



Agronomická
fakulta



Technická zařízení pro energetické transformace bioplynu

Mendelova
univerzita
v Brně



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

Mendelova
univerzita
v Brně



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Cíle

- Seznámit studenty s technologiemi energetického využití bioplynu:
 - Kogenerace
 - Trigenerace
 - Palivové články

Klíčová slova

- Bioplyn, energie, kogenerace, trigenerace

1. Úvod

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).

1. Úvod

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 (viz následující tabulka). Obsah minoritních složek v bioplynu, z nichž některé můžeme považovat za rizikové, je významně ovlivněn druhem zpracovávaného vstupního materiálu.

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

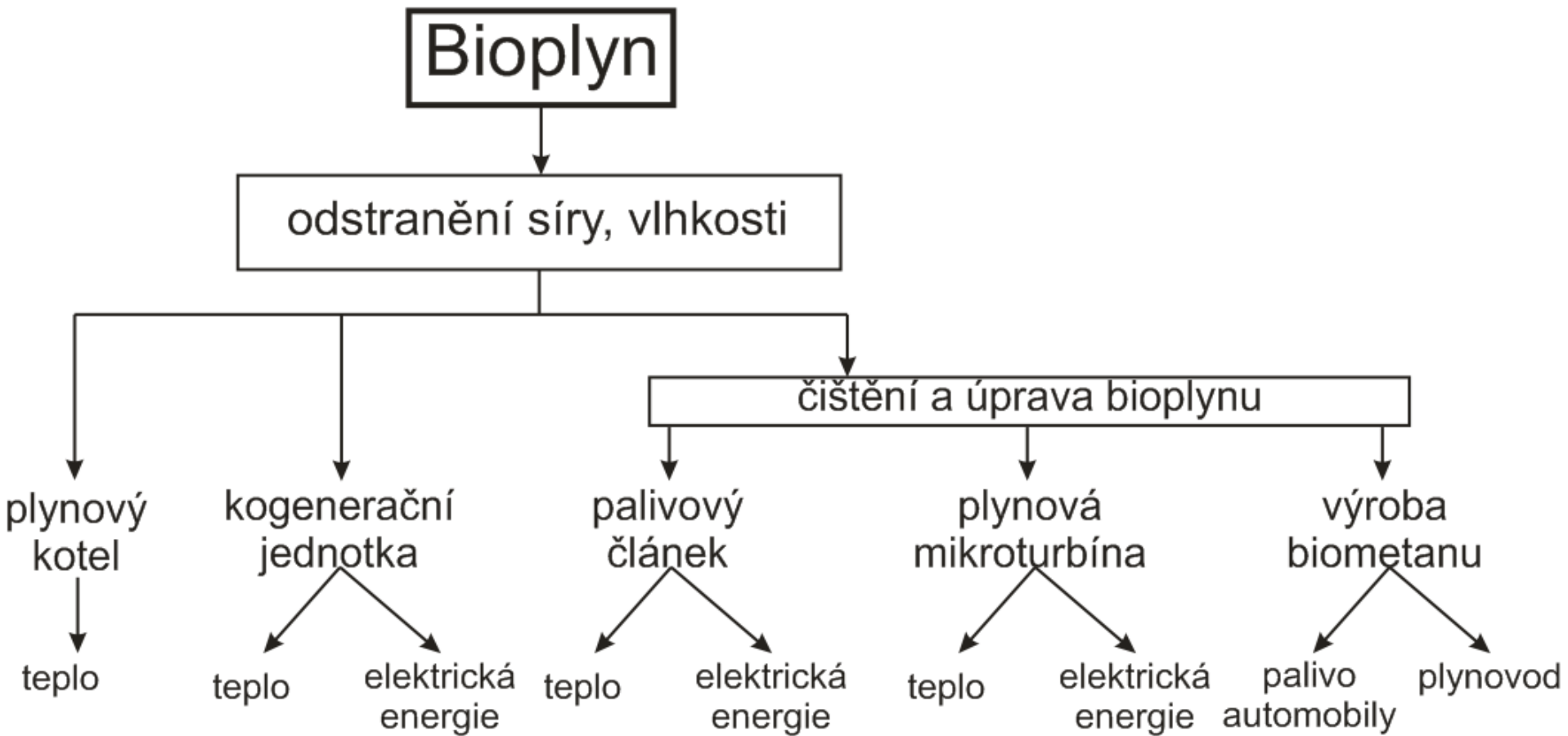
Složeni bioplynu

1. Úvod

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 nejmenší množství potenciálně rizikových sloučenin.

