

**Univerzita Karlova v Praze**

**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Analytická chemie



**Mgr. Michal Hlína**

**DIZERTAČNÍ PRÁCE**

Využití hybridně stabilizovaného oblouku pro zplyňování biomasy a degradaci ve vodě  
rozpuštěných organických látek

Hybridly stabilized arc as a tool for biomass gasification and the degradation of water-  
soluble organic compounds

Školitel: Prof. RNDr. Věra Pacáková, CSc.

Školitel-konzultant: doc. RNDr. Milan Hrabovský, CSc.

Praha, 2018



Předkládaná disertační práce byla vypracována na Ústavu fyziky plazmatu AV ČR, v.v.i. v Praze v letech 2006-2018.

Prohlašuji, že jsem předloženou disertační práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškerou literaturu, kterou jsem během práce použil.

V Praze, dne 2.2. 2018

.....

podpis

**Klíčová slova:** Zplyňování biomasy, plazma, plazmové zplyňování, čištění vody, degradace fenolu

**Key words:** Biomass gasification, plasma, plasma gasification, water treatment, phenol degradation

Děkuji své školitelce prof. RNDr. Věře Pacákové, CSc. za vedení a trpělivost, dále děkuji doc. RNDr. Milanu Hrabovskému, CSc. za odborné vedení této práce, Ing. Sergeji Skobliovi, Ph.D. za pomoc při měření dehtů, doc. RNDr. Oldřichu Coufalovi, CSc. za výpočty rovnovážných složení a Ing. Petru Lukešovi, Ph.D. a doc. Ing. Vlastimilu Brožkovi, DrSc. za pomoc při měření kapalných vzorků organických látek. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat všem svým spolupracovníkům, kteří mi cennými radami a podporou pomohli ke zdárnému průběhu a dokončení této práce. Rovněž děkuji svým nejbližším za podporu během svého studia.

# ABSTRAKT (CZ)

Zdroj termického plazmatu s vodou stabilizovaným stejnosměrným obloukem (plazmatron) byl využit jako zdroj energie v reaktoru pro zplyňování biomasy a dále pro rozklad organických látek rozpuštěných ve vodním okruhu, který zajišťuje stabilizaci oblouku a voda v něm je tak vystavena intenzivnímu ultrafialovému záření.

Termické plazma se vyznačuje tepelnou rovnováhou mezi elektrony, ionty, atomy a molekulami a zpravidla i vyššími tlaky než ostatní druhy plazmatu a vzhledem k vysokým teplotám obsahuje značné množství energie. Toho je využito ve zplyňovacím reaktoru, kde je vstupní materiál, biomasa, rychle ohřátý na vysoké teploty nad 1000 °C, při kterých dochází k disociaci vazeb a výrobě tzv. syntézního plynu, což je v ideálním případě směs vodíku a oxidu uhelnatého. Konvenční zplyňovací reaktory zpravidla operují za nižších teplot a v syntézním plynu jsou pak obsaženy i vyšší uhlovodíky a dehty a plyn musí být před dalším využitím upravován.

Zplyňovací experimenty byly provedeny na reaktoru s vnitřním objemem 220 l a příkon zdroje plazmatu se pohyboval mezi 90 a 140 kW. Jako modelové látky byly použity smrkové piliny a smrkové pelety. Za těchto parametrů bylo možné úspěšně zplyňovat biomasu v průtocích až 60 kg/h a produkovat až téměř 3000 l syntézního plynu za minutu. Aby syntézní plyn neobsahoval pevný uhlík a vyšší uhlovodíky, bylo nutné do procesu přidávat oxidační media (vodu, oxid uhličitý, kyslík či jejich směsi), která ovlivňovala jeho finální složení. To velmi dobře korelovalo s vypočteným složením. Syntézní plyn průměrně obsahoval 45 obj. % vodíku a 48 obj. % oxidu uhelnatého (při zanedbání argonu, který je přidáván z důvodů kalibrace průtoku), obsah dehtů se pohyboval pod 10 mg/Nm<sup>3</sup> a výhřevnost produkovaného plynu byla zhruba 10 MJ/Nm<sup>3</sup>.

Čištění vody pomocí plazmatu se řadí mezi pokročilé oxidační postupy. Jako modelové látky byly vybrány fenol, nikotin a barvivo Orange II. Tyto látky byly rozpuštěny ve vodě, která tangenciálně obíhá okolo oblouku v těle plazmatronu a dostává se tak do přímého kontaktu s intenzivním zdrojem dalekého ultrafialového záření, které má pro degradaci modelových látek dostatečnou energii. Pro degradaci jsou podstatné radikálové reakce probíhající ve vodě. Experimenty prokázaly úbytky modelových látek při energetické náročnosti v řádu stovek kWh/m<sup>3</sup>.

# ABSTRACT (EN)

A plasma torch (the source of plasma) with Gerdien arc was utilized as the source of energy in a reactor for gasification of biomass and for the degradation of organic compounds dissolved in water circling around the arc where the dissolved compounds are exposed to an intensive ultraviolet radiation.

Thermal plasmas have electrons, ions and neutrals in thermal equilibrium and are quite often characterized by higher pressures and temperatures than nonthermal plasmas. Therefore, thermal plasmas generally carry a huge amount of energy which can be employed for heating and subsequent gasification of various types of materials. Thermal plasma gasification reactors are operated at higher temperatures than conventional reactors which results in a very good composition with a high percentage of hydrogen and carbon monoxide in produced synthetic gas.

Spruce sawdust and spruce pellets were gasified at feeding rates up to 60 kg/h. Oxidizing media such as water, carbon dioxide, oxygen or their mixtures had to be added to the reactor during experiments to avoid the formation of solid carbon. The compositions of produced gas significantly corresponded to calculated compositions and the produced gas was of high quality – hydrogen content approximately 45 % vol., carbon monoxide approximately 48 % vol., a minimal presence of higher hydrocarbons and the tar content under 10 mg/Nm<sup>3</sup>. The lower heating value of the produced gas was at around 10 MJ/Nm<sup>3</sup>.

Plasma water treatment is applied in Advanced Oxidation Processes (AOP). Phenol, nicotine and azodye Orange II were chosen as model substances. These substances were dissolved in water which circles around the arc in a plasma torch body and were exposed to the extreme source of far ultraviolet radiation with a sufficient energy to degrade them. Radical reactions involving a hydroxyl radical play an important role in degradation processes. Experiments, lasting several minutes, revealed a significant decrease (40-90 %) in the concentrations of model substances. The energetic demand of the described water treatment was 250-500 kWh/m<sup>3</sup>.

ABSTRAKT (CZ).....	1
ABSTRACT (EN).....	2
OBSAH.....	3
SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	6
<b>1. ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
1.1 Cíle disertační práce.....	9
1.2 Motivace.....	9
1.2.1 Biomasa – obnovitelný zdroj energie.....	9
1.2.2 Odpadní voda.....	11
1.3 Plazma, zdroje a diagnostika plazmatu.....	12
1.3.1 Plazma.....	12
1.3.1.1 Termické plazma.....	15
1.3.1.2 Diagnostika plazmatu, entalpické sonda.....	16
1.3.2 Plazmatrony běžně používané pro účely zplyňování.....	17
1.3.3 Použitý plazmatron.....	18
1.3.3.1 Výhody použitého plazmatronu.....	19
<b>2. ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY</b> .....	<b>21</b>
2.1 Teoretická část.....	21
2.1.1 Syntézní plyn.....	21
2.1.2 Vlastnosti a využití syntézního plynu.....	23
2.1.2.1 Dehty v syntézním plynu .....	24
2.1.2.1.1 Způsoby měření dehtů .....	26

2.1.3	Energetická bilance procesu.....	27
2.1.4	Přestup tepla a vliv velikosti částice.....	30
2.2	Experimentální část.....	35
2.2.1	Zplyňovaný materiál, metody a instrumentace.....	35
2.2.2	Reaktor a zplyňovací systém.....	36
2.2.3	Experimentální parametry.....	37
2.3	Výsledky a diskuze.....	39
2.3.1	Diagnostika plazmatu entalpickou sondou.....	39
2.3.2	Analýza syntézního plynu.....	41
2.3.2.1	Ekvivalenční poměr gasifikace.....	45
2.3.2.2	Srovnání naměřeného a vypočteného teor. složení.....	46
2.3.2.3	Faktory ovlivňující složení syngasu.....	47
2.3.2.4	Energie produkovaného plynu.....	52
2.3.3	Analýza dehtů a pevných zbytků.....	55
<b>3.</b>	<b>DEGRADACE VE VODĚ ROZPUSTNÝCH LÁTEK.....</b>	<b>58</b>
3.1	Teoretická část.....	58
3.1.1	Metody čištění vody pomocí plazmatu.....	58
3.2	Experimentální část.....	60
3.2.1	Degradované látky.....	60
3.2.1	Vodní okruh.....	60
3.3	Výsledky a diskuze.....	62
3.3.1	Degradace fenolu.....	62
3.3.2	Mechanismus degradace fenolu.....	63
3.3.3	Degradace nikotinu a Orange II.....	65
3.3.4	Energetické náklady.....	66



<b>4.</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>68</b>
<b>5.</b>	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>70</b>
<b>6.</b>	<b>SEZNAM PUBLIKACÍ.....</b>	<b>80</b>

# SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

$n_i$	hustota iontů
$n_n$	hustota neutrálních částic
$n_e$	hustota elektronů
$U_i$	ionizační potenciál
$K$	Boltzmannova konstanta
$T$	teplota
$Q_w$	průtok chladicí vody
$C_{p_w}$	měrná tepelná kapacita vody
$\Delta T$	rozdíl teploty
$Q_g$	průtok vzorkovaného plynu
$\rho_w$	hustota vody
$\rho_g$	hustota plynu
$T_e$	teplota elektronů
$T_T$	teplota těžších částic (iontů, atomů a molekul)
ArC	katodová část oblouku stabilizovaná proudem plynu
WC	anodová část oblouku stabilizovaná vodním vírem
$\lambda_{\max}$	vlnová délka vyzařovaná s nejvyšší intenzitou
$b$	Wienova posunovací konstanta
$\text{Nm}^3$	normální kubický metr (teplota: 0 °C, tlak: 101325 Pa)
HHV	spalné teplo (High Heating Value)
SPE	extrakce na pevnou fázi
SPME	mikroextrakce z pevné fáze
$P_0$	elektrický příkon
$P_p$	výkonové ztráty v plazmatronu
$P_r$	výkonové ztráty v reaktoru
$P_{\text{gas}}$	čistý výkon použitelný k gasifikaci
$\eta_p$	účinnost plazmatronu
$H_{\text{plasma}}$	průměrná entalpie plazmatu
$\dot{m}_{\text{plasma}}$	hmotnostní průtok plazmatu
$\eta_E$	efektivita přenosu energie
$H_{\text{plasma}(T_r)}$	entalpie plazmatu (při teplotě $T_r$ )
$n_C$	počet uhlíkových atomů v sumárním vzorci
$n_H$	počet vodíkových atomů v sumárním vzorci

$n_O$	počet kyslíkových atomů v sumárním vzorci
$T_r$	teplota reaktoru
$C_p^\circ$	molární tepelná kapacita
A, B, C, D, E	konstanty (Shomatova rovnice)
$\Delta H_{(T_r-298)}$	energie ohřevu syngasu na teplotu reaktoru
$C_{(C)}$	pevný uhlík (condensed carbon)
slm	standardní litr za minutu (teplota: 0 °C, tlak: 101325 Pa)
$\chi$	vlhkost dřeva
$m_{H_2O}$	hmotnost vody ve dřevu
$m_{celk.}$	hmotnost suchého dřeva i s obsahem vody
h	koeficient přestupu tepla
S	povrch částice
t	čas
$T_s$	teplota povrchu částice
Q	přestup tepla
$Q_r$	radiační přenos tepla
k	součinitel tepelné vodivosti
D	lineární rozměr pevné částice (průměr)
f	funkce charakterizující proud plazmatu okolo částice
Re	Reynoldsovo číslo
Pr	Prandltovo číslo
$\dot{m}$	rychlost odpařování materiálu z povrchu částice
A	frekvenční faktor
$E_a$	aktivační energie
R	molární plynová konstanta
$q_0$	přestup tepla přes plynný obal částice k jejímu povrchu
Nu	Nusseltovo číslo
$\Delta H_{gas}$	gasifikační entalpie
$T_{prům.}$	průměrná teplota
$sel_{CO}$	selektivita pro oxid uhelnatý
$\dot{n}_{CO}$	molární průtok oxidu uhelnatého
$\dot{n}_{CO_2}$	molární průtok oxidu uhličitého
$\dot{n}_{CH_4}$	molární průtok methanu
LHV	výhřevnost syngasu
LHV	výhřevnost generovaného syngasu za čas

RO	podíl výhřevnosti produkovaného plynu za čas vůči příkonu plazmatronu
$\eta_m$	efektivita zplyňování
$H_g$	spalné teplo syngasu
$Q_g$	průtok syngasu
$H_b$	spalné teplo zplyňované biomasy
$Q_b$	podávané množství zplyňované biomasy
AOP	pokročilé oxidační postupy (Advanced Oxidation Processes)
c	koncentrace
$c_0$	počáteční koncentrace
R	průtok
V	objem
TC	celkový uhlík
TOC	celkový organický uhlík
TIC	celkový anorganický uhlík

# 1. ÚVOD

## 1.1 Cíle disertační práce

Předkládaná práce se zabývá využitím hybridně stabilizovaného oblouku pro dva odlišné účely:

- endotermický rozklad organických materiálů (biomasy) v reaktoru, na který je připevněno zařízení - plazmatron (generátor plazmatu) s hybridně stabilizovaným obloukem vytvářející proud plazmatu o velmi vysoké teplotě, který přináší energii pro rozklad potřebnou. Smyslem tohoto procesu je produkce energeticky bohatého výstupního plynu tvořeného především směsí vodíkem a oxidem uhelnatým. Proto je někdy celý proces nazýván jako gasifikace.
- rozklad organických ve vodě rozpustných látek rozpuštěných ve vodním systému stabilizujícím oblouk. Zde dochází k rozkladu rozpuštěných látek především působením dalekého ultrafialového záření emitovaného vlastním obloukem o vysoké intenzitě.

Cílem disertační práce bylo optimalizovat kvalitativní i kvantitativní chemické analýzy vstupujících látek a produktů vzniklých v obou aplikacích a principiálně ověřit vhodnost využití daného plazmatronu. V případě gasifikace se jednalo zejména o analýzy výstupního plynu. U druhé aplikace šlo o analýzy úbytku organických látek rozpuštěných ve vodním systému stabilizujícím oblouk.

## 1.2 Motivace

### 1.2.1 Biomasa – obnovitelný zdroj energie

Zásoby fosilních paliv nejsou neomezené, i když je nutné podotknout, že nové těžební technologie, nová naleziště a především nové technologie využití obnovitelných zdrojů jejich vyčerpání stále oddalují. Zásoby fosilních paliv podle současných poznatků i trendů spotřeb vydrží desetiletí a v případě uhlí i déle než 100 let [1]. Obnovitelné zdroje energie se zejména poslední dobou stávají stále častěji předmětem laických hovorů i vědeckých

prací. Obnovitelný zdroj energie je označení některých vybraných, na Zemi přístupných forem energie, získaných primárně především z jaderných přeměn v nitru Slunce. Dalšími zdroji jsou teplo zemského nitra a setrvačnost soustavy Země-Měsíc. Lidstvo tyto obnovitelné zdroje čerpá ve formách slunečního záření, větrné energie, vodní energie, energie přílivu, geotermální energie, biomasy a dalších.

Obnovitelný zdroj energie z globálního hlediska emisemi nepřispívá ke zvyšující se koncentraci oxidu uhličitého v atmosféře a tedy ani ke klimatickým změnám, kteréžto, ať jsou, či nejsou způsobeny člověkem, mohou fatálně ovlivnit život na Zemi.

Množství produkované biomasy je enormní – 105 miliard tun přepočtených na uhlík ročně a přibližně půlka je produkována na souši a druhá v oceánech [2]. Díky takovému množství je biomasa třetím největším zdrojem energie (po uhlí a ropě) na Zemi [3]. Biomasa je jako zdroj energie nejjednodušším způsobem, spalováním, využívána velmi dlouho, pravděpodobně byla takto využívána již před příchodem druhu Homo sapiens ve středním pleistocénu, tedy velmi přibližně před miliónem let [4].

Gasifikace biomasy je jedna z těch efektivnějších možností jejího zužitkování. Tato metoda není nová. Již v r. 1609 Jan Baptista van Helmont, belgický chemik a fyzik, zjistil, že je při ohřevu dřeva či uhlí produkován plyn [5] a lidstvo je tímto objevem doprovázeno skrz historii doposud. Na příklad v období 2. světové války pro nedostatek kapalných pohonných hmot nebyly ani v Čechách žádnou raritou automobily jezdící na dřevoplyn [6], i když je jisté, že současné metody gasifikace, ačkoli mají společný základní princip, budou mnohem efektivnější, produkce dehtů bude řádově nižší atd.

Environmentální dopad využití biomasy na obecné rovině má tyto pozitivní efekty:

- redukce exhalací oxidu uhličitého
- redukce množství organických odpadů
- obnovitelnost a snížení závislosti na fosilních palivech

Je ale potřeba zmínit i efekty negativní:

- ekonomicky náročnější
- přispívá ke znečištění atmosféry produkcí methanu, oxidu uhelnatého,  $\text{NO}_x$  a dalších škodlivých látek mnohdy ve vyšší míře než využití tradičních zdrojů energie jako je uhlí či zemní plyn
- produkce biomasy je často doprovázena zvýšenou spotřebou pohonných hmot
- vysoká náročnost z hlediska plochy

Principiálně vyzkoušet a případně najít limity využití hybridně stabilizovaného oblouku

pro tento účel byla zcela nová idea, která do dnešní doby nebyla aplikována nikde jinde na světě. Nutno podotknout, že hybridně stabilizovaný oblouk má zcela nestandardní parametry, které přinášejí řadu výhod a využití (či alespoň prověření) tohoto oblouku pro gasifikaci biomasy se přímo nabízí.

## 1.2.2 Odpadní voda

Ačkoli se množství znečišťujících látek vypouštěných do řek se za posledních dvacet let snížilo o 86 % (z původního množství 146,5 tisíce tun v roce 1990) [7], uvádí se, že více než 14.000 lidí denně zemře v důsledku znečištění vody [8].

Charakter látek znečišťujících odpadní vodu se velmi liší a ovlivňuje tak i metodu čištění. Základní dělení znečišťujících látek je na látky organické/anorganické, rozpuštěné/nerozpuštěné či biologicky rozložitelné/nerozložitelné, z čehož vyplývají i dosti rozdílné metody pro stanovení znečištění odpadních vod, jejichž výčet by byl rozsáhlý. Rozdělení podle charakteru znečištění je shrnuto v Tab. 1.

K čištění odpadních vod je využíváno fyzikálních, chemických a biologických procesů a jejich kombinací, kteréžto jsou stále zkoumány a zdokonalovány.

Možnost úpravy vody, která přímo stabilizuje oblouk, je dosti specifická, neboť voda se zde dostává do kontaktu s velmi intenzivním zdrojem ultrafialového záření. Z energetického hlediska je vzhledem k průtokům tato metoda značně náročná, ale přesto si lze představit oblasti (zvláště nebezpečné odpady (např. toxické či výbušné)), kde by mohla najít uplatnění.

Tab. 1 Rozdělení znečišťujících látek dle jejich charakteru [9]

Charakter znečištění		
Mikroorganismy	Patogenní bakterie, viry, vajíčka malých organismů	Riziko při koupání a konzumaci dobře tepelně nezpracovaných vodních organismů
Biologicky rozložitelný organický materiál	Snížení obsahu kyslíku ve vodě	Úhyn ryb, zápach
Jiné organické materiály	Detergenty, pesticidy, tuk , olej, barviva, fenoly, kyanidy...	Toxický efekt, akumulace v potravním řetězci
Živiny	Dusík, fosfor, amoniak	Nadměrná eutrofizace, snížení obsahu kyslíku, toxický efekt
Kovy	Hg, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni...	Toxický efekt, bioakumulace
Jiné anorganické materiály	Kyseliny, hydroxidy...	Koroze, toxický efekt
Tepelný efekt	Ohřátá voda	Změna životních podmínek pro živé organismy
Zápach (či chuť)	Sirovodík...	Toxický efekt
Radioaktivita		Toxický efekt, akumulace

## 1.3 Plazma a zdroje plazmatu

### 1.3.1 Plazma

Často se odhaduje, že 99 % hmoty známého vesmíru je v plazmovém skupenství, což je jistě pouze nepřesný odhad, nicméně nám říká, že žijeme obklopeni relativně malým podílem ostatních skupenství. I na Zemi se ale plazma přirozeně vyskytuje a to ve vodivých kanálech blesků či v ionosféře.



Plazma je ionizovaný plyn a sestává se tedy obecně z elektronů, iontů, atomů a molekul, který vykazuje kvazineutrální chování. Stupeň ionizace v plynech může být vyjádřen Sahovou rovnicí:

$$\frac{n_i}{n_n} \sim 2,4 \times 10^{21} \frac{T^{3/2}}{n_e} e^{\frac{-U_i}{KT}} \quad (1),$$

kde  $n_i$  je hustota iontů,  $n_n$  je hustota neutrálních částic,  $n_e$  je hustota elektronů,  $U_i$  je ionizační potenciál,  $K$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  je teplota plazmatu. Ze vztahu lze vypočítat stupeň ionizace pro vzduch při pokojové teplotě ( $n_i/n_n \sim 10^{-122}$ ). Stupeň ionizace je tedy za těchto podmínek velmi nízký, ale se vzrůstající teplotou stupeň ionizace poroste a ve chvíli, kdy se  $U_i$  začne blížit součinu  $KT$ , poměr  $n_i/n_n$  stoupá a plyn se stává ionizovaný. V případě 1% a vyšší ionizace lze obecně hovořit o plazmatu. Vzhledem k ionizaci vede plazma elektrický proud.

Představa nabitých částic v neutrální matici vedla fyzika Irvinga Langmuira studujícího mimo jiné termickou emisi vláken ve vakuu ve 20. letech minulého století k zavedení pojmu plazma (plasma), protože viděl podobnost ionizovaného plynu a krevní plazmy, ve které jsou rozptýleny červené a bílé krvinky, krevní destičky atp. [10].

