Technologies and System Suitable for Cost-Efficient Medium-Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels (2005). http://www.biofuelregion.se/dokument/5_95.pdf. In Pohořelý, M., Jeremiáš, M., Kameníková, P., Skoblia, S., Svoboda, K., Punčochář, M. Zplyňování biomasy. Chem. Listy 106, 264-274 (2012).

Souček, J. Sláma: sklizeň, zpracování. Zemědělec, 2011. Dostupné na: <http://zemedelec.cz/slama-sklizen-zpracovani/>

Staf M., (2005). Výzkum termické konverze odpadní biomasy na plynná a kapalná paliva. Biom.cz [online]. 2005-01-12 [cit. 2013-12-18]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyzkum-termicke-konverze-odpadni-biomasy-na-plynn-a-kapalna-paliva>>. ISSN: 1801-2655.

Stehle R., (2010). Biogasplant Riedlingen (South Germany). A Contribution to the clarification of the cause of the accident. Retrieved July 7, 2014, from http://arivem.free.fr/cariboost_files/Explosion_on_biogasplant.pdf.

Succar S., Williams H. R., (2008). Compressed air energy storage: Theory, Resources and application for wind power [online] Princeton Environmental Institute. 8. 4. 2008. Dostupné on-line: <http://www.princeton.edu/pei/energy/publications/texts/#2008>

Thomsen S. T., Jensen M., Schmidt J. E., (2012). Production of 2nd Generation Bioethanol from LUCerne – Optimization of Hydrothermal Pretreatment. Dostupné na: http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_07_2_1582_Thomsen_JS_Producn_2nd_Gen_Bioethanol_Lucerne/1436

Trnka J., (2014). Biopaliva frčí (nejen) v Čechách již více než sto let. Biom.cz [online]. 2014-04-16 [cit. 2014-08-04]. Dostupné z WWW: <http://biom.cz/cz-kapalna-biopaliva/odborne-clanky/biopaliva-frci-nejen-v-cechach-jiz-vice-nez-sto-let?all_ids=1>. ISSN: 1801-2655.

Trnka J., (2014). První zařízení v USA na výrobu bioetanolu ze sladkého čiroku je na Floridě. Biom.cz [online]. 2014-07-24 [cit. 2014-08-04]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz-kapalna-biopaliva/odborne-clanky/prvni-zarizeni-v-usa-na-vyrobu-bioetanolu-ze-sladkeho-ciroku-je-na-floride>>. ISSN: 1801-2655.

Urban W., Girod K., Lohmann H., (2008). Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007–2008. Available at Rapport von Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik (Fraunhofer UMSICHT). Retrieved July 2, 2014, from <http://www.biogaseinspeisung.de/aktuelles/>

Váňa, J., (2006). Trvale udržitelná výroba bioetanolu. Biom.cz [online]. 2006-05-02 [cit. 2014-05-07]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/trvale-udrzitelna-vyroba-bioetanolu>>. ISSN: 1801-2655.

Váňa, J., Kratochvíl Z., (2002). Vývoj technologie výroby bioetanolu ze slámy v České republice úspěšně ukončen. Biom.cz [online]. 2002-08-19 [cit. 2014-05-07]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyvoj-technologie-vyroby-bioetanolu-ze-slamy-v-ceske-republice-uspesne-ukoncen>>. ISSN: 1801-2655.

Yamaji, K., (2006). Production of Low-Cost Bioethanol to be a Rival to Fossil Fuel. Dostupné na: http://kubusz.net/Jahoda/Vystup/Zdroje/h-03y_e.pdf

Technické normy:

ČSN EN 14961-1: Tuhá biopaliva - Specifikace a třídy paliv - Část 1: Obecné požadavky

ČSN EN 14961-6: Tuhá biopaliva - Specifikace a třídy paliv - Část 6: Nedřevní pelety pro maloodběratele

ČSN EN 14775: Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu popela

ČSN EN 15148: Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu prchavé hořlaviny

STN EN 14774-2: Tuhé biopalivá. Stanovenie obsahu vlhkosti. Metóda sušením v sušiarňi.

STN EN 14775: Tuhé biopalivá. Stanovenie obsahu popola.

STN EN 15148: Tuhé biopalivá. Stanovenie obsahu prchavých látok.

Autor	Ing. Petr Trávníček, Ph.D. Doc. Ing. Ivan Vitázek, CSc. Ing. Tomáš Vítěz, Ph.D. Ing. Luboš Kotek, Ph.D. Ing. Petr Junga, Ph.D.
Název titulu	TECHNOLOGIE ZPRACOVÁNÍ BIOMASY ZA ÚČELEM ENERGETICKÉHO VYUŽITÍ
Vydavatel	Mendelova univerzita v Brně Zemědělská 1, 613 00 Brno
Vydání	První, 2015
Náklad	200 ks
Počet stran	210
Tisk	ASTRON studio CZ, a.s.; Veselská 699, 199 00 Praha 9 Neprošlo jazykovou úpravou.
ISBN	978-80-7509-206-9

Tato publikace je spolufinancována z Evropského sociálního fondu a státního rozpočtu České republiky.

Byla vydána za podpory projektu OP VK CZ.1.07/2.2.00/28.0302 Inovace studijních programů AF a ZF MENDELU směřující k vytvoření mezioborové integrace.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