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

Základní fyzikální vlastnosti bioplynu a jeho hlavních složek



Využití bioplynu

2. 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.

3. Kombinovaná výroba tepelné a elektrické energie

Kombinovaná výroba tepelné a elektrické energie (kogenerace) je standardním způsobem využití bioplynu vyrobeného 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 (následující obrázek) 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.

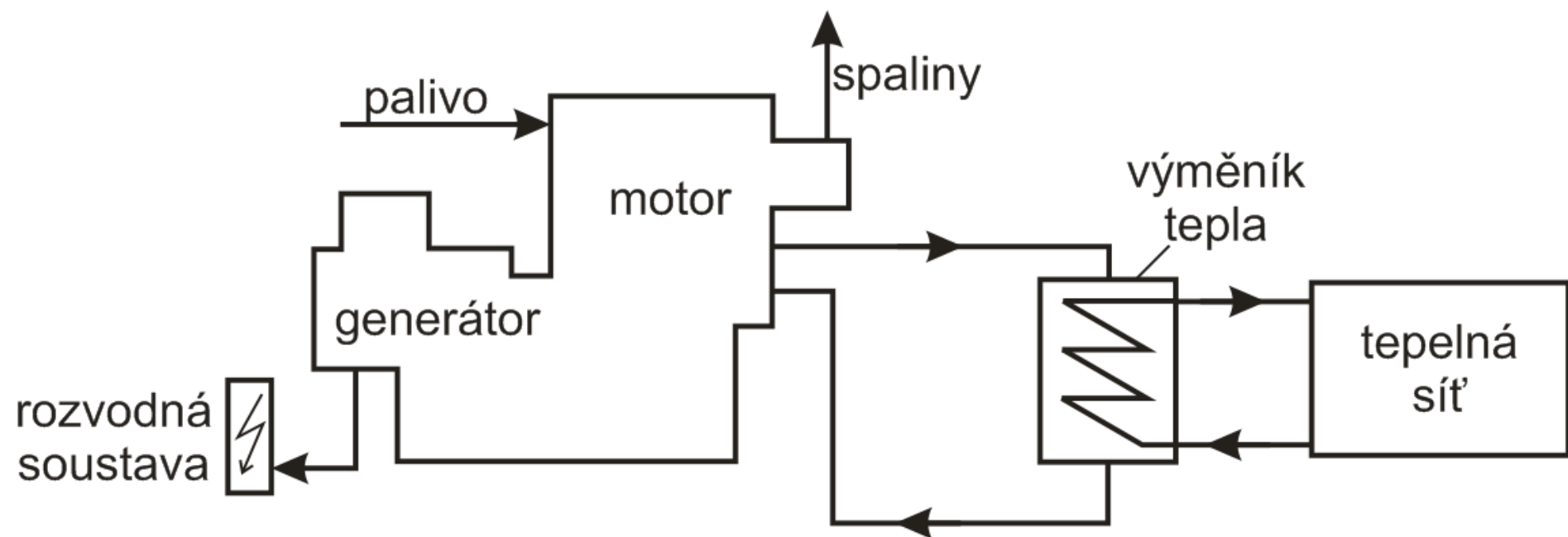


Schéma kogenerační jednotky

3. Kombinovaná výroba tepelné a elektrické energie

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.

3. Kombinovaná výroba tepelné a elektrické energie

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 instalovaná 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.

3. Kombinovaná výroba tepelné a elektrické energie

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.

3. Kombinovaná výroba tepelné a el...

3.1 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 %.