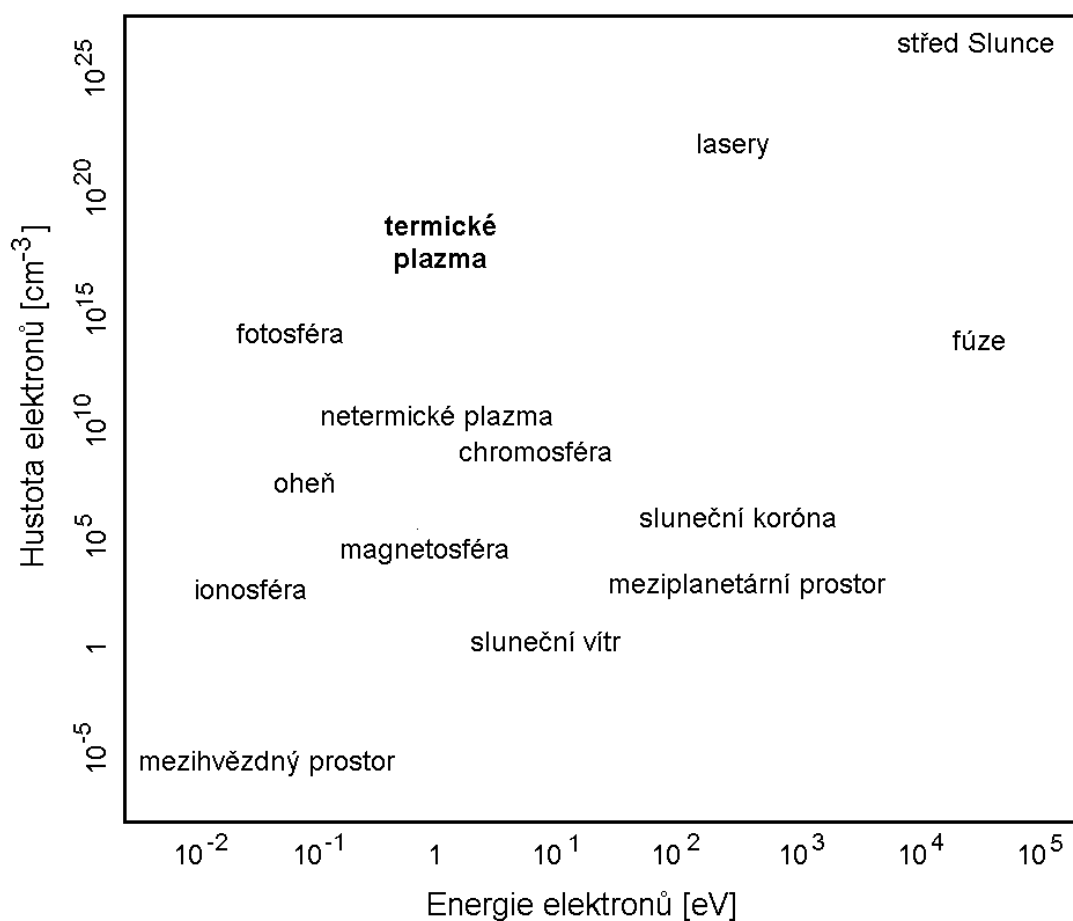
Plazma musí dále z makroskopického hlediska splňovat výše zmíněnou podmínku kvazineutrality - ve větším objemu je souhrn kladných a záporných částic neutrální. Tato vlastnost z množiny IV. skupenství, jak se plazma někdy triviálně nazývá, vylučuje svazky nabitých částic.

Plazma vykazuje tzv. kolektivní chování, což znamená, že je jako celek schopno generovat elektrická a magnetická pole a i na taková pole jako celek reagovat.

Plazma také můžeme dělit podle toho, zda jsou elektrony, ionty a neutrální částice v tepelné rovnováze, tedy že se všechny částice řídí podle jednoho Maxwellovo–Boltzmannovo rozdělení rychlostí. Plazma termické je tedy plazma, ve kterém jsou elektrony, ionty a neutrální částice v tepelné rovnováze a plazma netermické je to, ve kterém v rovnováze nejsou [11]. Velmi obecně lze generalizovat, že plazma, ve kterém jsou srážky mezi jednotlivými částicemi četné (vyšší tlak) a jednotlivé složky plazmatu mají vysokou energii, bývá v tepelné rovnováze (tedy termické). Naopak netermické plazma (též nerovnovážné [12]) se vyznačuje nižšími energiemi a tím, že teplota (kinetická teplota) elektronů je výrazně vyšší než teplota těžších složek plazmatu, tedy iontů, atomů a

molekul. Plazma využívané pro účely zplyňování i degradaci látek ve vodě rozpuštěných popsané v této práci je plazma termické, které do procesu přináší velké množství energie při relativně malé hmotnosti.

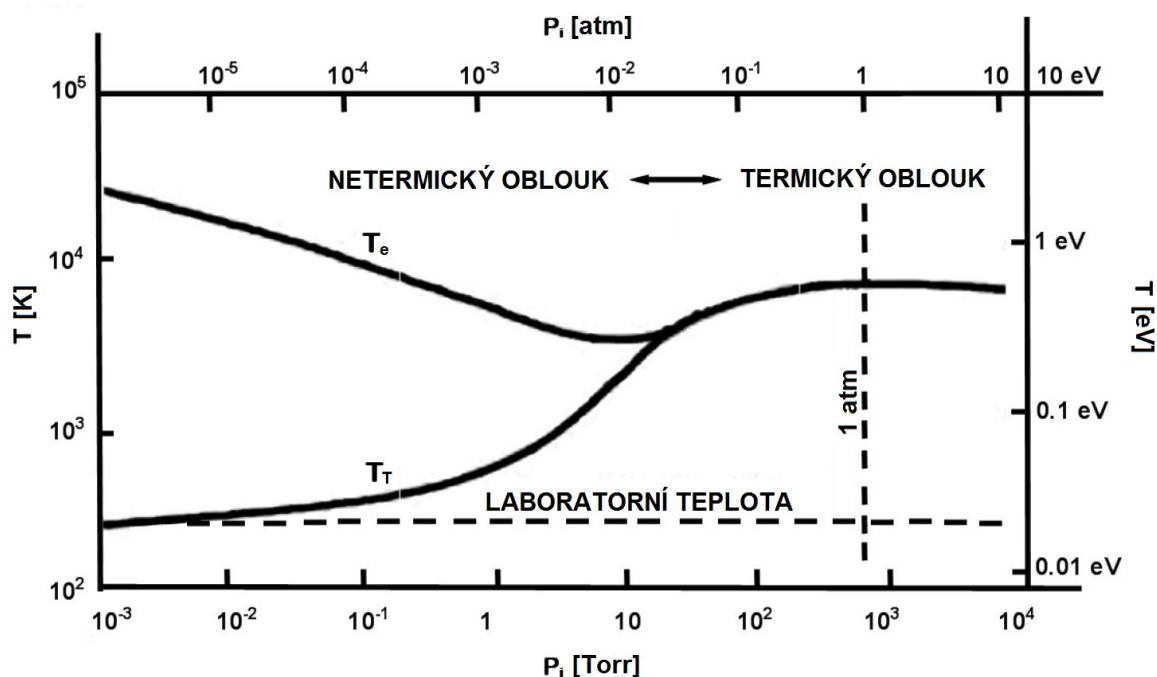
Plazma lze rozdělit do různých charakteristických skupin podle hustoty elektronů na objem a energie (či teploty) elektronů (Obr. 1) [13, 14]. Z grafu je patrné, že termické plazma se vyznačuje vysokou hustotou elektronů, díky níž je tedy možné dosažení rychlé tepelné rovnováhy všech složek plazmatu. Extrémně vysoké energie elektronů panují ve fúzním plazmatu, což je vlastně i příčina, proč vývoj tokamaků a stellarátorů tak vhodných pro výrobu „čisté“ energie stále nedosáhl takové úrovně, aby mohly být komerčně využívány – vnitřní stěny těchto reaktorů mají vzhledem k nestabilitám plazmatu příliš nízkou životnost [15, 16].



Obr. 1 Klasifikace plazmatu dle hustoty a energie elektronů

### 1.3.1.1 Termické plazma

Termické plazma je většinou generováno za atmosférického nebo i vyššího tlaku a teplota elektronů ( $T_e$ ) a teplota těžších částic ( $T_T$ ) jsou v takzvané lokální termické rovnováze ( $T_e \sim T_T$ ). Jeden z běžných způsobů generování termického plazmatu je elektrický oblouk. Z Obr. 2 je patrné, že se vzrůstajícím tlakem se srovnávají i obě teploty [17].



Obr. 2 Vliv tlaku na teplotu elektronů ( $T_e$ ) a teplotu těžších částic ( $T_T$ ) [17]

Elektrony i těžší částice se řídí stejným Maxwellovým-Boltzmannovým rozdělením a lze pak určit i jednu teplotu termického plazmatu. Termické plazma se vyznačuje velmi vysokými teplotami (ve výpočtech lze narazit až na 25 000 K [18]) a tedy i vysokou energetickou hustotou, díky čemuž je vhodné jeho využití v procesech vyžadujících rychlý přenos tepla a redukci rychlostních konstant. Termické plazma se tedy uplatňuje v mnoha oblastech od zplyňování, přes metalurgii, řezání, svařování až po nanášení mechanicky a tepelně odolných vrstev [19, 20].

Termické plazma má proti horkému plynu v neplazmovém skupenství v případě zplyňování i výhodu vyšší efektivity přestupu tepla než by odpovídalo běžné konvekci. To je dáno tím, že přenos tepla není způsoben pouze přenosem kinetické energie atomů a

molekul plynu, ale vzhledem k ionizaci a disociaci plazmatu též přenosem tepla ve formě ionizačních a disociačních energií. Dále je nutné zmínit, že volné elektrony v plazmatu zvyšují jeho tepelnou vodivost, což rovněž přispívá k celkovému zvýšení přestupu tepla mezi plazmatem a zplyňovanou látkou [21].

### 1.3.1.2 Diagnostika plazmatu, entalpická sonda

Vzhledem k různorodému charakteru plazmatu je jeho diagnostika vcelku široký pojem. Lze ji rozdělit na kategorie:

- sondy

jedná se o sondy, které se vpravují přímo do plazmatu a měří se voltampérová či magnetická charakteristika plazmatu (např. Langmuirovy sondy)

- emisní spektroskopie

měří se záření přímo emitované plazmatem a lze využít jevy jako Dopplerův posun, Starkův efekt či poměry intenzit jednotlivých spektrálních čar, které závisí na teplotě a tlaku plazmatu

- stimulovaná spektroskopie

absorpční spektroskopie, laserem indukovaná fluorescence, emisní spektroskopie vybuzená proudem neutrálních částic a mnohé další silně závislých na daném experimentu

- optická diagnostika volných elektronů

- diagnostika neutronů pro fúzní plazma

Pro diagnostiku plazmatu lze také využít zařízení zvané entalpická sonda. Tato technika je už známá z počátku 60. let [22] a je užitá v mnoha publikacích [např. 23, 24]. Entalpická sonda je vodou chlazená nerezová trubice většinou ve tvaru písmene „L“, jejíž hrot je namířen proti proudu plazmatu. Měření probíhá ve dvou krocích: 1) plazma do sondy neproudí, je pouze měřen tok tepla do sondy (tara), 2) ideálně za izokinetických podmínek je vzorkován nastavený průtok plazmatu a vzorek je analyzován na hmotnostním spektrometru (vzorkování). Rozdíl tepelné zátěže v chladicích okruzích sondy v obou těchto případech odpovídá energii extrahovaného vzorku. Specifickou entalpii plazmatu v místě vzorkování lze vypočítat dle následující rovnice [25]:

$$h = \frac{(Q_w \rho_w c_p \Delta T)_{\text{vzorkování}} - (Q_w \rho_w c_p \Delta T)_{\text{tara}}}{Q_g \rho_g} \quad (2),$$

kde  $H_{\text{plasma}}$  je specifická entalpie vzorkovaného plynu,  $Q_w$  je průtok chladicí vody,  $c_p$  je měrná tepelná kapacita vody,  $\Delta T$  rozdíl teploty vody v chladicích okruzích,  $Q_g$  je průtok vzorkovaného plynu při 0°C a 101,3 kPa,  $\rho_w$  je hustota vody a  $\rho_g$  je hustota plynu při 0°C a 101,3 kPa.

Analýza vzorkovaného plynu/plazmatu spolu s kalorimetrickými měřeními umožňuje v souladu se vztahem 2 výpočet těchto parametrů plazmatu: entalpie, teplota, rychlost, hustota, dynamický tlak a dále tepelný tok do sondy.

### 1.3.2 Plazmatrony běžně používané pro účely zplyňování

Termické plazma využívané pro účely zplyňování je zejména generováno vysokofrekvenční či běžněji radiofrekvenční indukci nebo elektrickým obloukem. Generování termického plazmatu elektrickým obloukem je v oblasti zplyňování běžnější [26] a v drtivé většině současných aplikací je využit stejnosměrný proud, i když zdroje pro střídavý proud mohou být výrazně levnější [27]. Obloukem generované plazma je vytvářeno ve dvou konfiguracích:

- transferovaný oblouk, kdy je jedna z elektrod umístěna mimo vlastní zdroj plazmatu a může jím být zplyňovaný materiál (takové řešení předpokládá jisté vlastnosti jako např. vyšší vodivost u zplyňovaného materiálu)
- netransferovaný oblouk (obě elektrody jsou součástí zdroje plazmatu)

Netransferovaný oblouk využívá i dále popsany zdroj plazmatu použitý v této práci.

Parametry, které ovlivňují vlastnosti produkovaného plazmatu, jsou proud a napětí na elektrodách a druh a množství plynu, který plazmatronem proudí. Vysoké proudové hustoty i teploty u plazmatronů s obloukem generovaným plazmatem vedou k erozi elektrod, což limituje životnost vlastního plazmatronu a spektroskopicky lze atomy uvolněné erozí odhalit [28].

V mnoha zplyňovacích reaktorech se používají plazmatrony s čistě plynovou stabilizací [29, 30]. Tyto plazmatrony jsou podstatně jednodušší zařízení než použitý plazmatron a průtok produkovaného plazmatu je vzhledem k výkonu vyšší, což má za následek to, že plazma obsahuje méně energie – typicky do 10 MJ/kg [31, 32]. Tento fakt je spíše

nevýhodou z důvodů naředění výsledných produktů plyny pocházejících z plazmatu a nižší energetickou účinností, protože rozdíl teplot plazmatu a výsledných produktů je nízký, v plazmatronu dochází v ohřevu vyššího množství plynů a v neposlední řadě koeficient přestupu tepla mezi plazmatem a zpracovávanou látkou je nižší než v případě plazmatu s vyšší teplotou. Použitý plazmatron se vyznačuje velmi vysokou energií plazmatu – přes 200 MJ/kg [33] a nízkým hmotnostním průtokem, což jej činí velmi vhodným v případě některých aplikací.

### 1.3.3 Použitý plazmatron

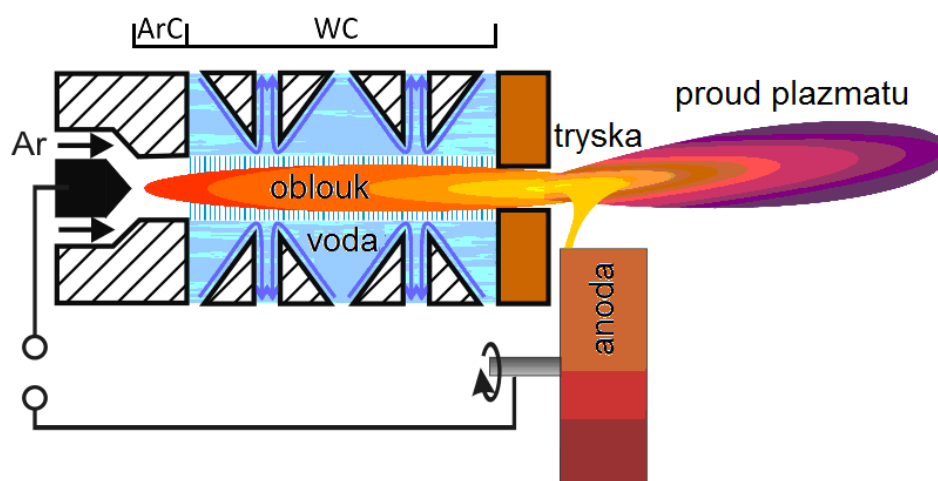
Elektrický obloukový výboj stabilizovaný vodním vírem popsali v letech 1922 a 1923 Gerdien a Lotz [34, 35]. Často je proto tento výboj nazýván Gerdienovým obloukem. První kvantitativní experimentální údaje o tomto typu oblouku byly získány v 50. letech minulého století pod vedením G. Maeckera na Universitě v Mnichově [36]. Pro vodou stabilizované plazmatrony jsou charakteristické vysoké výkony při velmi malých hmotnostních průtocích plazmatu ve srovnání s plazmatrony, kde je oblouk stabilizován pouze proudem plynu. To vede k extrémně vysokým hodnotám energie plazmatu a velmi vysoké účinnosti využití energie plazmatu pro ohřev látek vnesených do plazmatu. Vzhledem k malému průtoku plazmatu je však účinnost urychlování částic v plazmatu poměrně nízká. Pro některé aplikace, na příklad pro plazmové stříkání (plasma spraying), což je metoda, při níž je proudem plazmatu nanášena ochranná vrstva (kovová, keramická, kompozitní či polymerní), je tato vlastnost plazmatu nevýhodná.

Na základě kombinace stabilizace oblouku kapalinou a plynem se na Ústavu fyziky plazmatu AV ČR podařilo vytvořit plazmatron, který zachovává vysoký tok energie a vysokou účinnost ohřevu látek, které jsou charakteristické pro vodou stabilizované plazmatrony, podstatně se však rozšiřuje možnost kontroly kinetické energie plazmatu.

Hybridní plazmatron je tvořen dvěma stabilizačními komorami v sérii. V katodové části je oblouk stabilizován proudem plynu (ArC, viz obr. 3), čili katoda (v našem případě z wolframu) je omývána proudem argonu. Plazma z katodové části vstupuje do druhé stabilizační komory, kde je sloupec oblouku stabilizován vodním vírem (WC, viz obr. 3). Vodní vír vzniká v důsledku tangenciálního vstřikování vody ze stěny této stabilizační komory. Voda je ze stabilizační komory tangenciálně i odváděna. Samotné plazma je tvořeno argonem a vodou, jež se odpařuje z vnitřní strany vodního víru, ovšem vzhledem

k velmi vysokým teplotám je nutné mluvit spíše o ionizovaném argonu, vodíku a kyslíku. V ose plazmatu při příkonu 100 kW dosahuje teplota 19000 K. Tato teplota byla měřena pomocí optické emisní spektroskopie [37]. V důsledku rozdílu tlaků mezi komorou plazmatronu a vnějším prostředím vzniká proud horkého plazmatu s rychlostí několika km/s.

Jestliže je jako stabilizační plyn použit plyn s nízkou měrnou tepelnou kapacitou, v našem případě argon, je vliv plynu na energetickou bilanci oblouku malý. Navíc je délka plynem stabilizované části sloupce oblouku podstatně menší než délka sloupce s vodní stabilizací. Parametry hybridně stabilizovaného plazmatronu byly publikovány v mnoha experimentálních studiích [38, 39].



Obr. 3 Schéma plazmatronu s hybridně stabilizovaným obloukem. ArC: plynem stabilizovaná část oblouku, WC: vodou stabilizovaná část oblouku

### 1.3.3.1 Výhody použitého plazmatronu

Výhody použitého plazmatronu je nutné popsat v kontextu plánovaného využití. Extrémní vlastnosti plazmatu přinášejí v oblasti zplyňovacích technologií tyto výhody:

- mnohem vyšší teploty než v konvenčních reaktorech
- vysoká energie, vysoká efektivita přestupu tepla
- redukce časových konstant, vysoké rychlostní konstanty
- redukce objemu reaktoru
- lepší kontrola produkovaných plynů, nízký obsah dehtů a z těchto důvodů

jednodušší příprava produkovaných plynů pro další využití

- produkovaný plyn má vysokou kalorickou hodnotu
- velmi široký okruh teoreticky zplyňovaných látek.

V souvislosti s výhodami je patřičně zmínit i jisté nevýhody. Hlavní nevýhoda spočívá ve využití elektrické energie, jejíž průměrná cena stoupá [40] a v tom, že životnost některých součástí plazmatronu, zejména elektrod, se pohybuje v řádu desítek hodin, což v případě některých využití může představovat značný problém. Jistou překážku pro plazmové zplyňování představuje i značná počáteční finanční náročnost [41].

Při degradaci látek rozpuštěných ve vodě a proudících v těsné blízkosti oblouku s velmi vysokou teplotou dochází k tomu, že jsou tyto degradované látky vystaveny účinkům ultrafialového záření. Uspořádání plazmatronu navíc zajišťuje unikátní dlouhodobé působení ultrafialového záření na degradované látky, což třeba v případě impulsních laserů možné není. Záření oblouku má spektrální i spojitý charakter. Vlnovou délku ( $\lambda_{\max}$ ), která je vyzařována s nejvyšší intenzitou, lze pro spojitou složku záření počítat dle Wienova posunovacího zákona:

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T} \quad (3),$$

kde  $b$  je Wienova posunovací konstanta ( $2,898 \times 10^{-3}$  m K) a  $T$  termodynamická teplota. Pro běžně nastavené hodnoty (100 kW) leží oblast spojitého spektra vyzařovaná s nejvyšší intenzitou v oblasti dalekého ultrafialového záření s vysokou energií emitovaných fotonů ( $\lambda_{\max} = 153$  nm).

Extrémní hodnoty plazmatu lze samozřejmě využít i v mnoha dalších aplikacích. Poslední dobou se stává velmi populární plazmové stříkání, kdy je nanášená látka do plazmatu vpravována v podobě suspenze, tedy nikoli obvyklého prášku. Tento postup má výhodu v možnosti použití velmi malé velikosti nanášených částic, což slibuje vylepšení parametrů nanášených vrstev [42]. Tento postup má ale vyšší energetické nároky z důvodů nutnosti odpaření suspenzní kapaliny a proto je využití hybridně stabilizovaného plazmatronu pro tento účel velmi vhodné [43].



## 2. ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY

### 2.1 Teoretická část

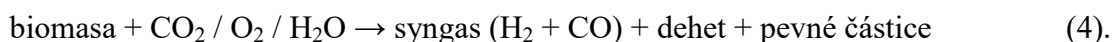
#### 2.1.1 Syntézní plyn

Gasifikace biomasy (též zplyňování či termochemická konverze) za produkce syntézního plynu (syngasu, směsi zejména vodíku a oxidu uhelnatého) představuje obnovitelný zdroj energie, kdy hlavní energetický výstup není ve formě tepla či elektrické energie ale chemické látky, což má řadu výhod. Syntetický plyn se dá uložit a využít k výrobě elektrické energie, tepla či k organické syntéze později. Na příklad ve Francii, kde je elektrická energie vyráběna zhruba z 80 % v jaderných elektrárnách [44], jejichž výkon nelze dostatečně rychle přizpůsobovat aktuální spotřebě, je gasifikace vítaná možnost konverze elektrické energie v „energii chemickou“ a je tomuto tématu věnována značná pozornost.

Pokud dochází pouze k ohřívání materiálu a to na teploty 400 až 900°C a není do systému dodáváno žádné oxidační medium jako oxid uhličitý či voda, jedná se o pyrolýzu [45]. Pyrolyzní produkty jsou velmi často heterogenní směsí mnoha látek, jejichž využití bývá značně komplikované [46]. Pokud do systému dodáváme stechiometrické či nadstechiometrické množství kyslíku v jakékoli formě a výsledné produkty jsou především oxid uhličitý a voda, jde se o spalování.