3. Kombinovaná výroba tepelné a el...

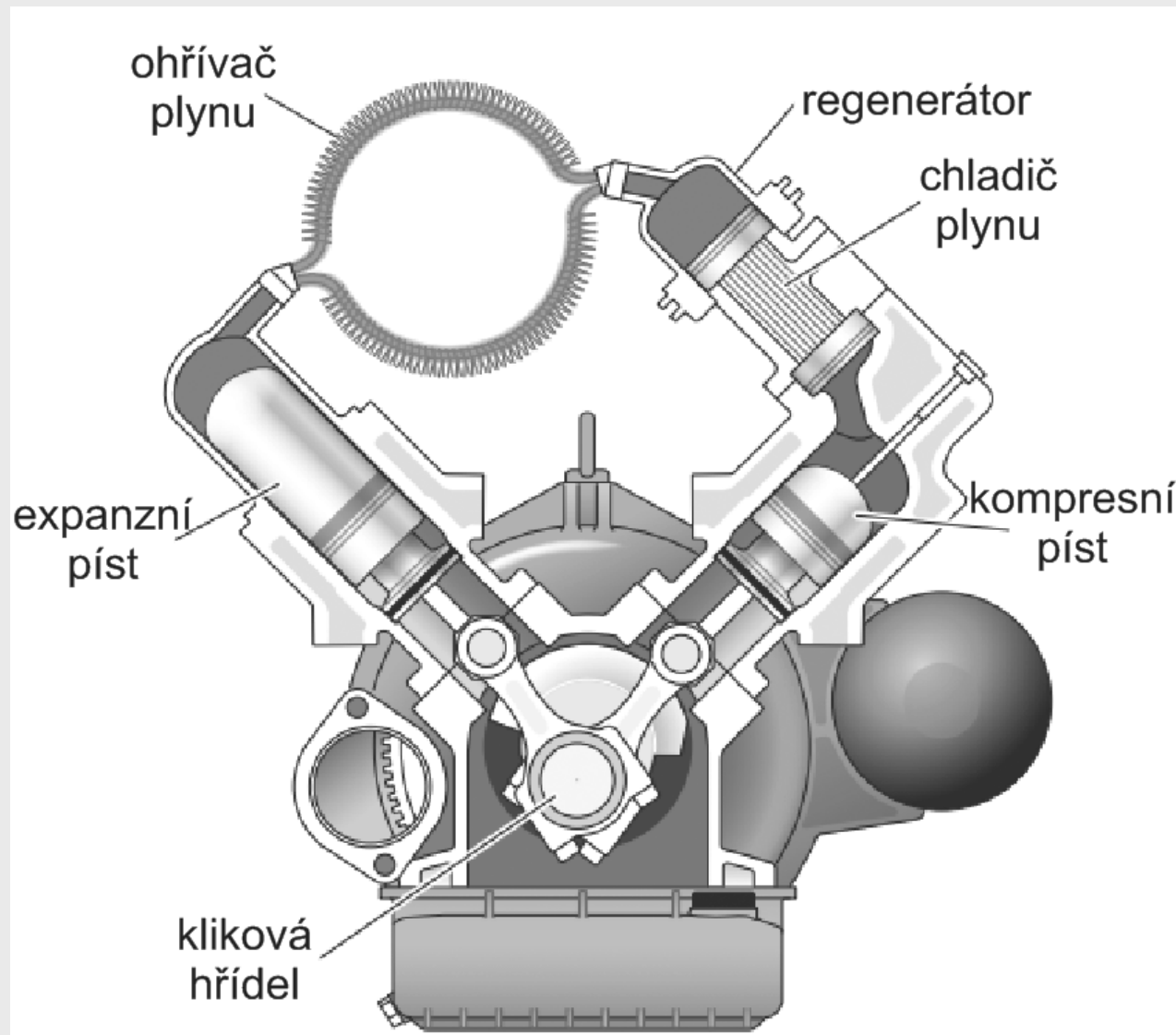
3.2 Plynové spalovací motory s přístřikem pomocného paliva

Tyto motory pracující s Dieselovým 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.

3. Kombinovaná výroba tepelné a el...

3.3 Stirlingův motor

Stirlingův motor, (viz následující obrázek), 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 ohříváčem 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.