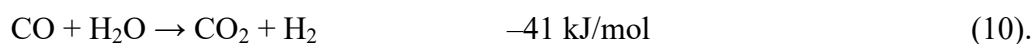
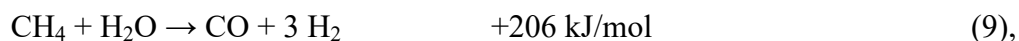
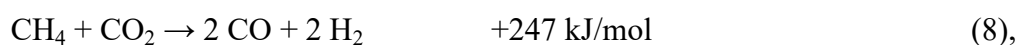
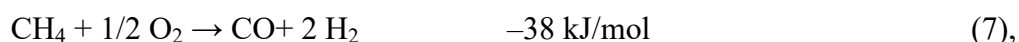
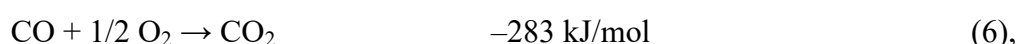
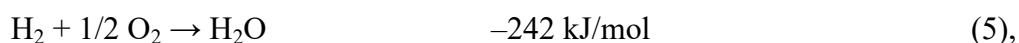
V případě, že je do zplyňovacího procesu dodáváno podstechiometrické množství kyslíku, hovoříme pak o zplyňování či gasifikaci. Existují různé způsoby gasifikace, respektive různé způsoby dodání energie pro tento endotermický proces. V klasických gasifikačních reaktorech může být potřebná energie produkována částečnou oxidací biomasy vzduchem [47,48]. Tento způsob gasifikace se označuje jako autotermální. Autotermální gasifikace je výhodná zejména proto, že systém je jednodušší z důvodu nepřítomnosti externího zdroje energie, což ale vyvažují nevýhody ve složení produkovaného plynu. Ten má pochopitelně vysoký obsah oxidu uhličitého a vody, který snižuje výhřevnost produkovaného syngasu. Vzhledem k tomu, že autotermální gasifikace je obecně spjata s nižšími teplotami, dochází ke zvýšené produkci methanu, vyšších uhlovodíků i dehtů. Uvádí se, že pouze polovina spalného tepla obsaženého v produkovaném plynu je ve formě vodíku a oxidu uhelnatého [49].

U plazmového zplyňování biomasy, kterým se zabývá i tato práce, byla potřebná energie dodávána plazmatem a oxid uhličitý, kyslík a voda byly přidávány pouze tak, aby teoretické složení výstupního plynu obsahovalo především vodík a oxid uhelnatý (a argon, který ovšem do celého procesu vstupoval jen jako přenašeč energie, případně jako kalibrační plyn), tedy množství dodávaného kyslíku do systému je tzv. substechiometrické. Celý proces zplyňování lze shrnout do zdánlivě jednoduché rovnice:



Proces gasifikace je ale ve skutečnosti dosti komplikovaný děj, který lze zjednodušeně rozdělit do 3 fází. Nejprve dochází k ohřevu a odpařování vlhkosti z biomasy, následně k její vaporizaci a poté k chemickým reakcím popsaným níže [50]. Všechny 3 fáze se samozřejmě v celém procesu částečně překrývají. Nelze například předpokládat, že se celulózní jednotka o molekulové hmotnosti přes 500 000 g/mol může dostat do plynného skupenství jako jeden celek, ale bude nejprve docházet k tzv. krakování, tedy ke štěpení vazeb C-C a vzniku jednodušších molekul i řadě dalších reakcí, které předcházejí reakcím běžně k popisu gasifikace používaných a jejichž termodynamická data jsou známá [51, 52]; hodnota uvedená za reakcí je entalpie reakce při teplotě 298 K.

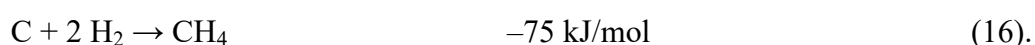
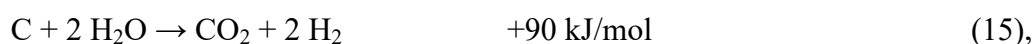
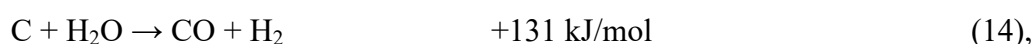
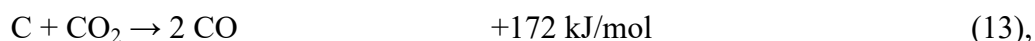
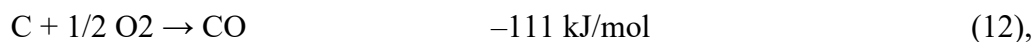
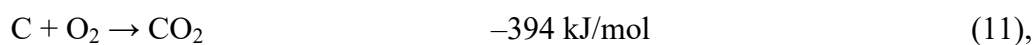
Homogenní reakce v plynném skupenství:



Homogenní reakce v plynném skupenství lze rozdělit na ty, které popisují úplnou oxidaci (5, 6), kdy jsou produkty voda nebo oxid uhličitý a na reakce, při kterých je produkován oxid uhelnatý nebo vodík (7 – 10). Voda v uvedených reakcích je v plynném skupenství a do úvah o energetické náročnosti jednotlivých procesů je ještě nutné zahrnout její vysoké výparné teplo ( $\Delta H_{\text{vap}} = 44 \text{ kJ/mol}$ ), protože pokud byla voda do reaktoru přidávána jako oxidační medium, bylo tak činěno v kapalném skupenství. Z uvedeného pak plyne, že endotermické reakce s oxidem uhličitým a vodou jsou z energetického pohledu náročné

podobně a pokud se jako oxidační medium použije kyslík, je pak proces exotermický.

Heterogenní reakce:



Ve skupině heterogenních reakcí vystupuje na straně reaktantů pevný uhlík, který jako uhlíkatý zbytek (char) při zplyňování biomasy vzniká. Podobná energetická náročnost při oxidaci oxidem uhličitým a vodou je patrná i v této skupině reakcí.

## 2.1.2 Vlastnosti a využití syntézního plynu

V ideálním případě by byl syntézní plyn (syngas) tvořen výhradně vodíkem a oxidem uhelnatým a jiné plyny, dehet a pevné částice by nebyly produkovány. To ale není reálné, tak je produkový plyn zpravidla ještě dočišťován. Při výrobě elektrické energie ze syngasu lze téměř obecně tvrdit, že čím větší zplyňovací reaktor, tím vyšší účinnost a že čím účinnější technologie pro zpracování syngasu, tím vyšší nároky na jeho kvalitu. Například často využívané palivové články dosahují účinnosti přes 60 % do elektrické energie, ale jsou choulostivé na čistotu syngasu [53].

V případě použití konvenčního plynového plazmového hořáku, kdy je jako plyn pro produkci plazmatu využit dusík či vzduch, je produkový syngas vždy dusíkem naředěn. Dusík se gasifikačních reakcí zúčastňuje pouze minimálně a to především v případech vysokých gasifikačních teplot, kdy mohou být produkovány oxidy dusíku [54]. Obsah dusíku v syngasu pak může být až 60 % [55]. Toto naředění samozřejmě způsobuje i značné snížení výhřevnosti syngasu a může komplikovat jeho další využití.

Vyprodukovaný syngas může být využit různými způsoby:

- Spalováním (pomocí již výše zmíněných palivových článků, kogeneračních jednotek atp.) za výroby tepla a především elektrické energie s vysokou efektivitou.
- Pro organickou syntézu (výroba chemických sloučenin, např. pohonných hmot). Zde je významná především reinkarnovaná Fischer-Tropschova syntéza, kdy jsou kapalné uhlovodíky katalyticky za vysokých teplot i tlaků vyráběny z vodíku a oxidu uhelnatého.
- V průmyslu souvisejícím se zpracováním oxidu uhličitého.

Energetický obsah (spalné teplo, HHV) syntetického plynu je tedy ovlivněn oxidačním médiem ale pochopitelně i zplyňovací technologií. Uvádí se, že v případě autotermální gasifikace se vzduchem bývá energie vyprodukovaného plynu zhruba 4–7 MJ/Nm<sup>3</sup> a při použití čistého kyslíku 12–28 MJ/Nm<sup>3</sup> [56, 57]. Takto vysoké hodnoty jsou ale poněkud zavádějící, protože například spalné teplo 1 Nm<sup>3</sup> vodíku je 12,7 MJ, kdežto v případě methanu je to téměř 40 MJ. U vyšších uhlovodíků bychom samozřejmě zaznamenali ještě vyšší hodnoty. Z těchto důvodů bude energetická hodnota vyprodukovaného plynu uváděna i v jiných jednotkách než MJ/Nm<sup>3</sup> jako například v podílu spalného tepla ve vyprodukovaném plynu vůči spalnému teplu vstupních materiálů. Energetický obsah syntézního plynu vyprodukovaného z biomasy pomocí hybridního plazmatronu se v ideálních případech pohyboval okolo 12 MJ/Nm<sup>3</sup> a podíl spalného tepla ve vyprodukovaném plynu vůči spalnému teplu vstupních materiálů byl cca 3.

### 2.1.2.1 Dehty v syntézním plynu

Obsah vodíku a oxidu uhelnatého a energetická hodnota syntetického plynu jsou důležité parametry, avšak obsah dehtů také, protože jejich vyšší obsah může do značné míry limitovat jeho další využití vzhledem ke znečištění vedení, nárůstu opotřebení pohyblivých částí, snížení efektivity a tím pádem i k navýšení provozních nákladů.

Dehty jsou komplexní směsi mnoha organických látek a existuje několik definic, co vlastně dehty jsou. Běžně se uvádí, že to jsou aromatické a polyaromatické kontaminanty s molekulovou hmotností vyšší než benzen, které kondenzují při pokojové teplotě [58].

Jejich klasifikace dle aromatické struktury je uvedena v Tab. 2 [59].

Tab. 2 Klasifikace dehtů dle jejich aromatické struktury

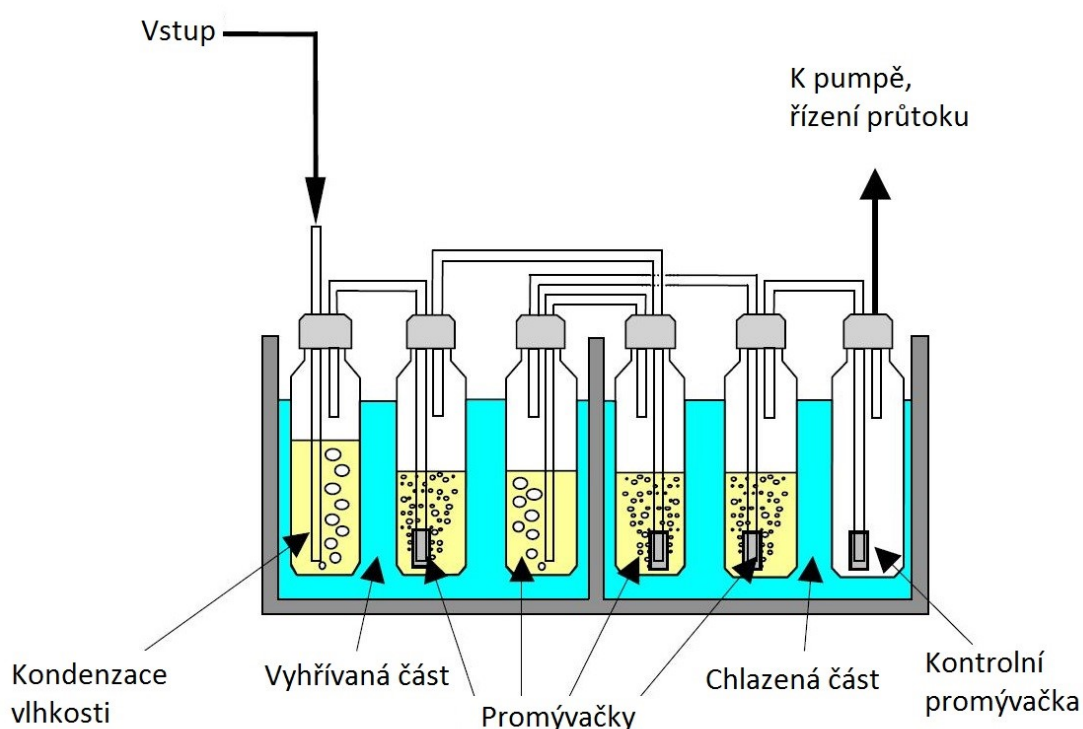
Skupina dehtů	Název	Charakteristika	Typický zástupce
1	GC - nedetekovatelné	Velmi vysoká molekulová hmotnost	
2	Heterocyklické	Obsahují heteroatom (i mimo benzenové jádro), rozpustné ve vodě	Pyridin, fenoly, kresoly...
3	Lehké aromatické	Obsahují jedno benzenové jádro	Toluen, xyleny...
4	Lehké polyaromatické	Obsahují dvě nebo tři benzenová jádra	Inden, naftalen...
5	Těžké polyaromatické	Obsahují více než tři benzenová jádra	Fluoranthen, pyren...

V případě vyššího obsahu dehtů pro danou aplikaci se musí syntézní plyn čistit a obsah dehtů redukovat. V zásadě lze postup čištění rozdělit na dvě skupiny [60]:

- primární metody (in situ) – přizpůsobení zplyňovacích podmínek uvnitř reaktoru a vylepšení parametrů syntézního plynu, optimalizace geometrie reaktoru, přidávání katalyzátoru přímo do reaktoru
- sekundární metody (ex situ) – čištění plynu za reaktorem kondenzací (vypírky) či chemickou konverzí (částečná oxidace, katalytické krakování)

### 2.1.2.1.1 Způsoby měření dehtů

Různorodost vlastností dehtů komplikuje i jejich analýzu. Studie o dehtech „Tar Protocol“ se opírá především o kondenzační metodu, kdy je vzorek probubláván isopropanolem (viz Obr. 4) [61]. Dehtem „obohacený“ isopropanol je pak zakoncentrován a koncentrát analyzován pomocí plynové chromatografie. Touto metodou se z analytického hlediska docilují vynikající výsledky a nepotřebuje vlastní kalibraci, protože při správném provedení se množství zachycených dehtů blíží 100 %. Má ale i řadu nevýhod, především značnou časovou náročnost a velkou spotřebu organických rozpouštědel. Proto se poslední dobou stávají populární metody, kde je dehet zachycen a adsorbován na pevné skupenství a následně extrahován do rozpouštědla – extrakce na pevné fáze (SPE). Pro tento účel jsou komerčně vyráběny trubičky s polymericky vázaným oktadecylem na silikonové matici s vysokou vazebnou kapacitou pro většinu organických látek. Lze využít i mikroextrakci z tuhé fáze (SPME), což analýzu dehtů významně urychlí a zlevní [62].



Obr. 4 Příklad možného uspořádání kondenzace dehtů [58].

### 2.1.3 Energetická bilance procesu

Energie je do zplyňovacího procesu dodávána plazmatronem o daném elektrickém příkonu  $P_0$ . K energetickým ztrátám dochází v samotném plazmatronu  $P_p$  i v reaktoru  $P_r$  a to především do vody v chladicích okruzích. Výkon  $P_{gas}$ , který se tedy může účastnit gasifikace lze vyjádřit tímto vztahem:

$$P_{gas} = P_0 - P_p - P_r \quad (17).$$

Účinnost samotného plazmatronu  $\eta_p$  je pak dána tímto vztahem:

$$\eta_p = \frac{P_0 - P_p}{P_0} \quad (18)$$

a průměrnou entalpii plazmatu  $H_{plasma}$  lze definovat takto:

$$H_{plasma} = \frac{P_0 - P_p}{\dot{m}_{plasma}} \quad (19),$$

kde  $\dot{m}_{plasma}$  je hmotnostní průtok plazmatu. Čím je plazma teplejší a má vyšší entalpii a teplota v reaktoru nižší, tedy teplota při níž syngas opouští reaktor, tím bude efektivita přenosu energie k zplyňovanému materiálu vyšší. To lze zjednodušeně vyjádřit takto:

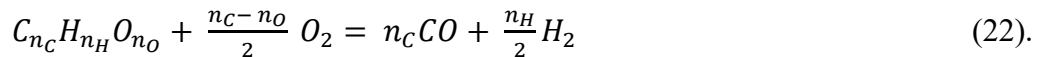
$$\eta_E = \frac{\dot{m}_{plasma} H_{plasma} - \dot{m}_{plasma} H_{plasma}(T_r)}{\dot{m}_{plasma} H_{plasma}} \quad (20),$$

$$\eta_E = 1 - \frac{H_{plasma}(T_r)}{H_{plasma}} \quad (21).$$

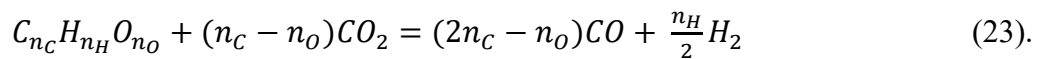
$\eta_E$  je efektivita přenosu energie k zplyňovanému materiálu a  $H_{plasma}(T_r)$  je entalpie plazmatu opouštějící reaktor o teplotě  $T_r$ .

Tři základní reakce, kde je zplyňovaný organický materiál vyjádřen jako  $C_{n_C}H_{n_H}O_{n_O}$ , jsou následující:

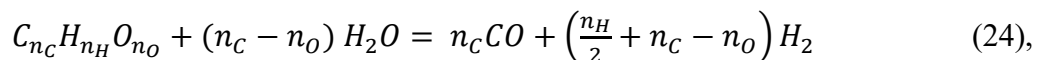
Gasifikace, při níž je oxidace realizovaná pomocí kyslíku:



Gasifikace, při níž je oxidace realizovaná pomocí oxidu uhličitého:



Gasifikace, při níž je oxidace realizovaná pomocí vody:



kde  $n_C$ ,  $n_H$  a  $n_O$  vyjadřují počet uhlíkových, vodíkových a kyslíkových atomů v sumárním vzorci biomasy a tyto hodnoty lze dohledat [63].

Entalpii obecné zplyňovací rovnice (25) lze dle Hessova zákona počítat jako součet spalné entalpie biomasy a entalpií rovnic (5) a (6) ( $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$  a  $CO_2 \rightarrow CO + 1/2 O_2$ ) za standardních podmínek:



Syngas ale reaktor opouští za vysoké teploty reaktoru  $T_r$  a energii potřebnou k tomuto ohřevu je samozřejmě nutné k celkové energetické bilanci přičíst. Molární tepelná kapacita (zde za konstantního tlaku) závisí na teplotě, a proto je nutné ji počítat např. dle Shomatovy rovnice, která vliv teploty zahrnuje:

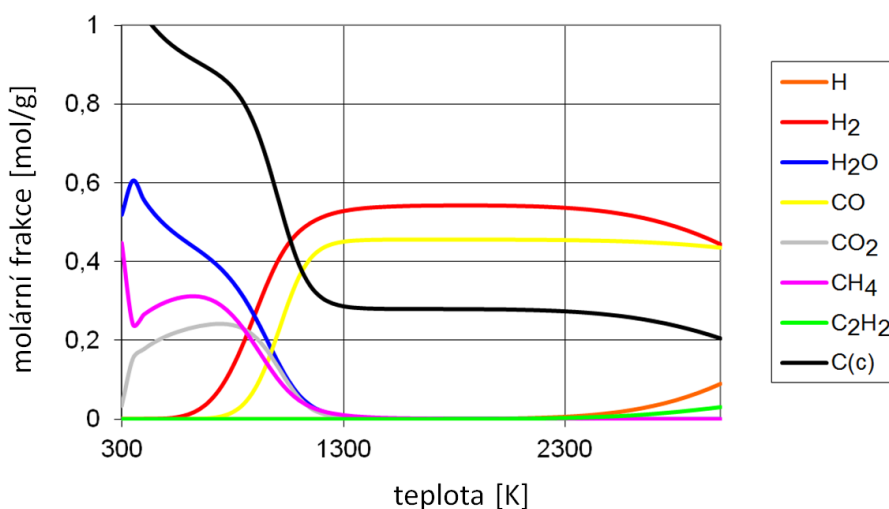
$$C_p^o = A + BT + CT^2 + DT^3 + E/T^2 \quad (26).$$



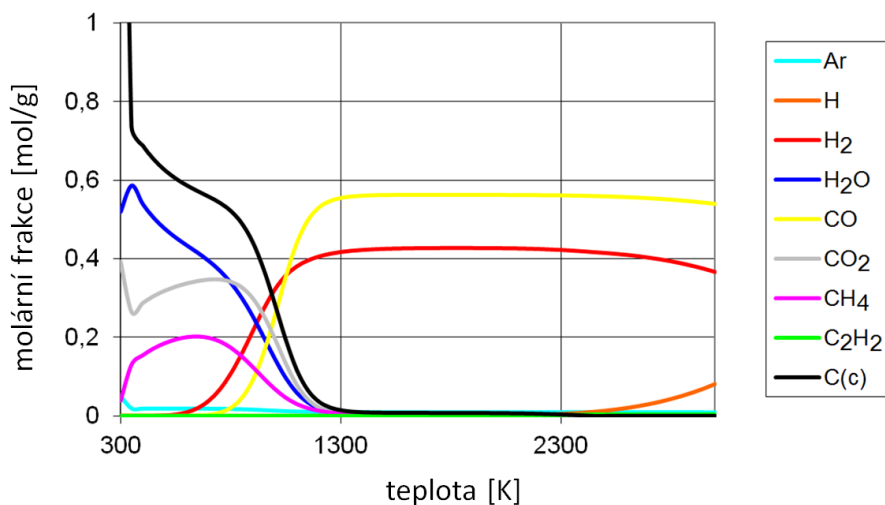
$C_p^\circ$  je molární tepelná kapacita,  $T$  termodynamická teplota a  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  a  $E$  konstanty. Integrací Shomatovy rovnice lze provést výpočet energie nutné pro ohřev syngasu na teplotu reaktoru:

$$\Delta H_{(T_r-298)} = \int_{298}^{T_r} A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} dT \quad (27).$$

Minimální teplotu, kterou je nutné v reaktoru dosáhnout, aby v produkovaném plynu byly obsaženy zejména oxid uhelnatý a vodík, lze vyčíst z rovnovážných složení počítaných dle minimalizace Gibbsovy volné energie [64, 65].