Stirlingův motor

3. Kombinovaná výroba tepelné a el...

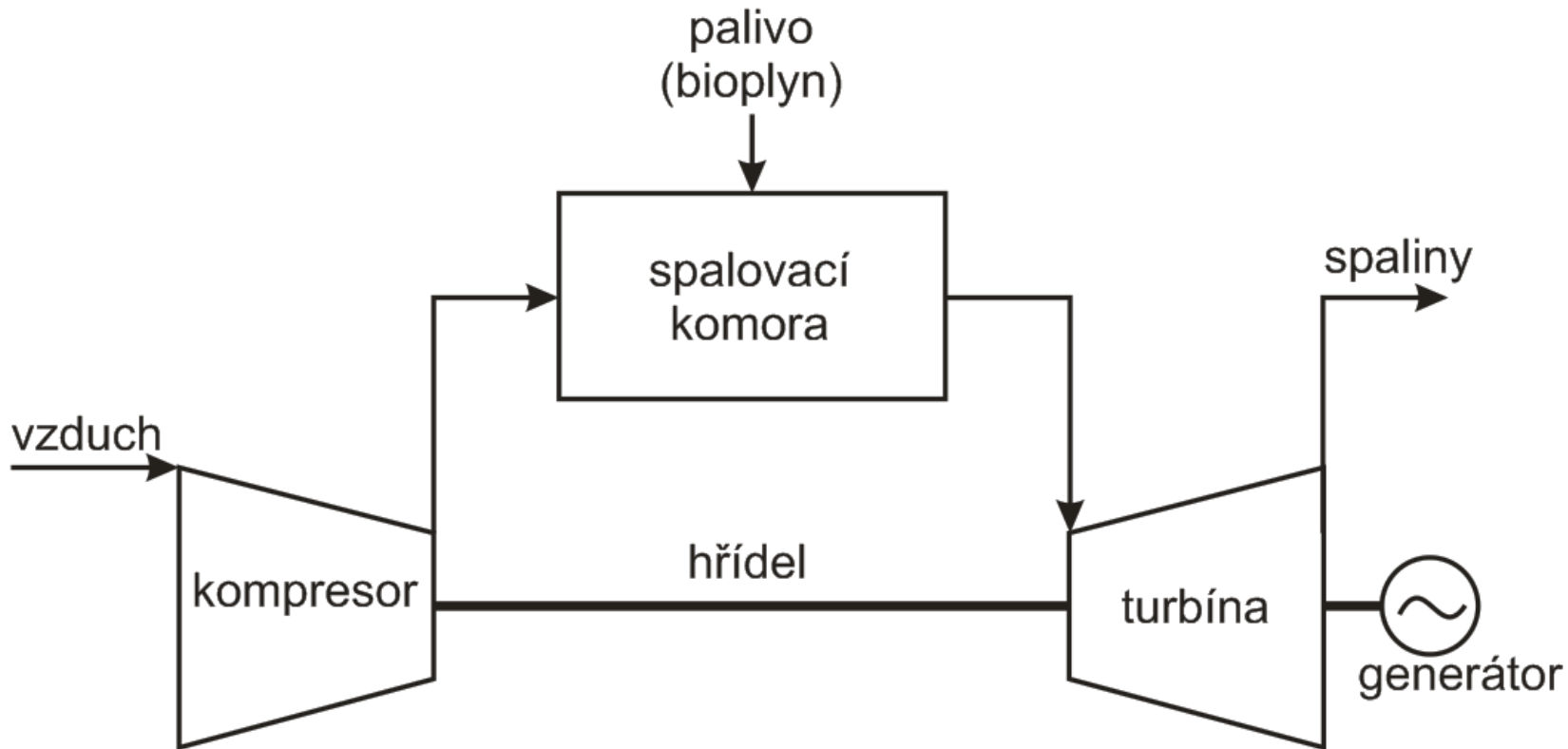
3.3 Stirlingův motor

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 %.

3. Kombinovaná výroba tepelné a el...

3.3 Mikroturbína

Princip funkce mikroturbíny (viz následující obrázek) 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.



*Schéma funkce
mikroturbíny*

3. Kombinovaná výroba tepelné a el...

3.3 Mikroturbína

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 předeřevam vstupujícího vzduchu.

4. 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 (viz následující obrázek). V typickém palivovém článku, jsou plynná paliva (bioplyn) kontinuálně přiváděna k anodě. Oxidační činidlo (vzduch, kyslík) je přiváděn kontinuálně ke katodě. 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.