Obr. 5 Rovnovážné složení odpovídající suchému dřevu (C<sub>7,1</sub>H<sub>10,5</sub>O<sub>4,4</sub>)



Obr. 6 Rovnovážné složení odpovídající standardnímu experimentu, kdy je jako oxidační

medium přidávána směs oxid uhličitý a kyslík ( $C_{35,9}H_{53,9}O_{35,4}Ar_{0,6}$ )

Výpočty byly provedeny pro tlak 1 atm, rozsah teplot 300 – 3000 K a látky s molárním zlomkem pod  $10^{-12}$  mol/g byly zanedbány. Všechny látky v grafech jsou kromě kondenzovaného uhlíku  $C_{(C)}$  plynné. Složení v grafu na Obr. 5 odpovídá pyrolýze zcela suchého dřeva o sumárním složení  $C_{7,1}H_{10,5}O_{4,4}$ . Z grafu je patrná minimální teplota v reaktoru nutná k produkci oxidu uhelnatého a vodíku, tedy zhruba 1300 K. Také je zřejmé, že by byl bez přidání nějakého oxidačního media ve značné míře produkován pevný uhlík. Graf na Obr. 6 ukazuje reálné experimentální složení – 47 kg/hod dřeva o obsahu vody 6,5 %, 13,55 slm Ar, 115 slm  $CO_2$ , 30 slm  $O_2$ , 18 g/min  $H_2O$  (sumární složení  $C_{35,9}H_{53,9}O_{35,4}Ar_{0,6}$ ). Minimální teplota v reaktoru pro produkci oxidu uhelnatého a vodíku je opět 1300 K. Nad touto teplotou je také patrná absence  $C_{(C)}$  a jeho oxidace na oxid uhelnatý, tím pádem i výrazný nárůst molárního zlomku oxidu uhelnatého.

Vlhkost dřeva (obsah vody ve dřevu) byla počítána dle tohoto vztahu:

$$\chi = m_{H_2O}/m_{celk.} \cdot 100 \quad (28),$$

kde  $\chi$  je vlhkost dřeva,  $m_{H_2O}$  hmotnost vody ve dřevu a  $m_{celk.}$  hmotnost suchého dřeva i s obsahem vody. Tento zápis není tak samozřejmý, jak se na první pohled zdá, protože např. lesnický výpočet či historický výpočet vlhkosti bavlny, vlhkost počítá jako podíl hmotnosti vody vůči hmotnosti suchého materiálu. Vlhkost pak může nabývat hodnoty nad 100 %.

## 2.1.4 Přestup tepla a vliv velikosti částice

Do reaktoru vstupují částice biomasy za laboratorní teploty a dochází k jejich ohřevu díky radiaci a konvekci. Přestup tepla je definován Newtonovým vztahem:

$$Q = hSt(T_r - T_s) + Q_r \quad (29),$$

kde  $h$  je koeficient přestupu tepla [ $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ],  $S$  povrch částice,  $t$  doba přestupu tepla,  $T_r$  a  $T_s$  teploty reaktoru a povrchu částice a  $Q_r$  přenos tepla způsobený radiací. Radiační přenos je významný při teplotách vyšších než 10 000 K. V reaktoru je teplota nižší a přenos tepla

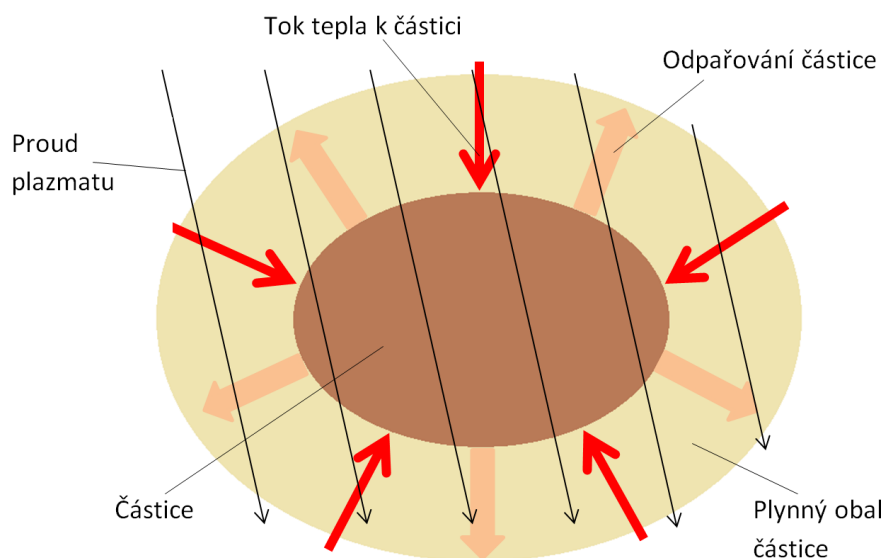
je tedy realizovaný především konvekcí.

Koeficient přestupu tepla je komplikovaná veličina, která závisí na mnoha parametrech plazmatu a může být vyjádřena jako:

$$h = \frac{k}{D} f(Re, Pr \dots) \quad (30),$$

kde  $k$  je součinitel tepelné vodivosti [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ],  $D$  lineární rozměr pevné částice (průměr) a  $f$  funkce charakterizující proud plazmatu okolo částice, která je popsána bezrozměrnými veličinami jako jsou Reynoldsovo ( $Re$ ) a Prandltovo ( $Pr$ ) číslo [66].

Rychlost plazmové gasifikace závisí na rychlosti odpařování částice a tato rychlost na přestupu tepla k povrchu částice a dále na rychlosti chemických reakcí popsaných výše. Částice se svým odpařováním izoluje od toku tepla vytvořeným plynným obalem (Obr. 7).



Obr. 7 Zplyňovaná částice s plynným obalem vzniklým jejím odpařováním

Při zvyšování teploty v reaktoru dochází k intenzivnější tvorbě plynného obalu částice, tedy i k horšímu přestupu tepla k povrchu částice a nárůst rychlosti gasifikace neodpovídá změnám rychlostních konstant gasifikačních reakcí pro daný rozdíl teplot.

Pro popis modelu gasifikace závislém na materiálu částice, její velikosti a teploty v reaktoru se hodí modifikovaná Arrheniova rovnice:

$$\dot{m} = A e^{-\frac{E_a}{RT_s}} \quad (31),$$

kde  $\dot{m}$  je rychlost odpařování materiálu z povrchu částice,  $A$  frekvenční faktor,  $E_a$  aktivační energie,  $R$  molární plynová konstanta a  $T_s$  teplota na povrchu částice.

Model popisující přestup tepla přes plynný obal částice k jejímu povrchu je dán touto rovnicí [67]:

$$q_0 = \frac{\dot{m}C_p(T_r - T_s)}{e^{-\frac{\dot{m}C_p}{h}} - 1} \quad (32),$$

kde  $C_p$  je tepelná kapacita a  $T_r$  teplota v reaktoru, tedy teplota prostředí okolo částice za jejím plynným obalem.

Koeficient přestupu tepla lze aproximovat jako přestup tepla ke kouli ve fluidním prostředí [67]:

$$h = \frac{k Nu}{D} \quad (33),$$

kde  $Nu$  je Nusseltovo číslo.

Vztah mezi rychlostí odpařování částice a přestupem tepla k částici lze popsat takto:

$$\dot{m} = \frac{q_0}{\Delta H_{gas}} \quad (34).$$

$\Delta H_{gas}$  je entalpie gasifikace materiálu částice.

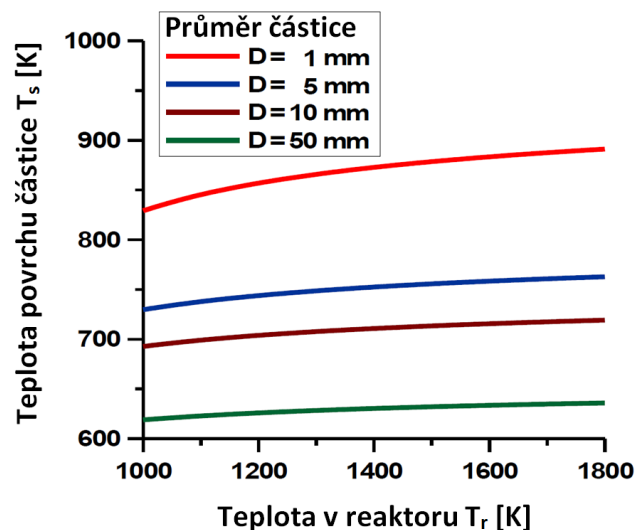
Z rovnic 29 až 34 lze odvodit vztah popisující závislost rychlosti odpařování částice  $\dot{m}$  na průměru částice  $D$  a teploty reaktoru  $T_r$  a povrchu částice  $T_s$  [66]:

$$\dot{m} = \frac{k Nu}{D C_p} \ln \left( \frac{C_p}{\Delta H_{gas}} (T_r - T_s) - 1 \right) \quad (35).$$

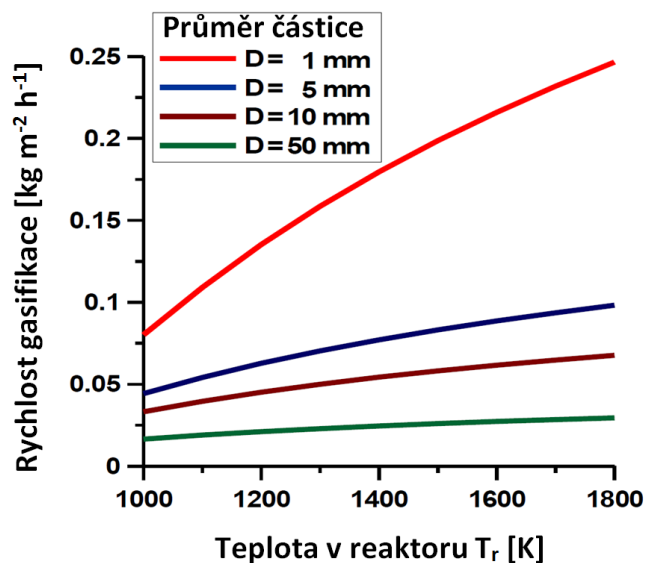
Na grafech na Obr. 8 a 9 jsou znázorněny teplota povrchu částic s různými průměry a závislost rychlosti odpařování částic na jejím průměru. Vstupní data pro výpočty jsou:  $C_{0,511}H_{0,064}O_{0,425}$ , frekvenční faktor  $A$  a aktivační energie  $E_a$  byly převzaty z publikace o gasifikaci ligninu ( $A = 7,7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ,  $E = 1,11 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$ ) [68], parametry  $k$ ,  $h$ ,  $C_p$  vztahující se k plynnému obalu částice byly počítány pro směs oxidu uhelnatého a vodíku (1:1 obj.) při teplotě  $T_{prům.}$ , která byla počítána jako:

$$T_{prům.} = \frac{(T_r - T_s)}{2} \quad (36).$$

Dále se předpokládá nulová relativní rychlost mezi částicí a jejím blízkým okolím.



Obr. 8 Závislost teploty povrchu dřevěné částice na teplotě v reaktoru [69]



Obr. 9 Závislost rychlosti odpařování dřevěné částice na teplotě v reaktoru [69]

Z grafů na Obr. 8 a 9 je patrné, že teplota povrchu částice i rychlost gasifikace jsou velikostí částic podstatně ovlivněny. S vzrůstajícím průměrem částice dochází k redukci přestupu tepla k povrchu částice v důsledku lepší izolace jejím plynným obalem. S vrůstající teplotou reaktoru je tento efekt ještě zvýrazněn, plynný obal částice je mohutnější a rozdíly mezi teplotami  $T_r$  a  $T_s$  významnější.

## 2.2 Experimentální část

### 2.2.1 Zplyňovaný materiál, metody a instrumentace

Pro zplyňování byla využita biomasa rostlinného původu, tedy fytomasa, a to dřevěné piliny smrkové a dřevěné pelety smrkové o průměru 8 mm. Vlhkost těchto materiálů se pohybovala mezi 7 a 14 % a byla měřena dle ČSN P CEN/TS 14774-1 (Pevná biopaliva - Metody stanovení obsahu vody), kdy byl vzorek biopaliva sušen v sušárně CHIRANA HS 122 A (Česká republika) ve vzduchové atmosféře při teplotě 105 °C tak dlouho, dokud po sušení nedosáhl konstantní hmotnosti. Elementární složení těchto materiálů bylo převzato z publikace [63].

Měření parametrů plazmatu jako jeho entalpie, rychlost jeho proudění, teplota, hustota a dynamický tlak bylo provedeno entalpickou sondou na systému ENP-04 od Tekna Plasma Systems Inc. (Kanada).

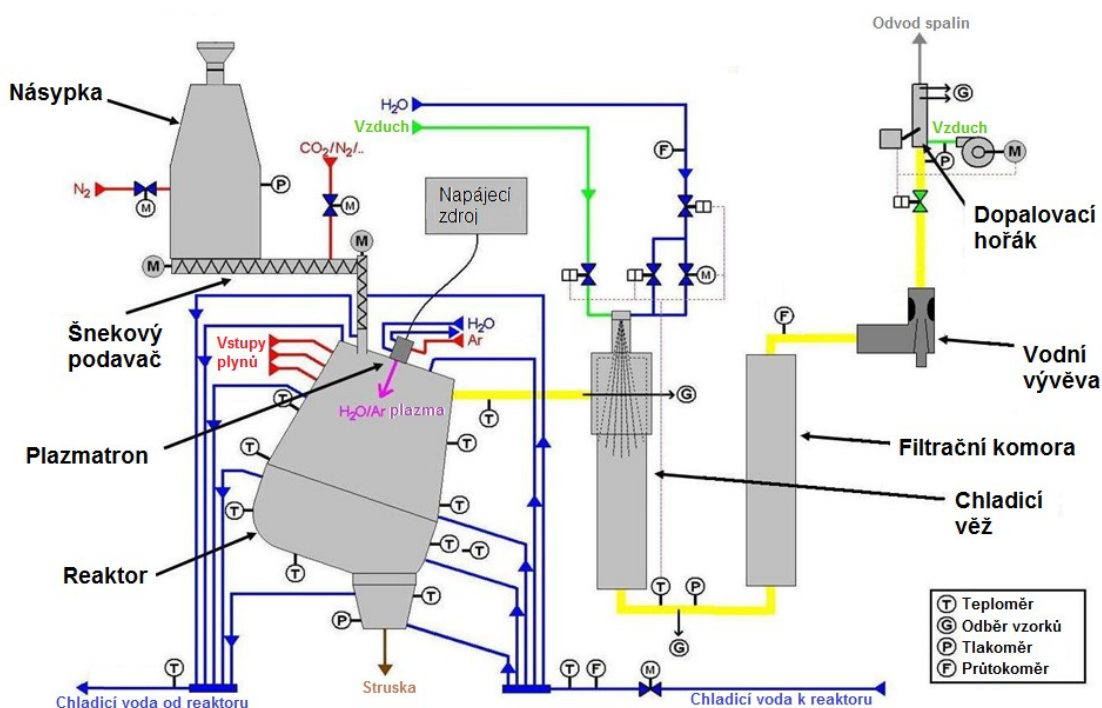
Analýza plynných produktů zplyňování byla provedena na kvadrupólovém hmotnostním spektrometru Pfeiffer Vacuum Omnistar GSD 301 (Rakousko). Vzorek byl před vstupem do iontové cely filtrován a ve vymrazovací jednotce Bühler (Německo) zbaven obsahu vody. Tím se předchází poškození spektrometru a kondenzaci vody v jeho nevakuumové části. Dehty byly analyzovány pomocí metody SPE. Použité byly adsorpční trubičky Supelco Discovery DSC-18, 500 mg, 3 ml, které byly před experimentem kondicionovány propláchnutím 2,5 ml dichlormethanu (Sigma-Aldrich). Přebytečný dichlormethan byl odsát injekční stříkačkou, odpařen za sníženého tlaku a trubičky byly dále 5 minut sušeny v sušárně při 125°C. Objem vzorkovaného syngasu byl 0,6 až 2 l. Adsorbované látky byly postupně extrahovány dvěma rozpouštědly - dichlormethanem byly extrahovány aromatické a polyaromatické uhlovodíky a směsí isopropylalkoholu (Sigma-Aldrich, FG) a dichlormethanu fenoly. Analyt v elulátu byl zakoncentrován a analyzován pomocí plynové chromatografie s plamenovým ionizačním detektorem na chromatografu SRI 8610C (USA).

Pro provoz plazmatronu a pro kalibraci průtoku generovaného plynu byl používán argon svařovací 4.6 (Messer či Linde) a jako oxidační media byly použity kyslík medicínální (Messer) a oxid uhličitý potravinářský (Linde). Při některých experimentech byl pro výplach použit dusík 4.0 (Linde).

## 2.2.2 Reaktor a zplyňovací systém

Experimenty byly realizovány v reaktoru PLASGAS. Schéma celého systému je zobrazeno na Obr. 10. Reaktor je v horní části vybaven plazmatronem, jehož popisu je věnovaná kapitola „1.3.3 Použitý plazmatron“. Oběh vody plazmatronem obstarávají čerpadla Lowara SV216F22T (Itálie).

Zplyňovaný materiál je před experimentem umístěn do násypky konického tvaru, která je z důvodů produkce jedovatých a výbušných plynů v reaktoru plynotěsná. Posuv zplyňovaného materiálu do reaktoru zajišťuje šnekový podavač. Materiál do reaktoru padá v gravitačním poli kolmo k zemi z horní části asi 20 cm od vstupu pro plazmatron. Osy svislé části podavače a plazmatronu se protínají v reaktoru. Vlastní reaktor má válcovitý tvar a vnitřní objem 220 l. Vnější stěny jsou z ocele a jsou chlazené vodou. Chladicí okruhy jsou vybaveny teploměry Pt100 a průtokoměry Sensus 620 (USA), které umožňují kalorimetrické měření a výpočty energetických ztrát. Izolaci vnitřního prostoru tvoří keramická vyzdívka tlustá 40 cm. Aby se předešlo poškození této izolační vrstvy, je nutné reaktor před každým experimentem elektrickým přímotopem vyhřát s pomalým nárůstem teploty na zhruba 950 °C. Reaktor je vybaven 6 termočlánky (WRe-WRe26 a PtRh3-PtRh6), které jsou zapouzdřeny v keramických či safírových pouzdrech.



Obr. 10 Schéma zplyňovacího systému



Reaktor je dále vybaven vstupy oxidačních medií. Oxid uhličitý a kyslík byly do reaktoru dodávány vstupy z boční části nebo ve vústění šnekového podavače do reaktoru a jejich průtok byl kontrolován průtokoměry Aalborg GFC 47 a Aalborg GFC 57 (USA). Voda byla podávána tryskou umístěnou ve vústění šnekového podavače a její průtok byl zjišťován hmotnostním či objemovým úbytkem v natlakovaném rezervoáru. Na spodní část reaktoru nasedá 20litrová nádoba tvaru kosého kužele, jejíž vnitřní prostor izoluje keramická vyzdívka a vnější opláštění je vodou chlazené a je napojeno na kalorimetrická měření. Tento prostor je určen pro svod roztaveného anorganického podílu ve zplyňovaném materiálu, tzv. strusku.

Produkováný plyn je z horní části reaktoru odváděn izolovanou rourou do chladicí věže o délce 2 m a vnitřním průměru 0,3 m, kde je plyn vodním rozprašovačem ochlazován na 300 °C. Chlazení je automaticky řízeno dle termočlánku NiC-NiAl v inconelovém ochranném pouzdru v horní části chladicí věže a termočlánkem Pt 100 ve spodní části. Horní částí chladicí věže prochází i ocelová trubka, která je využita pro odběry většiny vzorků, ve schématu označena písmenem „G“.

Dále ochlazený syngas proudí do filtrační komory, kde je filtrován skrz vaky z čedičové tkaniny. Poté následuje vodní ejektor (vývěva), který dle manuálního nastavení udržuje v reaktoru atmosférický tlak v rámci několika set Pa. Pak plyn vstupuje do dopalovacího hořáku, kde je spálen za vzniku oxidu uhličitého a vody. Redukce teploty v odvodu spalin je realizována míšením s velkým množstvím okolního vzduchu.

### 2.2.3 Experimentální parametry

Energie pro endotermické procesy byla dodávána plazmovým hořákem, jehož příkon byl při experimentech nastaven v rozmezí přibližně 90 - 140 kW. Napájecí proud je stejnosměrný ze spínaného zdroje (maximální odběrné hodnoty 600 V a 600 A). Ztráty v hořáku jsou pro tyto příkony zhruba 40% a jsou způsobeny především vodním okruhem pro stabilizaci oblouku, tedy přestupem tepla do víru stabilizující oblouk a vodním chlazením katody, která je plazmatem a průchodem proudu ohřívána [38]. Další ztráty jsou způsobeny vodním chlazením vlastního reaktoru a pohybují se okolo 25 kW. Pro zplyňovací proces může tedy být dodáváno zhruba 35 až 59 kW. Účinnost transformace elektrické energie do energie použitelné pro účely zplyňování se pak pohybuje mezi 35 a 42 %.

Tab. 3 Nastavené hodnoty a parametry plazmatu při minimálním a maximálním příkonu plazmatronu během experimentů [70]

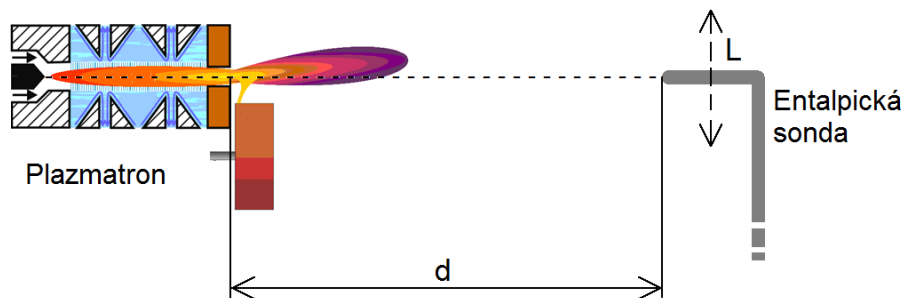
Příkon plazmatronu [kW]	97	140
Obloukový proud [A]	350	450
Obloukové napětí [V]	277	311
Účinnost plazmatronu [%]	58	59
Hmotnostní průtok plazmatu [g/s]	0,39	0,44
Průměrná energie plazmatu [MJ/kg]	144	186
Teplota plazmatu [K]	15500	16300
Molární podíl kyslíku	0,29	0,30
vodíku	0,58	0,60
argonu	0,13	0,10
Hmotnostní podíl argonu (%)	50	43

Z Tab. 3 jsou patrné nepříliš výrazné změny většiny parametrů plazmatu při minimálním a maximálním příkonu plazmatronu během experimentů. Vzhledem k tomu, že nedochází k výraznému nárůstu hmotnostního průtoku plazmatu s nárůstem elektrického příkonu, dochází logicky k nárůstu energie plazmatu. Proto je také při vyšším příkonu voda z vodního kanálu odpařována intenzivněji a podíl argonu v plazmatu mírně klesá. Katodovou částí plazmatronu proudí 20 slm argonu, ale množství argonu v plazmatu odpovídá pouze 6 až 7 slm argonu. Je to způsobeno odsáváním vody z vodního kanálu plazmatronu, do které se argon přimíchává. Průtok vody plazmatronem, tedy kanálem kde je tvořen vodní vír stabilizující oblouk, byl nastaven na celkový průtok 40 l/min. Do plazmatu tedy přechází pouze velmi malý podíl (pod 0,5 %) z celkového průtoku vody.

## 2.3 Výsledky a diskuze

### 2.3.1 Diagnostika plazmatu entalpickou sondou

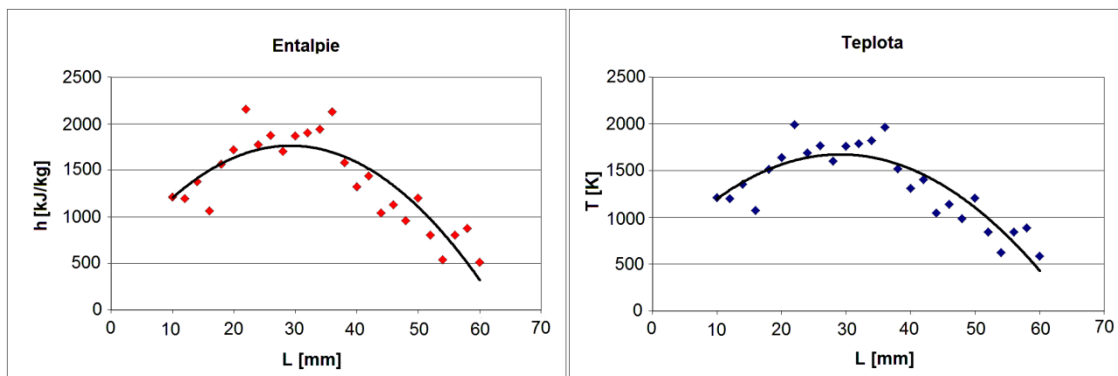
Pro diagnostiku plazmatu byla použita entalpická a byly s ní naměřeny následující parametry plazmatu: entalpie, teplota, rychlost, hustota a dynamický tlak. Vlastní sonda bohužel neumožňuje měření s vyšší tepelnou zátěží než 1000 W, což mělo za následek, že minimální měřicí vzdálenost byla 200 mm (pro nejnižší obloukový proud 300 A). Měření ve větších vzdálenostech ale pravděpodobně lépe vystihuje reálné zplyňovací podmínky v reaktoru v místech, kde dochází ke kontaktu mezi plazmatem a zplyňovanou látkou. Vzhledem k výrazným fluktuacím je každý vynesení bod průměrem z 5 měření.



Obr.11 Schéma uspořádání plazmatronu a entalpické sondy ( $d$  je vzdálenost mezi plazmatronem a sondou,  $L$  představuje vertikální posuv sondy – při  $L = 30$  mm je sonda v ose plazmatronu)

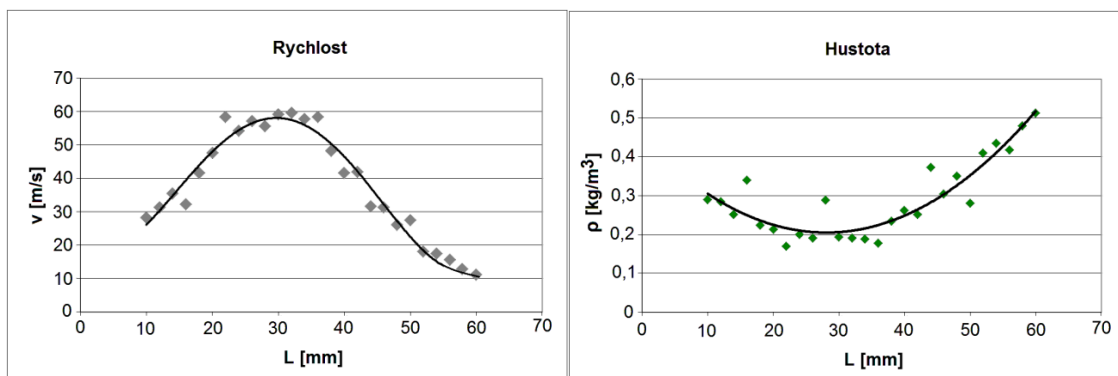
Měření entalpickou sondou byla provedena pro obloukové proudy 300, 400 a 500 A, což odpovídalo obloukovým napětím 243, 278 a 306 V. Na grafech na Obr. 12a)-e) jsou vyneseny dopočítané parametry plazmatu. Maximální hodnoty (pro hustotu plazmatu hodnota minimální) jsou zhruba v ose plazmatronu, ačkoli plazma bývá mírně odkloněno od anody díky jevu, který se nazývá „anode attachment“, způsobenému elektromagnetickými a hydrodynamickými silami. Patrný je velký rozptyl jednotlivých bodů, což je zapříčiněno relativně velkou vzdáleností mezi sondou a plazmatronem ( $d$ ). Plazma se vzhledem k extrémně vysoké teplotě vyznačuje velmi malou hustotou a dále, jak již bylo uvedeno výše, jeho hmotnostní průtok je malý a rychlost vůči okolí vysoká. Tyto okolnosti mají za následek turbulentní chování proudu plazmatu, a proto dochází k rychlému a masivnímu míšení plazmatu s okolní atmosférou, což potvrzuje i měření

složení takto vzniklé směsi ve vzdálenostech 200 mm a více od plazmatronu, kde složení této směsi odpovídá více než z 95 % složení okolní atmosféry. To je v souladu i se spektrometricky naměřenými parametry plazmatu nesmíšenému s okolní atmosférou uvedenými v Tab. 3. Tento jev je pro zplyňovací proces výhodný, jelikož v jeho důsledku dochází k rovnoměrnějšímu ohřevu reaktoru a lepšímu přestupu tepla ke zplyňovanému materiálu.



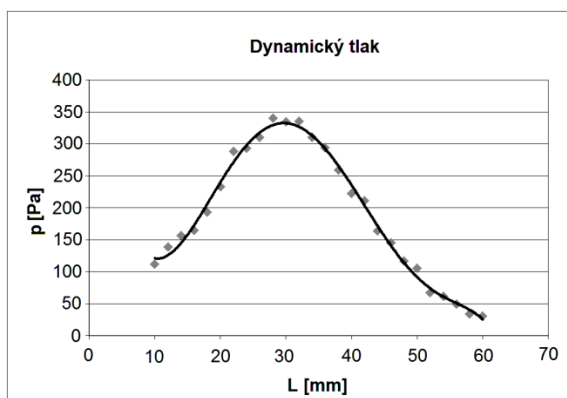
a)

b)



c)

d)



e)

Obr. 12a-e) Závislost entalpie, teploty, rychlosti, hustoty a dynamického tlaku plazmatu na L pro obloukový proud 400 A, vzdálenost entalpické sondy od plazmatronu (d) 250 mm (osa hořáku při L = 30 mm)

Tab. 4. Porovnání parametrů plazmatu měřených pro různé obloukové proudy v ose plazmatronu (d je vzdálenost mezi plazmatronem a sondou)

Proud	[A]	300	400	500
d	[mm]	200	250	300
Entalpie	[MJ/kg]	12,5	17,8	19,8
Teplota	[K]	1290	1690	1780
Dynamický tlak	[Pa]	220	335	325

Srovnání parametrů plazmatu měřených pro různé obloukové proudy shrnuje Tab. 4. Patrný je nárůst entalpie a teploty při zvýšení obloukového proudu navzdory tomu, že pro vyšší proudy byla nutná větší vzdálenost mezi plazmatronem a entalpickou sondou a předpokládá se, že ve větší vzdálenosti od plazmatronu dochází významnějšímu promíchání plazmatu a okolní atmosféry. Měření dynamického tlaku plazmatu vykazovala nejmenší odchylky hodnot mezi sousedními body pro všechny nastavené proudy, z čehož lze usuzovat, že tento parametr není příliš ovlivňován míšením plazmatu a okolního plynu a dochází k plynulému poklesu dynamického tlaku v závislosti na vzdálenosti od plazmatronu.

### 2.3.2 Analýza syntézního plynu

Experimentální data v Tab. 5 zahrnují vstupní parametry jako podávané množství pilin, jejich vlhkost, průtoky oxidačních medií a příkon plazmatronu. Tab. 6 obsahuje obdobné informace pro pelety. Pořadí jednotlivých experimentů je dáno množstvím zplyňovaného materiálu.

V případě pilin tedy bylo podáváno 20, 30, 40 a 60 kg/h, kdy pro podávání 30 kg/h je uvedeno nejvíce experimentů s nejvíce proměnných parametrů. Pro pelety bylo podávané množství nastaveno na 30 (případně 29,8), 44,6 a 60 kg/h.

Vlhkost zplyňovaného materiálu významně ovlivňuje stechiometrii celého procesu. Byla tedy změřena vždy před vlastním experimentem a její hodnota byla brána v úvahu při výpočtu množství přidávaných oxidačních medií. Při přibližně 24% vlhkosti ve dřevu by při jeho zplyňování nebylo nutné přidávat žádné další oxidační medium (za předpokladu ideálních produktů, tedy oxidu uhelnatého a vodíku).

Argon je přidáván pouze jako kalibrační plyn pro výpočet průtoku produkovaného plynu, jelikož 7 slm argonu v plazmatu z plazmatronu je sice hodnota vypočtená a publikovaná [22], ale je ovlivněna i řadou okolností, jako je příkon plazmatronu, průtok argonu v katodové části plazmatronu, průtok vody ve vodním víru plazmatronu a pravděpodobně i opotřebovaností vlastních částí plazmatronu. Z těchto důvodů je přidáváno relativně velké množství kalibračního argonu, které do zplyňovacího procesu vstupuje především tak, že odebírá energii, protože je spolu s produkty ohříván na teplotu reaktoru. K ohřevu přidávaných 65 slm argonu o 1000 °C je třeba asi 1 kW.

Tab. 5 Parametry experimentů s pilinami

Experiment	Množství		CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Ar	Příkon
	zplyňovaného materiálu	Obsah vody					
	kg/h	%	slm	slm	ml/min	slm	kW
A1	20	7,73	129	43	0	46	137
A2	20	7,73	129	0	0	0	137
A3	20	7,73	86	0	0	42,5	137
A4	20	7,73	86	0	0	0	137
A5	30	7,40	85	0	0	80	90
A6	30	7,40	85	0	0	40	90
A7	30	7,40	0	50,1	0	80	90
A8	30	7,40	0	50,1	0	40	90
A9	30	7,40	85	50,1	0	40	90
A10	30	12,2	85,4	0	0	49,9	114
A11	30	12,2	0	44,2	0	99,3	114
A12	30	12,2	0	44,2	0	113,7	114
A13	30	12,2	0	44,2	0	99,3	114
A14	30	12,2	0	44,2	70,4	99,3	114
A15	30	12,2	0	0	70,4	119,6	112
A16	30	12,2	87,8	0	70,4	119,6	114
A17	30	12,2	87,8	0	70,4	138,6	114
A18	30	7,73	0	64	0	87	138
A19	30	7,73	129	0	0	87	138
A20	40	13,6	0	47,5	0	189,8	111
A21	60	7,40	85	50,1	0	80	90
A22	60	12,2	87,8	0	70,4	119,6	112

Tab. 6 Parametry experimentů s peletami

Experiment	Množství		CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Ar	Příkon
	zplyňovaného	Obsah					
	materiálu	vody					
	kg/h	%	slm	slm	ml/min	slm	kW
B1	29,8	7,37	85	0	0	80	80
B2	29,8	7,37	85	0	0	40	80
B3	29,8	7,37	128	0	0	80	90
B4	29,8	7,37	128	49,7	0	80	90
B5	29,8	7,37	0	49,7	0	80	90
B6	29,8	7,37	0	49,7	0	40	90
B7	30	9,66	0	0	64,5	99,4	115
B8	30	9,66	0	0	79,6	99,4	115
B9	30	6,67	0	64	0	87,8	140
B10	30	6,67	260	0	0	0	140
B11	30	6,67	260	0	0	87,8	140
B12	44,6	7,37	85	0	0	40	70
B13	44,6	7,37	85	0	0	80	70
B14	60	9,66	0	0	177	99,4	115
B15	60	9,66	73	0	118	99,4	115
B16	60	6,67	260	0	0	87,8	140

Obsah vody ve zplyňovaném dřevěném materiálu se přibližně pohyboval od 7 do 14 %. Takový údaj spíše odpovídá dřevu suchému. Jako oxidační medium, aby se zabránilo tvorbě vyšších uhlovodíků a pevného uhlíku, bylo do reaktoru přidáváno i známé množství oxidu uhličitého, kyslíku a vody, případně i kombinace jednotlivých oxidačních medií.

Analýzy složení plynné fáze jsou shrnuty v Tab. 7 a 8. Je zřejmé, že koncentrace oxidu uhelnatého a vodíku jsou výrazně vyšší než koncentrace ostatních plynů. Byla snaha koncentraci argonu v syngasu udržovat zhruba okolo 10 % (obj.), což se v některých případech nepovedlo (např. proto, že bylo nutné zařízení sdruženého experimentu chladit vyšším proudem argonu, než by bylo vhodné). V experimentech, při kterých nebyl argon přidáván a byl do reaktoru vpravován pouze v plazmatu (experiment A2, A4, B10), pohybují se koncentrace argonu pod 1 % (obj.). Z důvodů zpřehlednění výsledků bude argon z analýz plynné fáze zcela vynechán a ostatní plyny dopočítány do 100 % (obj.). Po

tomto zjednodušení lze konstatovat, že se koncentrace oxidu uhelnatého a vodíku v součtu pohybují okolo 90 % (obj.) a oxid uhličitý, methan nebo kyslík tvoří zbytek. Vzájemný poměr mezi koncentracemi oxidu uhelnatého a vodíku závisí především na typu a množství oxidačního media. Koncentrace oxidu uhličitého je dána poměrem kyslíku ve vodě obsažené ve zplyňovaném materiálu a oxidačních mediích vůči celkovému množství uhlíku vstupujícího do reaktoru. Koncentraci methanu ovlivňuje především teplota reaktoru, jeho koncentrace klesá při vyšších teplotách reaktoru, což koreluje s Obr. 6 (kapitola 2.1.3). Tyto závisti budou detailněji rozebrány dále. Koncentrace plynů jako jsou acetylen, ethen, benzen a dalších, které při zplyňování také vznikají, byly pod detekčním limitem použitého hmotnostního spektrometru a jsou zanedbány.

Tab. 7 Složení plyné fáze pro experimenty s pilinami

Experiment	Teplota reaktoru °C	CO	CO <sub>2</sub>	obj. %				Průtok syngasu slm	Ekvivalenční poměr gasifikace
				H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	Ar		
A1	1330	50,8	7,1	35,3	0,4	1,0	5,4	980	1,34
A2	1316	53,2	2,7	42,1	0,3	0,8	0,9	770	1,14
A3	1307	52,1	1,8	39,9	0,3	0,8	5,1	965	1,04
A4	1302	50,8	1,4	46,1	0,3	0,7	0,8	899	1,04
A5	1128	47,1	3,5	39,3	2,0	0,0	8,2	1056	0,94
A6	1132	49,0	3,1	41,4	2,0	0,0	4,5	1047	0,94
A7	1185	45,2	2,2	42,8	1,0	0,0	8,9	980	0,96
A8	1194	47,5	2,1	44,7	0,9	0,1	4,8	989	0,96
A9	1153	51,4	5,4	37,1	1,1	0,2	4,9	969	1,13
A10	1019	44,7	8,4	40,0	2,5	0,0	4,4	1299	1,01
A11	1063	40,8	5,5	42,7	1,4	0,0	9,5	1115	1,02
A12	1076	43,1	3,6	40,1	1,3	0,0	11,9	1012	1,02
A13	1086	41,4	4,7	43,4	1,2	0,0	9,1	1162	1,02
A14	1070	35,8	4,6	49,4	1,9	0,0	8,2	1290	1,23
A15	1152	38,9	2,2	47,9	0,9	0,0	10,1	1258	1,02
A16	1129	46,6	2,5	40,4	0,4	0,0	10,0	1263	1,19
A17	1129	44,6	5,0	33,8	1,9	0,0	14,7	989	1,19
A18	1318	37,1	9,3	44,3	1,0	0,1	8,1	1157	1,03
A19	1269	41,7	8,0	41,1	1,3	0,0	7,9	1190	1,02
A20	1106	41,2	6,8	26,4	3,8	0,0	21,8	902	1,00
A21	1230	50,1	6,1	37,6	0,3	1,5	4,4	1986	0,93
A22	1121	45,9	2,3	46,1	0,8	0,0	5,0	2535	1,00



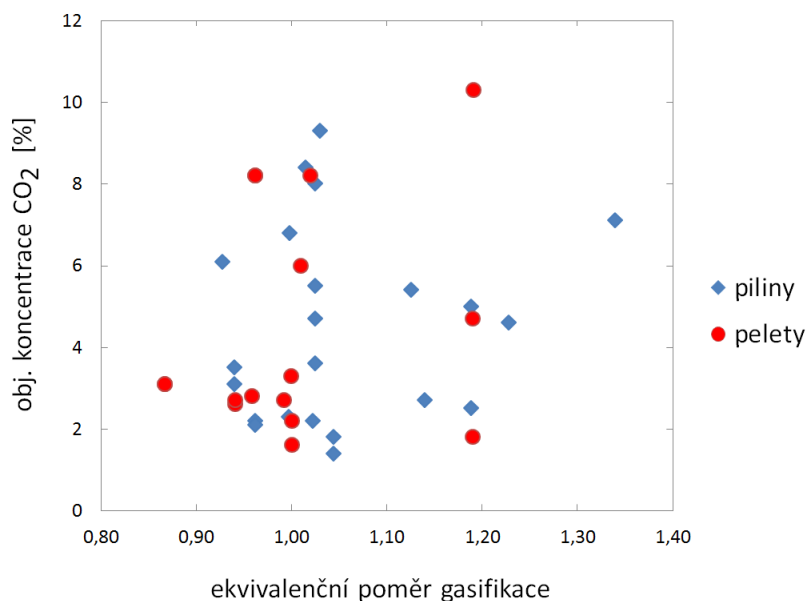
Tab. 8 Složení plynné fáze pro experimenty s peletami

Experiment	Teplota reaktoru °C	obj. %						Průtok syngasu slm	Ekvivalenční poměr gasifikace
		CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	Ar		
B1	1319	47,0	2,6	40,2	0,8	0,0	9,4	928	0,94
B2	1307	49,1	2,7	41,7	1,0	0,0	5,5	855	0,94
B3	1170	39,8	8,2	43,9	2,0	0,3	5,9	1469	1,02
B4	1181	39,3	10,3	42,0	1,6	0,3	6,4	1365	1,19
B5	1205	35,4	8,2	47,3	1,5	0,4	7,1	1228	0,96
B6	1209	37,2	8,2	48,7	1,4	0,7	3,9	1208	0,96
B7	1336	41,4	2,8	40,0	0,3	0,0	15,6	683	0,96
B8	1277	39,2	2,2	47,7	0,5	0,0	10,3	1030	1,00
B9	1492	35,6	6,0	43,3	0,1	0,7	14,3	664	1,01
B10	1408	55,9	4,7	37,8	0,2	0,8	0,7	1058	1,19
B11	1383	54,0	1,8	33,2	0,1	0,9	9,9	953	1,19
B12	1259	46,9	3,1	44,1	1,9	0,0	4,1	1158	0,87
B13	1250	45,3	3,1	42,4	2,1	0,0	7,2	1208	0,87
B14	1211	42,4	1,6	51,4	0,8	0,0	3,8	2792	1,00
B15	1159	43,5	3,3	48,2	1,4	0,0	3,6	2967	1,00
B16	1280	50,4	2,7	39,9	0,2	0,8	5,9	1594	0,99

### 2.3.2.1 Ekvivalenční poměr gasifikace

V Tab. 7 a 8 je uveden též ekvivalenční poměr gasifikace. Je to poměr mezi celkovým množstvím kyslíku vstupujícího do reaktoru (zahrnuta je i vlhkost materiálu a plazma částečně tvořené vodou) vůči stechiometrickému množství kyslíku vstupujícího do reaktoru, tedy takovým množstvím, při kterém dochází pouze k produkci plynu s ideálním složením (produkce vodíku a oxidu uhelnatého). V případě ekvivalenčních poměrů gasifikace  $< 1$ , tedy v případě bohaté směsi, dochází k tvorbě pevného uhlíku a při poměru  $> 1$  dochází k produkci vody a oxidu uhličitého. Při nižších teplotách a ekvivalenčním poměru gasifikace  $> 1$  je preferován vývoj oxidu uhličitého a naopak při teplotách vyšších mírně převažuje produkce vody [71]. Ta ale není, jak bylo uvedeno výše, analyzována.

Vcelku překvapivě, jak je vidět na Obr. 13, ale závislost koncentrace oxidu uhličitého na ekvivalenčním poměru gasifikace patrná není.

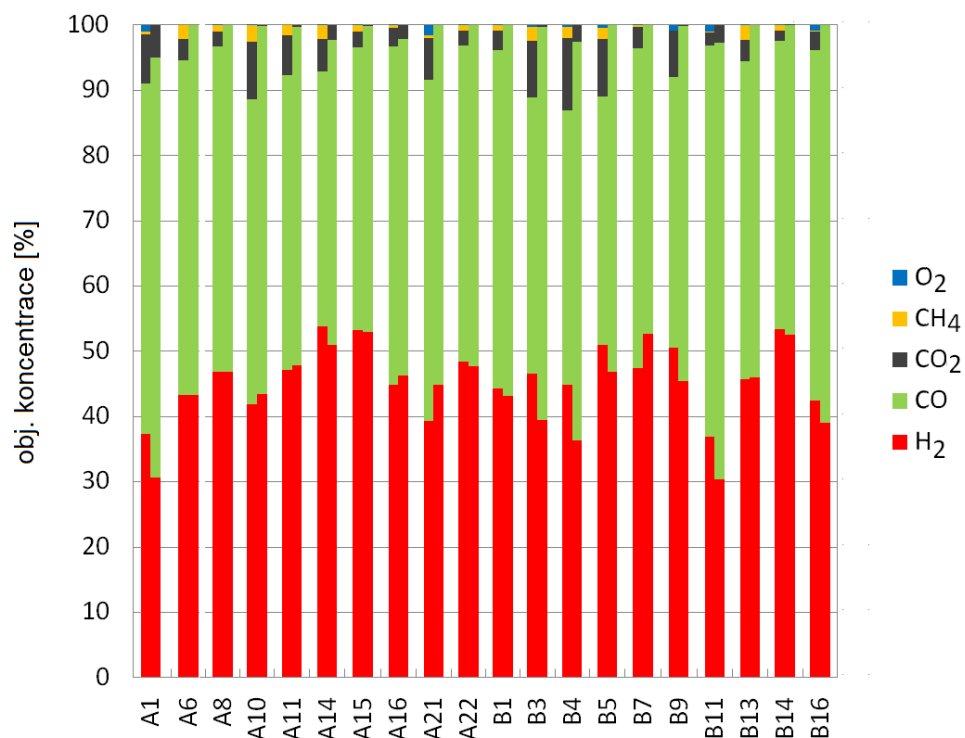


Obr. 13 Závislost koncentrace oxidu uhličitého na ekvivalenčním poměru gasifikace

Na tomto faktu nic nemění ani zahrnutí vlivu teploty či příkonu plazmatronu. Je to patrně způsobeno neideálním chováním reaktantů uvnitř reaktoru, kdy při jejich nedokonalém promíchání a nedostatečném reakčním času dochází k produkci plynů, jejichž složení může být lehce odlišné od složení, které by odpovídalo složení pro danou teplotu rovnovážnému. Dále je i podstatný vliv typu oxidačních medií. Nutné je ještě zmínit, že ani koncentrace kyslíku v syngasu s ekvivalenčním poměrem gasifikace nekoreluje.