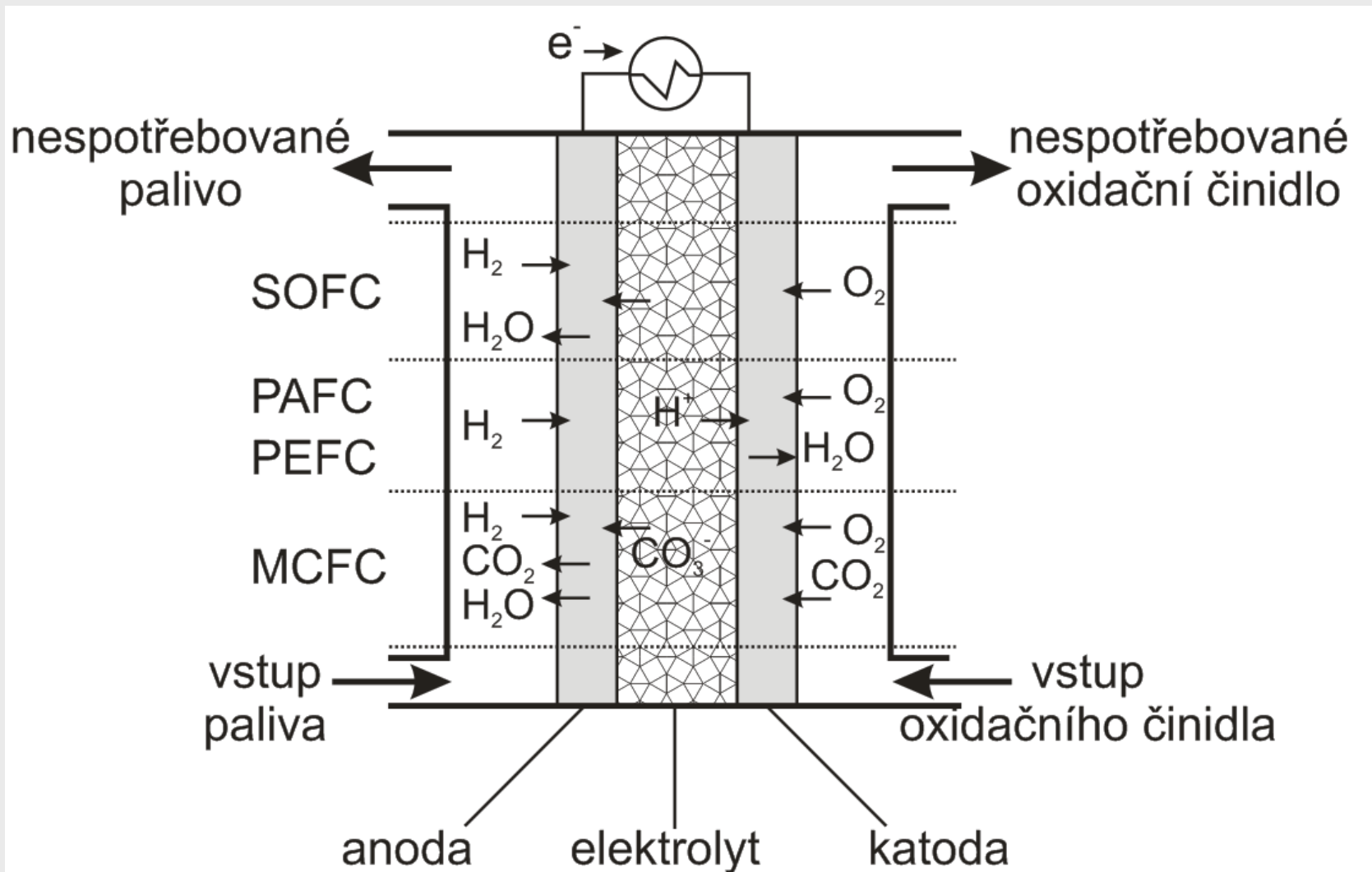


Schéma funkce palivového článku

4. Palivové články

4.1 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.

4. Palivové články

4.1 Palivové články s polymerní iontoměničovou membránou

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 %

4. Palivové články

4.2 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.