### 2.3.2.2 Srovnání naměřeného a vypočteného teoretického složení

Srovnání naměřeného složení se složením rovnovážným na Obr. 14 ukazuje dobrou korelaci mezi koncentracemi hlavních komponent. Teoretické složení produkovaného plynu je vypočteno tak, že v případě vyššího množství kyslíku, než které odpovídá ekvivalenčnímu poměru gasifikace = 1, vzniká oxid uhličitý a voda v poměru 2/3 [71]. V případě podstechiometrického množství kyslíků dochází k redukci produkce oxidu uhelnatého (a tvorbě pevného uhlíku).



Obr. 14 Srovnání naměřeného (levá polovina sloupců) a vypočteného (pravá polovina sloupců) složení syngasu

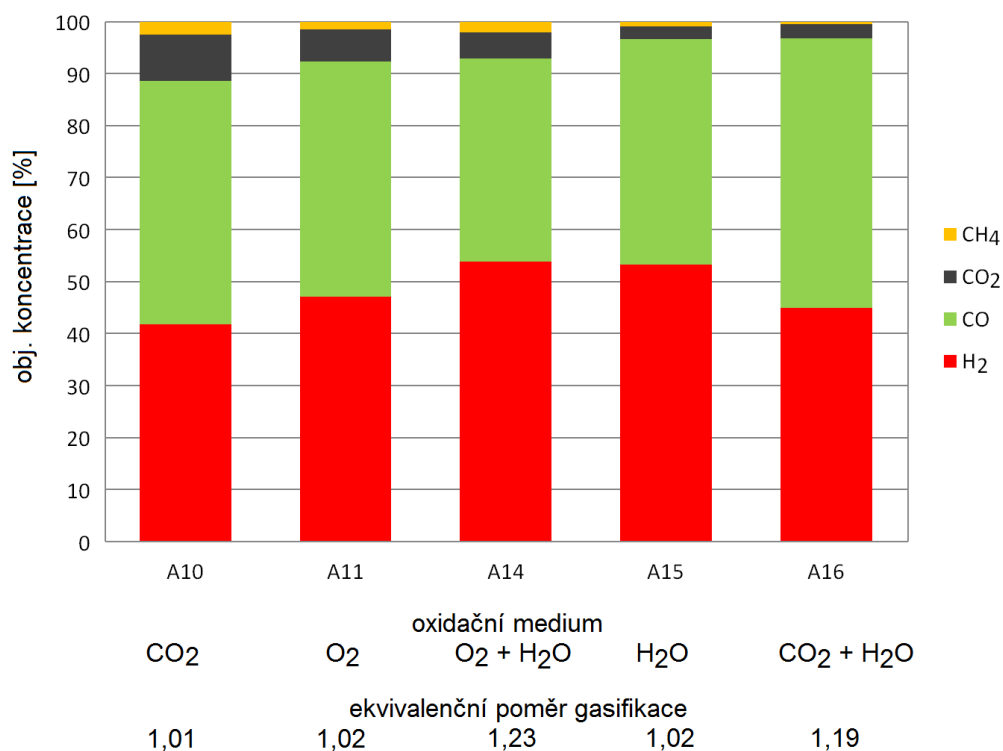
Je vidět, že při experimentech, kdy byla naměřena nízká koncentrace oxidu uhličitého, panuje výrazně vyšší shoda mezi koncentracemi vodíku a oxidu uhelnatého, které byly naměřeny a vypočítány. Rozdíly v koncentracích vodíku jsou způsobeny především tím, že vodík může být oxidován na vodu, která není analyzována. Index korelace [72] závislosti naměřené a vypočtené koncentrace je zhruba 0,8. Tak vysoký index korelace u oxidu uhelnatého lze dosáhnout pouze v případě součtu koncentrací oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a methanu, tedy plynů obsahující uhlík. Přesto lze obecně shrnout, že je mezi naměřeným a vypočteným složením dobrá shoda.

### 2.3.2.3 Faktory ovlivňující složení syngasu

#### Vliv oxidačních medií

Ovlivnění složení syntézního plynu typem oxidačních medií lze demonstrovat na experimentech, při kterých byl zplyňován stejný materiál o stejné vlhkosti a při daném

příkonu plazmatronu. K tomuto účelu jsou vhodné experimenty s pilinami A10, A11, A14, A15 a A16. Jako oxidační media byla použita oxid uhličitý, kyslík, voda a směs vody s oxidem uhličitým a kyslíkem. V případě směsí je nutné zdůraznit vyšší ekvivalenční poměr gasifikace. Argon, jak bylo zmíněno v kapitole 2.3.2, je zanedbán a koncentrace kyslíku se ve všech těchto experimentech pohybovaly pod 0,1 % obj. a jsou rovněž zanedbány. Výsledky jsou na Obr. 15.



Obr. 15 Vliv oxidačních medií a ekvivalenčního poměru gasifikace na složení syngasu

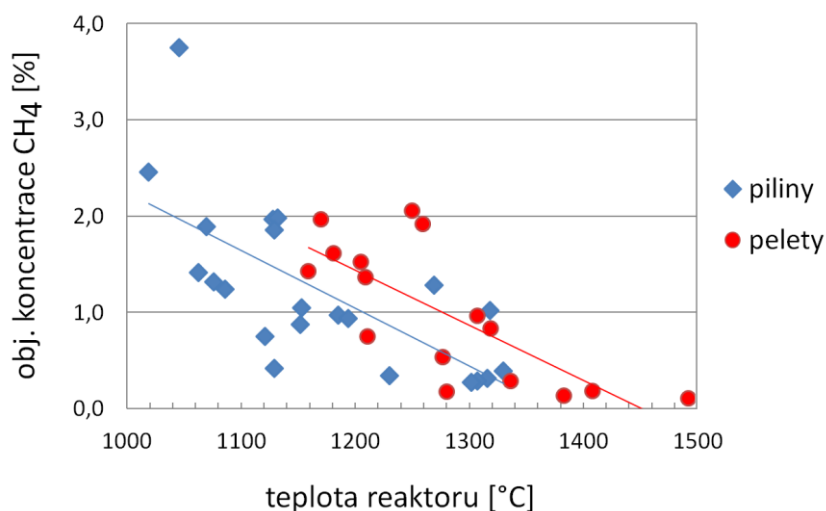
V souladu s reakcemi uvedenými v kapitole 2.1.1 je patrné, že vzájemný poměr vodíku a oxidu uhelnatého, hlavních komponent syngasu, je volbou oxidačních medií ovlivněn. Nejvyšší koncentrace vodíku byly dosaženy s oxidačními medii obsahující vodík, tedy při experimentech A14 a A15. Naproti tomu byla relativně nízká koncentrace vodíku naměřena v případě oxidace směsí oxid uhličitý a voda při experimentu A16. Tento zdánlivý paradox ale lze vysvětlit vysokým ekvivalenčním poměrem gasifikace, kdy se dodávaná voda již neúčastní reakcí v reaktoru a vzhledem k tomu, že není analyzována, snižuje naměřený výstup vodíku v syngasu. Toto vysvětlení podporuje i velmi nízká koncentrace oxidu uhličitého během tohoto experimentu.

## Vliv vzorkovacího místa

Pro experimenty A12 a A17 bylo využito vzorkovací místo odlišné od experimentů ostatních. Vzorky byly odebrány až za filtrační komorou. Při zohlednění rozdílných průtoků argonu je zřejmé, že pro porovnatelné experimenty (A12 + A11, A13 a A17 + A16) dochází k mírnému poklesu koncentrace vodíku. Tento jev je patrně způsoben rovnováhou mezi vodou a oxidem uhličitým v produkovaném plynu. V případě zvýšené produkce vody, která není analyzována, dochází i k vyšší produkci oxidu uhelnatého. Tento jev by pak znamenal, že k chemickým reakcím, byť v omezené míře, dochází v produkovaném plynu i po výstupu z reaktoru.

## Množství methanu v závislosti na teplotě reaktoru

Jak vyplývá z rovnovážných složení uvedených v kapitole 2.1.3, měla by koncentrace methanu záviset na teplotě reaktoru. Při vyšších teplotách by měla být produkce tohoto plynu nižší. Na Obr. 16 je patrné, že teoretické výpočty rovnovážného složení korelují s naměřenými hodnotami.



Obr. 16 Vliv teploty reaktoru na koncentraci methanu v produkovaném syngasu

Produkce methanu pochopitelně závisí i na mnoha jiných parametrech, jako je příkon plazmatronu či stechiometrie daného experimentu, přesto jsou vyšší koncentrace methanu pro nižší teploty reaktoru a naopak patrné. Zajímavá je též vyšší produkce methanu během experimentů s peletami. Tento jev je pravděpodobně způsoben tím, že pelety jsou jako větší částice lépe izolovány vůči tepelnému toku a gasifikační procesy se v jejich případě odehrávají při nižších teplotách než případě částic menších, tedy pilin. Jev je tedy v souladu s teorií uvedenou v kapitole 2.1.4.

#### Výtěžek plynu a uhlíku, selektivita

Složení produkovaného plynu je samozřejmě důležitý parametr, ale podstatný je i podíl zplyňovaného materiálu, který je převeden do plynného skupenství. Tento parametr se nazývá výtěžek plynu. Někdy je uváděn i pojem konverze, v tomto případě konverze biomasy. Výtěžek lze uvádět i pro jednotlivé prvky, které jsou v procesu hojně zastoupeny (tedy uhlík, kyslík a vodík), ale protože voda není v produkovaném plynu analyzována, jsou výpočty výtěžků kyslíku a vodíku zatíženy další chybou.

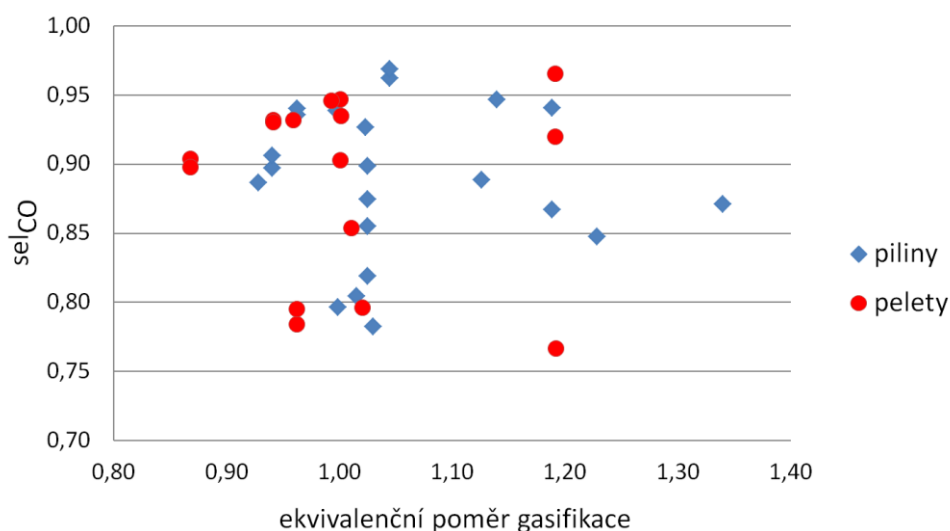
Předpoklad, že pro vyšší podávaná množství zplyňovaného materiálu nebo pro materiál tvořený většími částicemi (tedy pro pelety) bude doložen nižší stupeň konverze a tedy i nižší výtěžek uhlíku, se nepotvrdil a tyto hodnoty se blíží 100 % pro všechny experimenty nezávisle na podávaném množství a typu materiálu. Možné vysvětlení patrně souvisí s vysokou tepelnou kapacitou vyzdívky reaktoru i její vysokou povrchovou teplotou a fakt, že v případě vyšších podávaných množství zplyňovaného materiálu může docházet k jeho zplyňování nejen v proudu plazmatu ale i na vnitřním povrchu reaktoru.

Selektivita daného produktu určuje jeho podíl vůči ostatním produktům, které mohou být generovány a obsahují klíčový prvek. Selektivitu pro oxid uhelnatý z hlediska chemických procesů týkajících se uhlíku lze počítat takto:

$$sel_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO}}{\dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{CH_4}} \quad (37),$$

kde  $\dot{n}_{CO}$ ,  $\dot{n}_{CO_2}$  a  $\dot{n}_{CH_4}$  jsou molární průtoky příslušných plynů v produkovaném syngasu.

Průměrná selektivita pro oxid uhelnatý ( $sel_{CO}$ ) vychází pro experimenty s pilinami i s peletami stejně a to 0,89. Tato hodnota není ani významně závislá na teplotě reaktoru, což je zajímavé z toho důvodu, že při vyšších teplotách dochází k vyšší produkci oxidu uhelnatého vůči oxidu uhličitému a naopak produkce methanu je potlačena. Selektivita pro oxid uhelnatý není ale ani závislá na ekvivalenčním poměru gasifikace, i když lze předpokládat, že při nadstochiometrickém množství kyslíku dojde k významné produkci oxidu uhličitého a snížení selektivity pro oxid uhelnatý (Obr. 17). Mezi pilinami a peletami v tomto směru není rozdíl. Tento jev je nejspíše způsoben tím, že za těchto podmínek dochází k produkci vody a množství oxidu uhelnatého není přebytečným kyslíkem příliš ovlivněno.



Obr. 17 Závislost selektivity pro oxid uhelnatý na ekvivalenčním poměru gasifikace

### 2.3.2.4 Energie produkovaného plynu

Důležitou charakteristikou produkovaného plynu je i jeho kvalita z hlediska výhřevnosti. V Tab. 9 a 10 jsou zopakovány základní parametry jednotlivých experimentů a v posledních dvou sloupcích je uvedena výhřevnost produkovaného plynu (LHV), která byla počítána bez argonu, a podíl výhřevnosti produkovaného plynu za čas (LHV) vůči příkonu plazmatronu (RO).

Hodnoty výhřevnosti jsou vzhledem k absenci či pouze nízké koncentraci plynů, jako jsou oxid uhličitý či dusík běžně se v syngasu vyskytujících, vysoké a pohybují se mezi 7,35 a 11,40 MJ/Nm<sup>3</sup>. Pro porovnání, výhřevnost vodíku je 10,80 a oxidu uhelnatého 12,63 MJ/Nm<sup>3</sup>. Koncentrace methanu jsou relativně nízké a ke zvýšení výhřevnosti syngasu příliš nepřispívají.

Průtok produkovaného plynu pochopitelně závisí na množství podávaného materiálu. Pro nejnižší podávaná množství biomasy (20 kg/h) se průtoky syngasu pohybovaly okolo 0,8 Nm<sup>3</sup>/min a při maximálních podáváním (60 kg/h) okolo 2 Nm<sup>3</sup>/min. Celkový průtok ale není ovlivněn pouze tímto parametrem ale i volbou oxidačního media. Při použití kyslíku jsou průtoky syngasu nižší, což je v souladu s reakcemi uvedenými v kapitole 2.1.1.



Tab. 9 Výhřevnost produkovaného plynu a její poměr k příkonu plazmatronu pro experimenty s pilinami

Experiment	Množství	Obsah	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	LHV	RO
	zplyňovaného	vody					LHV
	materiálu	v materiálu					LHV (kW)
	kg/h	%	slm	slm	ml/min	MJ/Nm <sup>3</sup>	P (kW)
A1	20	7,73	129	43	0	9,81	0,99
A2	20	7,73	129	0	0	11,27	1,08
A3	20	7,73	86	0	0	10,43	0,93
A4	20	7,73	86	0	0	11,40	1,01
A5	30	7,4	85	0	0	10,00	1,83
A6	30	7,4	85	0	0	10,86	1,92
A7	30	7,4	0	50,1	0	9,73	1,65
A8	30	7,4	0	50,1	0	10,63	1,73
A9	30	7,4	85	50,1	0	10,34	1,83
A10	30	12,2	85,4	0	0	10,37	1,39
A11	30	12,2	0	44,2	0	9,30	1,25
A12	30	12,2	0	44,2	0	9,02	1,21
A13	30	12,2	0	44,2	0	9,42	1,29
A14	30	12,2	0	44,2	70,4	9,68	1,60
A15	30	12,2	0	0	70,4	9,36	1,50
A16	30	12,2	87,8	0	70,4	9,36	1,59
A17	30	12,2	87,8	0	70,4	8,49	1,32
A18	30	7,73	0	64	0	9,04	1,01
A19	30	7,73	129	0	0	9,37	1,23
A20	40	13,6	0	47,5	0	7,35	1,12
A21	60	7,4	85	50,1	0	10,05	2,98
A22	60	12,2	87,8	0	70,4	10,49	3,08

Podíl výhřevnosti produkovaného plynu za čas vůči příkonu plazmatronu (RO) ukazuje efektivitu využití elektrické energie při transformaci biomasy. Z uvedených hodnot je zřejmé, že tato hodnota roste s množstvím podávaného materiálu a pro nejvyšší podávaná množství biomasy je výhřevnost produkovaného syngasu vůči příkonu plazmatronu zhruba

třínásobná. I tato hodnota je pochopitelně závislá na použitém oxidačním mediu a využití kyslíku jako oxidačního media její hodnotu ztelně snižuje. Na druhou stranu je nutné zmínit, že energetická náročnost gasifikačního procesu je v případě, že je jako gasifikační medium použit kyslík, výrazně nižší, což je opět v souladu s reakcemi uvedenými v kapitole 2.1.1. Použitý plazmatron ale omezení příkonu pod 60 kW při zabudování do reaktoru neumožňuje. Ekvivalenční poměr gasifikace, alespoň v rozsahu uvedeném v Tab. 7 a 8, na výhřevnost zásadní vliv nemá.

Tab. 10 Výhřevnost produkovaného plynu a její poměr k příkonu plazmatronu pro experimenty s peletami

Experiment	Množství	Obsah					RO
	zplyňovaného	vody	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	LHV	LHV (kW) P (kW)
	materiálu	v materiálu	slm	slm	ml/min	MJ/Nm <sup>3</sup>	
kg/h	%	slm	slm	ml/min	MJ/Nm <sup>3</sup>	P (kW)	
B1	29,8	7,37	85	0	0	9,59	1,97
B2	29,8	7,37	85	0	0	10,45	2,06
B3	29,8	7,37	128	0	0	9,85	2,05
B4	29,8	7,37	128	49,7	0	9,45	2,01
B5	29,8	7,37	0	49,7	0	9,42	1,64
B6	29,8	7,37	0	49,7	0	10,04	1,64
B7	30	9,66	0	0	64,5	8,15	1,03
B8	30	9,66	0	0	79,6	9,24	1,38
B9	30	6,67	0	64	0	7,90	0,84
B10	30	6,67	260	0	0	11,13	1,62
B11	30	6,67	260	0	0	9,42	1,44
B12	44,6	7,37	85	0	0	10,91	3,41
B13	44,6	7,37	85	0	0	10,24	3,27
B14	60	9,66	0	0	177	10,75	3,17
B15	60	9,66	73	0	118	10,81	3,17
B16	60	6,67	260	0	0,0	10,11	2,44

## Efektivita zplyňování

Efektivita zplyňování udává míru zhodnocení gasifikovaného materiálu a je definována tímto vztahem (někdy tato efektivita bývá nazývána též mechanická):

$$\eta_m = \frac{H_g Q_g}{H_b Q_b} \quad (38),$$

kde  $H_g$  spalné teplo syngasu,  $Q_g$  jeho průtok,  $H_b$  spalné teplo zplyňované biomasy, které bylo spočítáno dle Hessova zákona ze spalných a slučovacích tepel [73] a  $Q_b$  podávané množství zplyňované biomasy.

Tato hodnota značně kolísá vzhledem k průtokům produkovaného plynu a nabývá hodnot 0,76 až 1,72 (průměr pro všechny experimenty 1,28). Zhodnocení tedy není příliš vysoké, ale je nutné podotknout, že syngas má velmi široké možnosti pro další využití a že reaktor opouští s vysokou teplotou a tepelná kapacita syngasu není při experimentech nikterak využita.

Srovnání energetické náročnosti výroby 1 kg vodíku elektrolýzou vody a gasifikací biomasy vychází velmi podobně. Pro elektrolýzu vody lze dohledat údaje 50–79 kWh na 1 kg vodíku [74] a pro nejvyšší podávaná množství biomasy vychází tento údaj 60–65 kWh na 1 kg vodíku. Takové srovnání je ale pouze orientační, protože vstupní komodity i výchozí produkty jsou až na vodík zcela odlišné.

### 2.3.3 Analýza dehtů a pevných zbytků

Analýza dehtů v produkovaném plynu odhalila jejich relativně nízký obsah, což je dáno především vysokými teplotami v reaktoru a rychlým zchlazením produkovaného plynu. Výsledky analýz v Tab. 11 zahrnují pouze měření benzenu a toluenu pro zplyňovaný materiál piliny.

Tab. 11 Množství benzenu a toluenu v produkovaném plynu pro experimenty s pilinami

Příkon plazmatronu [kW]	107	107
CO <sub>2</sub> [slm]	10	60
Obsah vody [%]	20,2	20,2
Množství zplyňovaného materiálu [kg/h]	20	50
Benzen [mg/Nm <sup>3</sup> ]	2,7	116,2
Toluen [mg/Nm <sup>3</sup> ]	<1	<1

Tab. 12 Množství polyaromatických uhlovodíků v produkovaném plynu pro experimenty s pilinami

Příkon plazmatronu [kW]	95	138
CO <sub>2</sub> [slm]	23,0	13,0
Obsah vody [%]	10,1	10,1
Množství zplyňovaného materiálu [kg/h]	20,0	20,0
Fluoren [μg/Nm <sup>3</sup> ]	45,5	6,0
Fenanthren [μg/Nm <sup>3</sup> ]	224	56
Anthracen [μg/Nm <sup>3</sup> ]	1,0	0,5
Fluoranthren [μg/Nm <sup>3</sup> ]	199	536
Pyren [μg/Nm <sup>3</sup> ]	814	2331
Benz[a]anthracen [μg/Nm <sup>3</sup> ]	<1	<1
Chrysen [μg/Nm <sup>3</sup> ]	7,0	4,0
Benzo[ghi]fluoranthren [μg/Nm <sup>3</sup> ]	0,8	<1
Benzo[a]pyren [μg/Nm <sup>3</sup> ]	11,5	11,0
Benzo[ghi]perylene [μg/Nm <sup>3</sup> ]	251	282

Benzen není zahrnut mezi dehty, ale jeho množství většinou spolehlivě odráží jejich koncentraci, protože je základním stavebním kamenem pro jejich tvorbu. Je vidět, že při vyšším podávaném množství zplyňovaného materiálu (a průtocích přidávaného oxidu uhličitého) dochází k výraznější produkci benzenu. To je pravděpodobně způsobeno redukcí teploty ve vnitřním prostoru reaktoru a zkrácením času reaktantů uvnitř reaktoru. Koncentrace toluenu se ale nedostala nad detekční limit metody ani v případě vyšší

rychlosti podávání materiálu.

V Tab. 12 jsou uvedeny zjištěné koncentrace polyaromatických uhlovodíků pro experimenty s pilinami. Z této skupiny uhlovodíků byl nejvíce zastoupen pyren, který představuje zásadní rozdíl v obou analýzách. Ostatní polyaromatické uhlovodíky v součtu tvoří méně než 1 mg/Nm<sup>3</sup>.

Dehty souhrnně jsou v produkovaném syngasu zastoupeny v množství do 10 mg/Nm<sup>3</sup>, kdy tato hodnota nebyla překročena ani při experimentech s peletami či materiály, které nemají spojitost s touto prací.

Po značném množství experimentů, kdy byly zplyňovány piliny a pelety, byl reaktor otevřen a byl odebrán pevný vzorek z vnitřní části reaktoru. Elementární složení tohoto vzorku ukázalo, že je téměř z 99 % procent tvořen uhlíkem, ale zajímavý byl i značný obsah mědi (0,35 %), která je odpařována z anody

# 3. DEGRADACE VE VODĚ ROZPUSTNÝCH LÁTEK

## 3.1 Teoretická část

### 3.1.1 Metody čištění vody pomocí plazmatu

Metody, při kterých je voda čištěna pomocí plazmatu, se řadí mezi tzv. pokročilé oxidační postupy (Advanced Oxidation Processes – AOP) a jejich vývoj se rychle rozvíjí [75, 76]. Tato skupina metod (AOP) je dosti početná a některé z těchto metod byly při čištění chemicky i biologicky znečištěné vody úspěšně komercializované. Většinou využívají působení ultrafialového záření, peroxidu vodíku či ozonu [77, 78], které nevedou ke vzniku škodlivých meziproduktů, jak je tomu např. v případě chlorování [79].

Hlavní směry čištění vody pomocí plazmatu lze rozdělit do 4 skupin podle elektrického výboje, který využívají, a jsou shrnuty v Tab. 13.

Tab. 13 Shrnutí hlavních směrů čištění vody dle typu využitého výboje [80]

Druh oblouku	Napětí	Energie	Charakteristika
Doutnavý výboj (elektrolýza)	DC ~ 0,5 kV	max. 100 eV	Rovnovážné plazma, elektrodou je drát
Dielektrický bariérový výboj	AC ~ 15 kV	1-10 eV	Nerovnovážné plazma, Elektrody jsou paralelní desky
Pulzní korónový výboj	DC 15-100 kV	~ 5 eV	Nerovnovážné plazma, Elektrody jehla/deska či válec/drát
Gerdienův oblouk	DC 0,2-0,5 kV	~ 2 eV	Rovnovážné plazma, elektrody vně vodního kanálu

Jak je z Tab. 13 patrné, jedná se o značně nesourodou skupinu s velkými rozdíly v základních parametrech. V případě doutnavého výboje, kdy dochází k elektrolýze vody, je citován údaj o maximální energii elektronů 100 eV, ale podstatnější jsou spíše minimální hodnoty pro jednotlivé disociační reakce – např. pro vývoj radikálu kyslíku z vody 17,6 eV [81], případně jeho vývoj z molekulárního kyslíku 6-9 eV [82].

Podstatné jsou i značné rozdíly v obloukových napětích, kdy se v případě doutnavého a Gerdienova oblouku jedná o relativně nízké hodnoty, při kterých nedochází k disociaci vazeb v důsledku působení elektromagnetického pole, kdežto při použití dielektrického bariérového či pulzní korónového výboje k této disociaci docházet může.

Použitý plazmatron s Gerdienovým obloukem, jak byl popsán v kapitole 1.3.3, je pro účely čištění vody unikátní hned z několika důvodů. Voda s definovaným průtokem protéká v relativně tenké vrstvě okolo oblouku, částečně se odpařuje a stává plazmatem a plazmatron je jí i ochlazován. Degradované látky se tedy dostávají velmi blízko extrémně silnému zdroji UV záření (více v kapitole 1.3.3), ale průměrná teplota se v protékající vodě zvyšuje velmi zhruba asi o 40°C a vzhledem k poměrně malému napětí mezi katodou a anodou (stovky V) nemůže v protékající vodě docházet k disociaci vazeb v důsledku elektromagnetického pole, jak již bylo uvedeno výše. K disociaci vazeb a vzniku reaktivních radikálů dochází především v důsledku působení UV záření.

Některé z reakcí vedoucích ke vzniku radikálů působením UV zářením ve vodním prostředí jsou uvedeny zde:

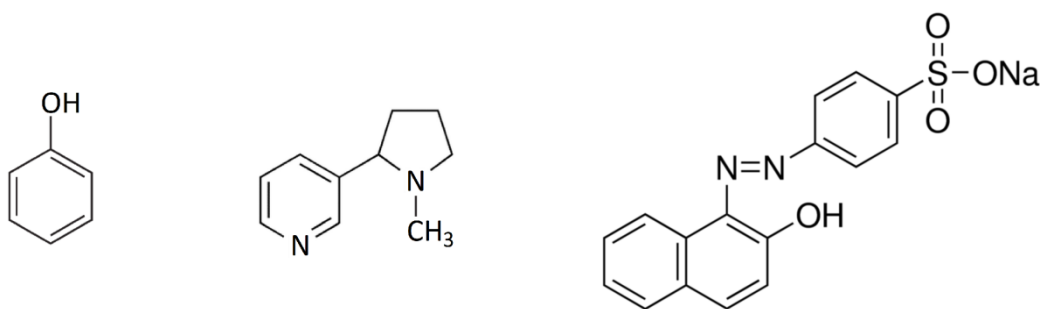


Vznik vodíku a peroxidu vodíku byl v dřívějších nepublikovaných měřeních ve vodě protékající okolo oblouku zjištěn, což je v dobrém souladu s výše uvedenými reakcemi.

## 3.2 Experimentální část

### 3.2.1 Degradované látky a instrumentace

Podmínkami pro výběr modelových látek, které měly být degradovány působením plazmatu, byly dobrá rozpustnost ve vodě a aby se jednalo o organické sloučeniny. Byly vybrány tyto látky: fenol (Penta, p.a.), alkaloid rostlinného původu nikotin (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$  (GC)) a azobarvivo Orange II (4-(2-hydroxy-1-naftylazo)benzensulfonát sodný, (Sigma-Aldrich)). Tyto sloučeniny se jako modelové látky běžně používají [83, 84] a mnohdy jsou při degradačních experimentech využívány i různá aditiva a katalyzátory, které zvyšují efektivitu degradace [85-87].



Obr. 18 Degradované látky: fenol, nikotin a Orange II

Analýzy fenolu a jeho meziproductů byly provedeny na chromatografu HPLC Shimadzu LC 10Avp (Japonsko) vybaveném kolonou Supelcosil LC-18 (2,1 mm ID, 25 cm, 5 $\mu$ m) s UV a fluorescenčním detektorem.

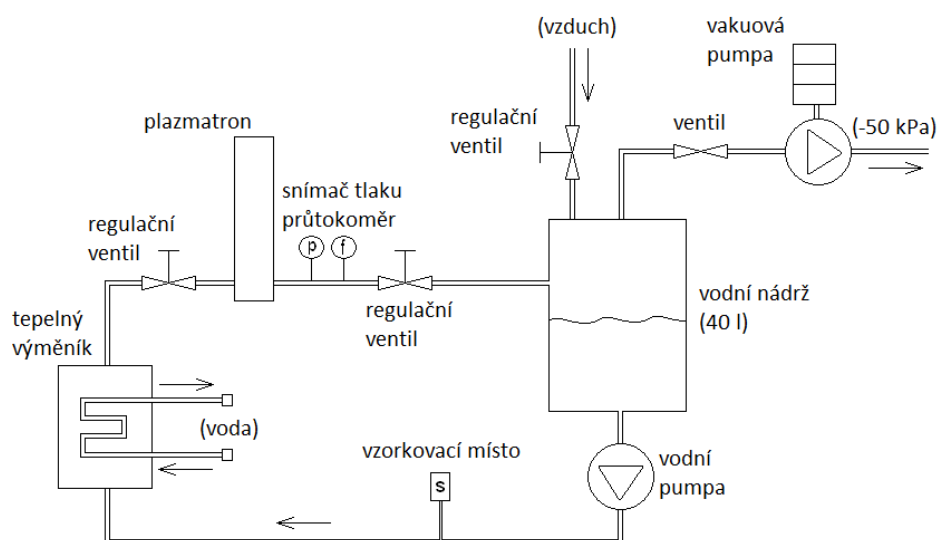
Analýzy ostatních látek byly provedeny na UV/Vis spektrometru Varian Cary 50 UV-Vis (USA) a na analyzátoru uhlíku ve vodě ve vodním okruhu TOC 5050A Shimadzu (Japonsko).

### 3.2.1 Vodní okruh

Průtok vody kanálem plazmatronu je realizován jako okruh. V tomto okruhu je během experimentu, kdy je zapnutý plazmatron, nutné udržovat stálý podtlak (cca 50 kPa, vakuová pumpa Siemens 2BL1 040, Německo) a regulovat průtok vody. Při sníženém průtoku vody by docházelo v přehřívání těla plazmatronu a naopak při příliš vysokých



průtocích by oblouk nebyl vhodně stabilizován. Oběh vody obstarává vodní pumpa JETINOX 110 M-G (Itálie) a jeho regulace je realizována ventily ARAKO V 30 111-040 (Česká republika). Okruh je dále vybaven snímači teploty ZPA Pt TYP 11 281 (Česká republika) a tlaku ZPA INPRES 68 (Česká republika). Průtok je měřen indukčním průtokoměrem Siemens MAGW (Německo) a během experimentů byl nastaven na 18,5 l/min. V okruhu je zařazen i tepelný výměník TENEZ ST5-12 (Česká republika). Vodní nádrž se 40 l vody v okruhu primárně funguje jako rezervoár, který vyrovnává ztráty vody, ke kterým dochází v plazmatronu, a umožňuje separaci plynné fáze z vody v okruhu. Objem vody ve vedení mimo nádrž je vzhledem k jejímu objemu zanedbáván. Zjednodušené schéma vodního okruhu je na Obr. 19.



Obr. 19 Zjednodušené schéma vodního okruhu

Vzdálenost vnějšího okraje kanálu plazmatronu (Obr. 3) od osy oblouku je 3 až 12 mm a délka této části plazmatronu, kde je oblouk stabilizován vodou, je 44 mm. V tomto relativně malém prostoru je tedy vtěsnána proudící voda s rozpuštěnými degradovanými látkami a vlastní elektrický oblouk.

## 3.3 Výsledky a diskuze

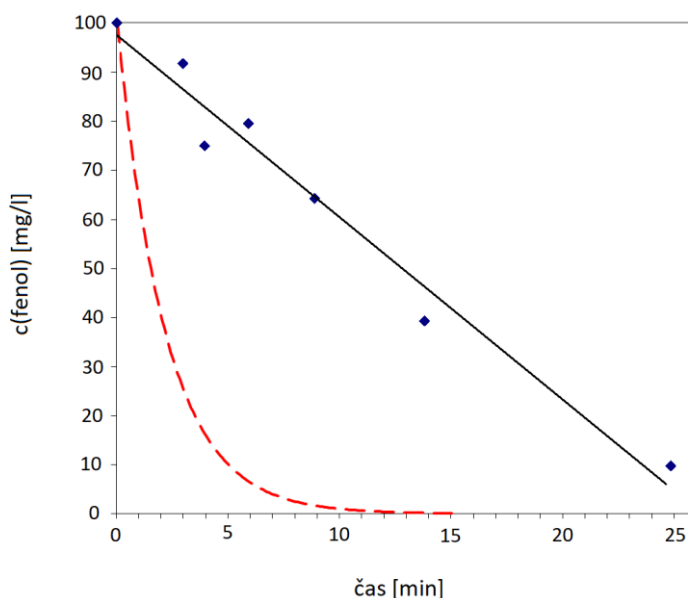
### 3.3.1 Degradace fenolu

Vzhledem k 40litrové vodní nádrži zařazené v okruhu, umístění vzorkovacího místa, kde byly odebírány vzorky, a nastavenému průtoku je zřejmé, že k poklesu koncentrace degradovaných látek bude docházet postupně i v případě, kdy by průtokem plazmatronu docházelo k 100% degradaci degradovaných látek. Exponenciální zředování při 100% účinnosti lze popsat jednoduchou diferenciální rovnicí:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{R}{V}c_0 \quad (46),$$

kde  $c$  je koncentrace degradované látky,  $c_0$  počáteční koncentrace degradované látky,  $t$  čas,  $R$  průtok vody plazmatronem a  $V$  objem vody ve vodní nádrži.

Při experimentech s fenolem byl výkon plazmatronu nastaven na 40 kW (200 A, 200 V) a jak bylo zmíněno v kapitole 3.2.1, průtok vody plazmatronem na 18,5 l/min. Počáteční koncentrace fenolu ( $c_0$ ) byla 100 mg/l, tedy zhruba 1 mmol/l ( $M_{\text{fenol}} = 94,11$  g/mol).

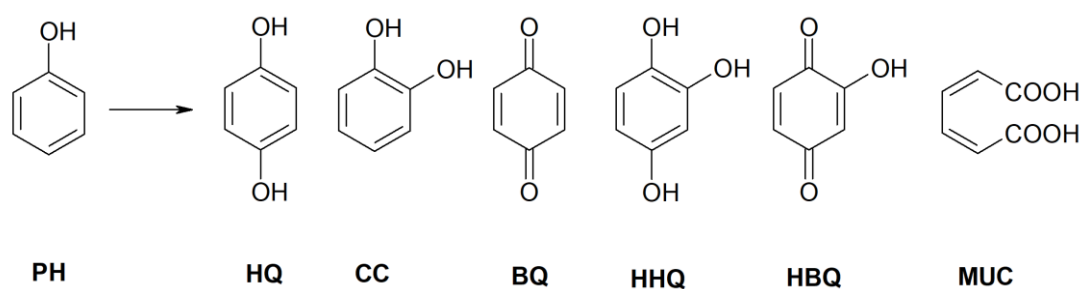


Obr. 20 Pokles koncentrace fenolu (čárkovanou křivkou je zanesen teoretický úbytek fenolu při 100% účinnosti degradace)

Z Obr. 20 je zřejmé, že koncentrace fenolu po 25 minutách degradace klesla na 1/10 počáteční koncentrace  $c_0$ . Pokles je proložen lineární závislostí, což by odpovídalo kinetice 0. řádu, ale pravděpodobnější je kinetika 1. řádu. V systému se po startu experimentu vyvíjejí sloučeniny (např.  $H_2O_2$ ), jejichž zvyšující se koncentrace napomáhají rychlejší degradaci fenolu. Z tohoto důvodu je patrně v prvních 5 minutách experimentu rychlost degradace nižší než v následující fázi.

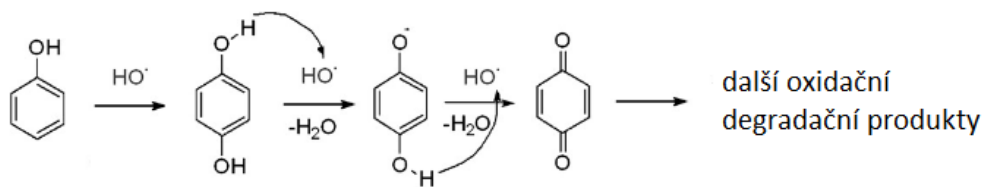
### 3.3.2 Mechanismus degradace fenolu

Aromatické oxidační degradační produkty fenolu a kyselina mukonová jsou se svými zkratkami uvedeny na Obr. 21.



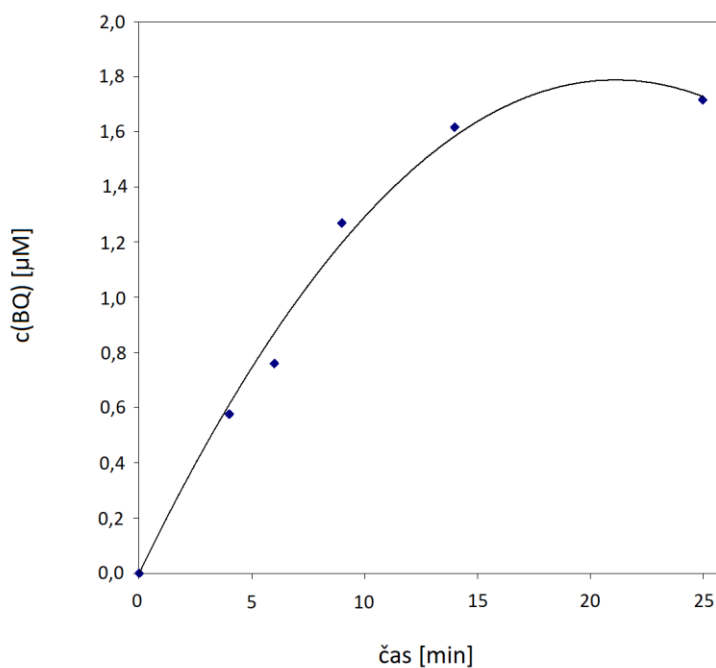
Obr. 21 Vybrané oxidační degradační produkty fenolu (PH), hydrochinon (HQ), katechol (CC), 1,4-benzochinon (BQ), hydroxyhydrochinon (HHQ), hydroxybenzochinon (HBQ), kyselina mukonová (MUC)

Z výše uvedených degradačních produktů byl detekován a identifikován pouze 1,4-benzochinon (BQ). Za předpokladu mechanismu degradace fenolu plazmatem ve vodním hořáku přes oxidaci OH radikálem by však měly být detekovány při tak významné míře degradace fenolu (90 %) i jiné oxidační produkty - především hydrochinon (HQ) a katechol (CC), což jsou také obvyklé hlavní degradační meziprodukty [88, 89]. Katechol (CC) ani hydrochinon (HQ) nebyly detekovány, ale i koncentrace 1,4-benzochinon (BQ) byly velmi malé, to je možno vysvětlit nedostatkem kyslíku [90]. Pro oxidaci fenolu OH radikálem za vzniku katecholu (CC) a hydrochinonu (HQ) je významná přítomnost rozpuštěného kyslíku ve vodě, přes který degradace fenolu OH radikálem dále pokračuje.



Obr. 22 Mechanismus degradace fenolu OH radikálem v prostředí s nízkým obsahem kyslíku za vzniku 1,4-benzochinonu (BQ) [91]

Vzhledem k významné tvorbě peroxidu vodíku v okruhu plazmatronu (viz. rovnice (43)), je předpoklad oxidace OH radikálem v prostředí s nízkým obsahem kyslíku za vzniku 1,4-benzochinonu (BQ) pravděpodobný. Koncentrace 1,4-benzochinonu (BQ) je relativně nízká zřejmě proto, že je (BQ) v kanálu plazmatronu vystaven velmi silnému UV i viditelnému záření, ve kterém dále degraduje [92].

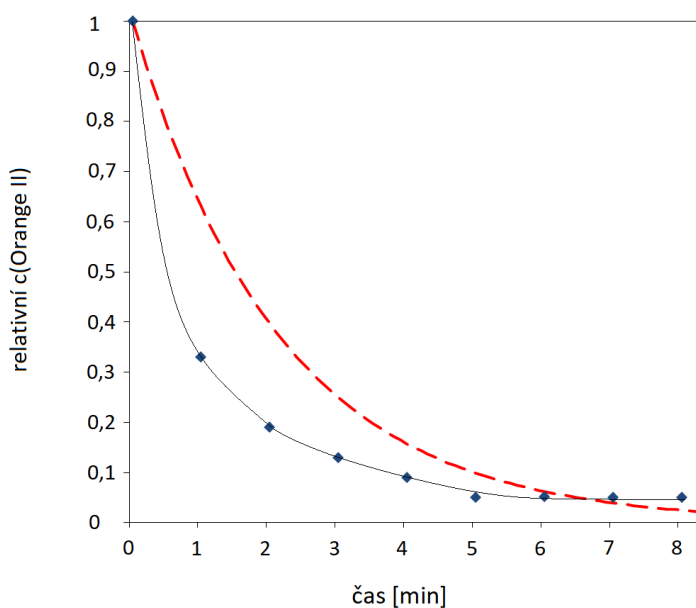


Obr. 23 Koncentrace 1,4-benzochinonu (BQ) během experimentu

### 3.3.3 Degradace nikotinu a Orange II

Při experimentech s nikotinem a azobarvivem Orange II byl příkon plazmatronu nastaven na 100 kW (cca 350 A, 280 V). Koncentrace Orange II ve vodě ve vodním okruhu při startu experimentu byla  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  (1,4 g Orange II/40 l) a nikotinu  $8,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  (0,53 g nikotinu/40 l). Ostatní parametry byly stejné jako při experimentech s fenolem.

Absorpční maximum Orange II je ve viditelném spektru při 485 nm a bylo využito pro jednoduchou analýzu degradace tohoto barviva. Azoskupina stojící za barevností Orange II není fotostabilní [93] a efektivní degradace se proto dala předpokládat. Jak je ale vidět z Obr. 24, degradace v prvních minutách experimentu probíhala výrazně rychleji, než by odpovídalo degradaci se 100% účinností. Tento jev je pravděpodobně způsoben reakcemi azoskupiny s vznikajícími radikály a především peroxidem vodíku v kanálu plazmatronu i vodní nádrži [94].



Obr. 24 Pokles koncentrace Orange II (čárkovanou křivkou je zanesen teoretický úbytek Orange II při 100% účinnosti degradace)

Disociace azoskupiny ovšem nedává informaci o degradaci aromatických zbytků. V případě Orange II se jedná o substituovaný benzen a naftalen. Proto byla provedena i měření celkového uhlíku (TC), celkového organického uhlíku (TOC) a celkového

anorganického uhlíku (TIC) pro experimenty s Orange II a nikotinem. Výsledky těchto měření jsou shrnuty v Tab. 14.

Tab. 14 Hodnoty celkového uhlíku (TC), celkového organického uhlíku (TOC) a celkového anorganického uhlíku (TIC) ve vodě ve vodním okruhu

degradační čas min.	Orange II			nikotin		
	TC	TOC	TIC	TC	TOC	TIC
	mg.l <sup>-1</sup>					
0	35,0	16,8	18,2	13,3	5,5	7,8
3	30,4	7,3	21,8			
6	28,7	6,9	21,8			
12				8,6	1,7	6,8

Je zřejmé, že celkový uhlík ve vodním okruhu klesá během experimentu pomalu. V případě Orange II došlo po 6 minutách experimentu k 18% poklesu této veličiny a u nikotinu po 12 minutách k poklesu 35%. Celkový organický uhlík, který je z hlediska obdobných rozkladů podstatný, ale klesá výrazně rychleji. V případě Orange II došlo po 6 minutách experimentu zhruba k 40% poklesu této veličiny a u nikotinu po 12 minutách k poklesu téměř 70%. Při teoretické 100% účinnosti degradace by po 6 minutách experimentu došlo k 94% poklesu celkového organického uhlíku a po 12 minutách k poklesu téměř 100%.