4. Palivové články

4.2 Palivové články s kyselinou fosforečnou

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.

4. Palivové články

4.3 Palivové články s uhličitanovou 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 uhličitanů. Zpravidla se jedná o směs uhličitanů lithia, draslíku a sodíku, která je umístěna v tuhé porézní keramické matrici na bázi $\text{Li}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$. Při pracovní teplotě článku tvoří směs uhličitanů vysoce vodivou taveninu, ve které je uhličitanovým aniontem CO_3^{2-} umožněna iontová vodivost.

4. Palivové články

4.3 Palivové články s uhličitanovou taveninou

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 elektrodových 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 CO₂ až 40%. Účinnost PEMFC se pohybuje v rozmezí 50 – 55 %.

4. Palivové články

4.4 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.

4. Palivové články

4.4 Palivové články s pevným elektrolytem

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 přídavkem 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 %.

4. 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.

4. Trigenerace

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.

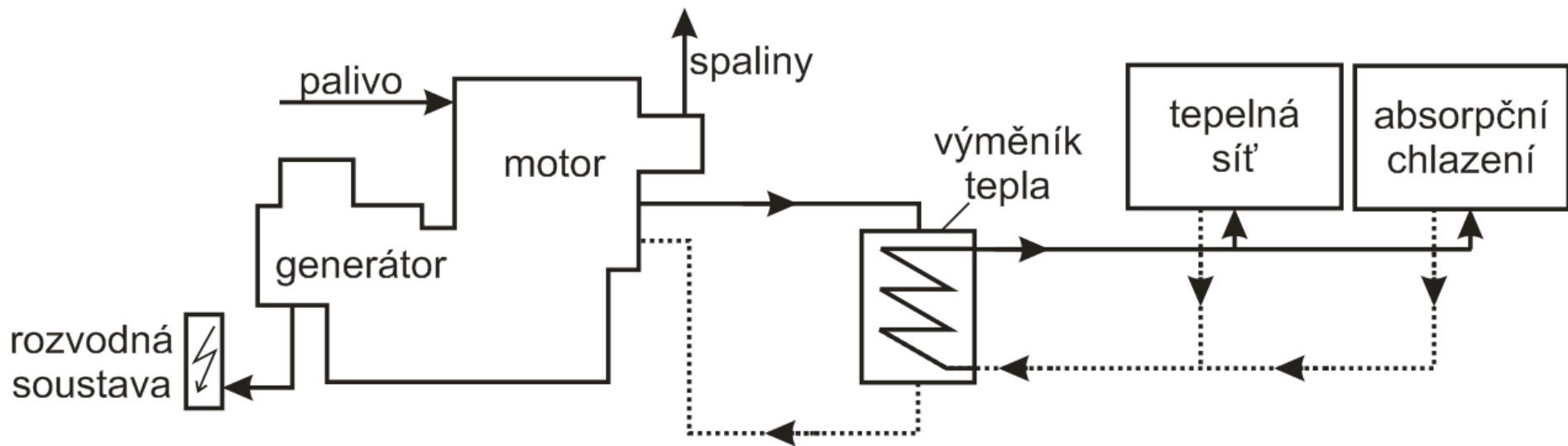


Schéma trigenerační jednotky

5. Produkce metanu

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 %.

5. Produkce metanu

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 Wobbeho indexu biometanu. Požadavky na kvalitu biometanu pro možnost jeho dodávky do plynárenských sítí v ČR uvádí následující tabulka.

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

*Požadavky na kvalitu biometanu pro
možnost jeho dodávky do plynárenských sítí
v ČR*

6. Produkce CO₂ a CH₄

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.

7. Technologie čištění bioplynu

Čištění představuje proces odstranění nežádoucích příměsí z bioplynu. Za hlavní nežádoucí příměsi 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 umožňující 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 můžou kombinovat pro dosažení lepších výsledků čistoty biometanu.

7. Technologie čištění bioplynu

Čistící metody lze rozdělit do čtyř hlavních skupin podle typu separace.

1. Adsorpce - metoda střídání tlaků

2. Absorpce

- fyzikální, tlaková vodní vypírka
- chemická vypírka
- nízkotlaková 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.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

Mendelova
univerzita
v Brně

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.