### 3.3.4 Energetické náklady

Je nutné přiznat, že energetické náklady čištění vody pomocí plazmatronu s vodou stabilizovaným obloukem v tomto uspořádání jsou značné. Na druhou stranu je ale třeba zmínit, že plazmatron byl vyvinut s cílem maximalizovat energii plazmatu a dále že nebyly použity žádné katalyzátory. Pro prostředí s intenzivním UV zářením jsou běžné např. katalyzátory na bázi oxidu titaničitého [95]. Z principiálního hlediska bylo ověřeno, že k degradaci dochází a přepoččet energií pro dané degradace je uveden v Tab. 15.

Tab. 15 Srovnání energetických nákladů pro degradace modelových látek (\* - úbytek Orange II a nikotinu měřen jako úbytek TOC)

	degradační čas min.	úbytek deg. látky * %	energetická náročnost kWh/m <sup>3</sup>
fenol	25	90	420
Orange II	6	41	250
nikotin	12	70	500

Energetická náročnost se pro uvedené modelové látky tedy pohybuje ve stovkách kWh/m<sup>3</sup>. V zařízeních optimalizovaných pro degradaci jsou většinou uváděny energetické náročnosti při úbytku degradované látky o 90 % zhruba o jeden řád nižší [96], ale ani energetické náročnosti srovnatelné s těmi uvedenými v Tab. 15 nejsou výjimečné [97].

## 4. ZÁVĚR

Experimenty týkající se plazmového zplyňování biomasy jsou snahou o její co nejefektivnější zužitkování, kdy by produkovaný syntetický plyn měl být natolik kvalitní a gasifikační proces natolik rychlý a účinný, aby byly vyváženy vyšší počáteční investice. Tyto požadavky přinášejí nutnost využití externího zdroje energie a termické plazma nesoucí mimořádnou energii je pro tyto účely vhodné a to hned z několika důvodů. Díky značné hustotě energie příliš nezřěďuje produkovaný plyn, přenos energie mezi plazmatem a zplyňovaným materiálem je v důsledku velkých rozdílů teplot velmi rychlý a v případě v této práci použitého plazmatronu i vhodným složením, kdy je zhruba polovina plazmatu tvořena vodou, která se zplyňovacího procesu zúčastňuje jako oxidační medium a nikoli pouze jako nosič energie.

Při zplyňování biomasy je nutné do procesu přidávat kyslík a tím zamezit tvorbě pevného uhlíku. Jako oxidační media byla použita voda, oxid uhličitý, kyslík a jejich směsi. Vzhledem k vysokým teplotám v reaktoru běžných pro plazmové zplyňování a díky externímu zdroji energie a možnosti volby oxidačního media je produkovaný plyn tvořen zejména vodíkem a oxidem uhelnatým. Poměr těchto dvou hlavních komponent lze také volbou oxidačního media do určité míry ovlivňovat. Pro plazmové zplyňování je dále typický nízký obsah methanu, vyšších uhlovodíků a dehtů, který usnadňuje další využití produkovaného plynu, kdy se zjednodušuje složitá separace nežádoucích složek. Produkovaný plyn lze skladovat, spalovat s vysokou účinností např. pomocí palivových článků či jej použít k Fischer-Tropschově syntéze organických látek. V případě autotermálních gasifikačních reaktorů, ve kterých je energie dodávána částečnou oxidací zplyňovaného materiálu, je pak produkovaný plyn pochopitelně zředěn produkty oxidace a má výrazně nižší výhřevnost. Jeho další využití bývá limitováno i vyšším obsahem vyšších uhlovodíků a dehtů.

Zplyňování biomasy, kdy byl jako externí zdroj energie použit plazmatron s vodou stabilizovaným obloukem, který produkuje plazma s extrémně vysokou energií (a to i při srovnání s jinými zdroji termického plazmatu), vedlo k produkci velmi kvalitního syntézního plynu při vysokém stupni konverze.

Ačkoli vodní hladina pokrývá zhruba 70 % zemského povrchu, stává se voda stále důležitější obchodní komoditou a monitorování jejího znečištění se příkládá velká důležitost. To s sebou přináší i nové a efektivnější metody jejího čištění. Mezi ty se počítají



pokročilé oxidační postupy, které využívají oxidaci kontaminantů hydroxylovými radikály a jsou obecně použitelné i pro těžko rozložitelné látky jako jsou třeba aromáty nebo biologické kontaminanty.

Hydroxylové radikály jsou v případě této práce generovány dalekým ultrafialovým zářením emitovaným elektrickým obloukem, který je obtékán proudem vody, v němž jsou degradované modelové organické látky rozpuštěny. Takové uspořádání je poměrně unikátní a experimentálně byla degradace těchto látek ověřena a to i bez použití katalyzátorů. Je nutné ale podotknout, že šlo především o principiální testování a že zdroj plazmatu je konstruován zejména tak, aby maximální energii mělo plazma, které plazmatron opouští.

## 5. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] S. Shafiee, E. Topal, When will fossil fuel reserves be diminished?, *Energy Policy*, 37/1, 181–189 (2009).

[2] C. B. Field, M. Behrenfeld, J. T. Randerson, P. Falkowski, Primary Production of the Biosphere: Integrating Terrestrial and Oceanic Components, *Science*, 281, 237–240 (1998).

[3] J. Werther, M. Saenger, E. U. Hartage, T. Ogada, Z. Siagi, Combustion of agricultural residues, *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, 1–27 (2000).

[4] S. R. James, R. W. Dennell, A. S. Gilbert, H. T. Lewis, J. A. J. Gowlett, T. F. Lynch, W. C. McGrew, C. R. Peters, G. G. Pope, A. B. Stahl, Hominid Use of Fire in the Lower and Middle Pleistocene: A Review of the Evidence, *Current Anthropology*, 30/1, 1–26 (1989).

[5] B. G. Miller, *Coal Energy Systems*, 1st ed., Academic Press, London, 247 (2004).

[6] K. D. Decker, Wood gas vehicles: firewood in the fuel tank, *Low-tech Magazine*, 2010, [cit. 4.5.2016], dostupné z: <http://www.lowtechmagazine.com/2010/01/wood-gas-cars.html>

[7] A. Olbrichová, Čistší srdce Evropy, *Ekonom 11* (Ústřední věstník Výzkumného ústavu vodohospodářského), 40–45 (2009).

[8] L. West, World Water Day: A Billion People Worldwide Lack Safe Drinking Water, 2006, [cit. 4.5.2016], dostupné z: <http://www.About.com>

[9] M. Henze, M. C. M. van Loosdrecht, G. A. Ekama, D. Brdjanovic, *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*, IWA Publishing, London (2008).

[10] I. Langmuir, Oscillations in Ionized Gases, *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 14/8, 627–637 (1928).

- [11] M. I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, *Thermal plasmas: fundamentals and applications*, Plenum Press, New York (1994).
- [12] M. I. Boulos, Thermal plasma processing, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 19/6, 1078–1089 (1991).
- [13] A. L. Peratt, Advances in Numerical Modeling of Astrophysical and Space Plasmas, *Astrophysics and Space Science*, 1/2, 93–163 (1966).
- [14] National Research Council, *Plasma processing of materials: scientific opportunities and technological challenges*, The National Academies Press, Washington, DC (1991).
- [15] M. I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, *Thermal plasmas: fundamentals and applications*, Plenum Press, New York (1994).
- [16] A. Hassanein, Prediction of material erosion and lifetime during major plasma instabilities in tokamak devices, *Fusion Engineering and Design*, 60/4, 527–546 (2002).
- [17] E. Leal-Quiros, Plasma processing of municipal solid waste, *Brazilian Journal of Physics*, 34, 1587–1593 (2004).
- [18] J. Jeništa, H. Takana, H. Nishiyama, M. Bartlová, V. Aubrecht, P. Křenek, M. Hrabovský, T. Kavka, V. Sember, A. Mašláni, Integrated parametric study of a hybrid-stabilized argon-water arc under subsonic, transonic and supersonic plasma flow regimes, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44 (2011).
- [19] J. Kotlan, Z. Pala, R. Musalek, P. Ctibor, On reactive suspension plasma spraying of calcium titanate, *Ceramics International* 42, 4607–4615 (2016).
- [20] F. L. Toma, A. Potthoff, L. M. Berger, C. Leyens, Demands, Potentials, and Economic Aspects of Thermal Spraying with Suspensions: A Critical Review, *Journal of Thermal Spray Technology*, 24/7, 1143–1152 (2015).
- [21] J. V. R. Heberlein, Generation of thermal and pseudothermal plasmas, *Pure Applied Chemistry*, 64/5, 629–636 (1992).

- [22] J. Grey, P. F. Jacobs, M. P. Sherman, Calorimetric Probe for the Measurement of Extremely High Temperatures, *The Review of Scientific Instruments*, 33, 738–741 (1962).
- [22] T. Kavka, J. Gregor, O. Chumak, V. Kopecky, M. Hrabovsky, Enthalpy probe study of the expanding thermal plasma jet, *High Temperature Materials Processes*, 9/1, 45–53 (2005).
- [23] W. L. T. Chen, J. Heberlein, E. Pfender, Diagnostics of a thermal plasma jet by optical emission spectroscopy and enthalpy probe measurements, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 14/3, 317–332 (1994).
- [24] M. Brossa, E. Pfender, Probe measurements in thermal plasma jets, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 8/1, 75–90 (1988).
- [25] Tekna Plasma System inc., Enthalpy Probe System, *Operating Manual, Model: ENP-04* (1997).
- [26] J. Heberlein, A. B. Murphy, Thermal plasma waste treatment, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41, 1–20 (2008).
- [27] F. Fabry, C. Rehmet, V. Rohani, L. Fulcheri, Waste gasification by thermal plasma: a review, *Waste and Biomass Valorization*, 4/3, 421–439 (2013).
- [28] V. Sember, A. Maslani, P. Krenek, Spectroscopic Characterization of a Steam Arc Cutting Torch, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 31/5, 755–770 (2011).
- [29] P. G. Rutberg, A. N. Bratsev, A. A. Ufimtsev, Plasmochemical technologies for processing of hydrocarbonic raw material with syngas production, *High Temperature Material Processes*, 8/3, 433–445, (2004).
- [30] B. Mikhailov, *Thermal Plasma and new Materials Technology*, Cambridge Interscience Publishers (1995).
- [31] I. M. Zasytkin, G. V. Nozdrenko, *Thermal Plasma Torches and Technologies*, Cambridge Interscience Publishers (2001).

- [32] R. Kezelis, V. Mecius, V.Valinciute, V.Valincius, Waste and biomass treatment employing plasma technology, *High Temperature Material Processes*, 8/2, 273–282 (2004).
- [33] V. Brezina, M. Hrabovsky, M. Konrad, V. Kopecky, V. Sember, New plasma spraying torch with combined gas-liquid stabilization of arc, *Proc. 15th Int.Symp.on Plasma Chemistry*, Orleans, 1021–1026 (2001).
- [34] H. Gerdien, A . Lotz, *Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken*, 2, 489 (1922).
- [35] H. Gerdien, A . Lotz, *Zeitschrift für technische Physik*, 4, 157 (1923).
- [36] H. Maecker, Ein Lichtbogen für hohe Leistungen, *Zeitschrift für technische Physik*, 129, 108–122 (1951).
- [37] M. Hrabovsky, V. Kopecky, V. Sember, T. Kavka, O. Chumak, M. Konrad, Properties of hybrid water/gas DC arc plasma torch, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 34, 1566–1575 (2006).
- [38] M. Hrabovský, M. Konrád, V. Kopecký, V. Sember, Processes and properties of electric arc stabilized by water vortex, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 25, 833–839 (1997).
- [39] J. Jenista, H. Takana, H. Nishiyama, M. Bartlova, V. Aubrecht, P. Krenek, M. Hrabovsky, T. Kavka, V. Sember, A. Maslani, Parametric study of hybrid argon-water stabilized arc under subsonic and supersonic regimes, *High Temperature Material Processes*, 14, 63–76 (2010).
- [40] G. J. Osório, J. N. D. L. Gonçalves, J. M. Lujano-Rojas, J. P. S. Catalão, Enhanced Forecasting Approach for Electricity Market Prices and Wind Power Data Series in the Short-Term, *Energies*, 9/9, 693 (2016).
- [41] J. Heberlein, A. B. Murphy. Thermal plasma waste treatment, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41/5 (2008).

- [42] J. Kotlan, Z. Pala, R. Musalek, P. Ctibor, On reactive suspension plasma spraying of calcium titanate, *Ceramics International*, 42, 4607–4615 (2016).
- [43] P. Fauchais, V. Rat, J. Coudert, R. Etchart-Salas, G. Montavon, Operating parameters for suspension and solution plasma - spray coatings, *Surface and Coatings Technology*, 18, 4309–4317, (2008).
- [44] A. Gritsevskiy, Renewable vs. non-renewable energy sources, forms and technologies, 13th Meeting of the London Group on Environmental Accounting, 2008, [cit. 9.3.2016] dostupné z: <http://unstats.un.org/unsd/envaccounting/londongroup/meeting13.asp>
- [45] S. Liawa, Z. Wanga, P. Ndegwaa, C. Freara, S. Hab, C. Lic, M. Garcia-Pereza, Effect of pyrolysis temperature on the yield and properties of bio-oils obtained from the auger pyrolysis of Douglas Fir wood, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, 52–62 (2012).
- [46] L. Helsen, A. Bosmans, Waste-to-energy through thermochemical processes: matching waste with process, *International Academic Symposium on Enhanced Landfill Mining*, Houthalen-Helchteren, Belgium (2010).
- [47] A. van der Drift, H. Boerrigter, Synthesis gas from biomass for fuels and chemicals, *SYNBIOS conference*, Stockholm (2005).
- [48] V. Belgiorno, G. De Feo, C. Della Rocca, R.M.A. Napoli, Energy from gasification of solid wastes, *Waste Management*, 23, 1–15 (2003).
- [49] V. R. Surisetty, J. Kozinski, A. K. Dalai, Biomass availability in Canada and gasification: an overview, *Biomass Conversion Biorefinery*, 73–85 (2012).
- [50] S.R. Turns, *An introduction to combustion: Concepts and Applications*, McGraw-Hill, Boston (2000).
- [51] K. Li, R. Zhang, J. Bi, Experimental study on syngas production by co-gasification of coal and biomass in a fluidized bed, *International Journal of Hydrogen Energy*; 35, 2722–2726 (2009).

- [52] P. Weerachanchai, M. Horio, C. Tangsathitkulchai, Effects of gasifying conditions and bed materials on fluidized bed steam gasification of wood biomass, *Bioresource Technology*, 100, 1419–1427 (2009).
- [53] H. Hofbauer, Biomass gasification – a promising route for the future, *16th International Congress of Chemical and Process Engineering*, Praha, 22 (2004).
- [54] H. Omidvarbornaa, A. Kumara, D. Kimb, NO<sub>x</sub> emissions from low-temperature combustion of biodiesel made of various feedstocks and blends, *Fuel Processing Technology*, 140, 113–118 (2015).
- [55] O. Kitani, C. W. Hall, *Biomass Handbook*, Gordon and Breach Science Publishers, (1989).
- [56] S. Rapagna, N. Jand, A. Kiennemann, P. U. Foscolo, Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles, *Biomass and Bioenergy*, 19, 187–197 (2000).
- [57] V. S. Sikarwar, M. Zhao, P. Clough, J. Yao, X. Zhong, M. Z. Memon, N. Shah, E. J. Anthony, P. S. Fennell, An overview of advances in biomass gasification, *Energy & Environmental Science*, 9/10, 2939–2977 (2016).
- [58] J. P. A. Neeft, Tar Guideline, The financial support of the European Union for the project (ENK5 CT 2002-80648), 2002, [cit. 20.1.2016] dostupné z: <http://tarweb.net/>
- [59] L. Devi, K. J. Ptasiński, F. J. J. G. Janssen, S. V. B. van Paasen, P. C. A. Bergman, J. H. A. Kiel, Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine, *Renewable Energy*, 30, 565–587 (2005).
- [60] S. A. Nair, Corona Plasma for Tar Removal, *PhD thesis*, Eindhoven University of Technology (2004).
- [61] M. Brothier, J. Comte, P. Baussand, P. Estubier, C. Poletiko, S. Rouge, F. Nozahic, Proposal for a methodology of tar measurement in syngas flow, *15th European Biomass Conference & Exhibition*, Berlin (2007).

- [62] M. Hlína, M. Hrabovský, T. Kavka, M. Konrád, Tar measurement in synthetic gas produced by plasma gasification by solid phase microextraction (SPME) method, *Proceedings of 20th International Symposium on Plasma Chemistry*, Philadelphia (2011).
- [63] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel*, 89, 913–933 (2010).
- [64] O. Coufal, Composition of the reacting mixture SF<sub>6</sub> and Cu in the range from 298.15 to 3000 K and 0.1 to 2 MPa, *High Temperature Materials Processes*, 3, 117–139 (1994).
- [65] O. Coufal, P. Sezemsky, O. Zivny, Database system of thermodynamic properties of individual substances at high temperatures, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38, 1265–1274 (2005).
- [66] M. Hrabovsky, J. Walt, F. A. Kulacki, Plasma Waste Destruction, *Handbook of Thermal Sciences and Engineering*, Springer International Publishing, Switzerland (2017).
- [67] R. Bird, W. Stewart, E. Lightfoot, *Transport Phenomena*, J. Willey & Sons, New York (2002).
- [68] R. Miller, J. Bellan, A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics, *Combustion Science and Technology*, 126, 97–137 (1997).
- [69] M. Hrabovský, Thermal plasma gasification of biomass, *Progress in biomass and bioenergy production*, S.S. Shaukat, InTech, Chorvatsko (2011).
- [70] M. Hrabovsky, M. Hlina, V. Kopecky, A. Maslany, O. Zivny, P. Krenek, A. Serov, O. Hurba, Steam Plasma Treatment of Organic Substances for Hydrogen and Syngas Production, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 37/3, 739–762 (2017).
- [71] J. E. Miller, Initial case for splitting carbon dioxide to carbon monoxide and oxygen, *Sandia Report*, SAND2007/8012 (2007).



[72] J. F. Kenney, E. S. Keeping, *Mathematics of Statistics*, 3rd ed., Princeton, Van Nostrand (1962).

[73] The National Institute of Standards and Technology, [10.7.2017], dostupné z: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

[74] S. P. S. Badwal, S. S. Giddey, C. Munnings, A. I. Bhatt, A. F. Hollenkamp, Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies, *Frontiers In Chemistry*, 79/2 (2014).

[75] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S.A. Parsons, I. Poulios, D. Mantzavinos, Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 769–776 (2008).

[76] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environment International*, 35/2, 402–417 (2009).

[77] G. R. Stratton, Ch. L. Bellona, F. Dai, T. M. Holsen, S. M. Thagard, Plasma-based water treatment: Conception and application of a new general principle for reactor design, *Chemical Engineering Journal*, 273, 543–550 (2015).

[78] W.H. Glaze, Drinking-water treatment with ozone, *Environmental Science & Technology*, 21, 224–230 (1987).

[79] J. Pickup, Environmental safety of halogenated by-products from use of active chlorine, 2017, Science Dossiers, [cit. 4.10.2017], dostupné z: <http://www.eurochlor.org/downloadcentre/science-dossiers.aspx>

[80] M. A. Malik, A. Ghaffar, S. A. Malik, Water purification by electrical discharges, *Plasma Sources Science and Technology*, 10, 82–91 (2001).

[81] P. Bruggeman, J. Liu, J. Degroote, M. G. Kong, J. Vierendeels, C. Leys, Dc excited glow discharges in atmospheric pressure air in pin-to-water electrode systems, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41, 215201 (2008).

- [82] B. Eliasson, U. Kogelschatz 1986 Electron impact dissociation in oxygen, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 19, 1241–1247 (1986).
- [83] Y. Miyazaki, K. Satoh, H. Itoh, Pulsed discharge purification of water containing nondegradable hazardous substances, *Electrical Engineering in Japan*, 174/2, 1–8 (2011).
- [84] E. Marotta, E. Ceriani, V. Shapoval, M. Schiorlin, C. Ceretta, M. Rea, C. Paradisi, Characterization of plasma-induced phenol advanced oxidation process in a DBD reactor, *The European Physical Journal Applied Physics*, 55, 13811 (2011).
- [85] Y. J. Liu, X. Z. Jiang, Phenol degradation by a nonpulsed diaphragm glow discharge in an aqueous solution, *Environmental Science & Technology*, 39/21, 8512–8517 (2005).
- [86] H. Kusic, N. Koprivanac, B. R. Locke, Decomposition of phenol by hybrid gas/liquid electrical discharge reactors with zeolite catalysts, *Journal of Hazardous Materials*, 125, 190–200 (2005).
- [87] V. I. Parvulescu, M. Magureanu, P. Lukes, *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*, Wiley-VCH, Weinheim (2012).
- [88] G. An, Y. Sun, T. Zhu, X. Yan, Degradation of phenol in mists by a non-thermal plasma reactor, *Chemosphere*, 84, 1296–1300 (2011).
- [89] F. Mijangos, F. Varona, N. Villota, Changes in solution color during phenol oxidation by Fenton reagent, *Environmental Science & Technology*, 40, 5538–5543 (2006).
- [90] J. Zhang, J. Chen, X. Li, Remove of Phenolic Compounds in Water by Low-Temperature Plasma: A Review of Current Research, *Journal of Water Resource and Protection*, 1/2, 99–109 (2009).
- [91] J. C. Espinosa, S. Navalún, A. Primo, M. Moral, J. F. Sanz, M. Ylvaro, H. García, Graphenes as Efficient Metal-Free Fenton Catalysts, *Chemistry: A European Journal*, 21, 11966–11971 (2015).

- [92] Y. Abdollahi, A. H. Abdullah, U. I. Gaya, S. Ahmadzadeh, A. Zakaria, K. Shameli, Z. Zainal, H. Jahangirian, N. A. Yusof, Photocatalytic degradation of 1,4-benzoquinone in aqueous ZnO dispersions, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23/2, 236–240 (2012).
- [93] K. Blus, Photo-stability of Acid Dyes, Derivatives of 1-phenyl-3-methylpyrazol-5-one in Polyamide Fibers, *FIBRES & TEXTILES in Eastern*, 13/6, 70–74 (2005).
- [94] M. Nango, T. Iwasaki, Y. Takeuchi, Y. Kurono, J. Tokuda, R. Oura, Peroxide Decoloration of Azo Dyes Catalyzed by Polyethylene Glycol-Linked Manganese Halogenated Porphyrins, *Langmuir*, 14/12, 3272–3278 (1998).
- [95] A. T. Nguyen, C. T. Hsieh, R. S. Juang, Substituent effects on photodegradation of phenols in binary mixtures by hybrid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> suspensions under UV irradiation, *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 68–75 (2016).
- [96] K. M. S. Hansen, H. R. Andersen, Energy Effectiveness of Direct UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment of Estrogenic Chemicals in Biologically Treated Sewage, *International Journal of Photoenergy*, 1–9 (2012).
- [97] S. K. Sharma, R. Sanghi, *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*, Springer Dordrecht Heidelberg New York London (2012).

## 6. SEZNAM PUBLIKACÍ

M. Hrabovsky, **M. Hlina**, V. Kopecky, A. Maslani, O. Zivny, P. Krenek, A. Serov, O. Hurba, Steam Plasma Treatment of Organic Substances for Hydrogen and Syngas Production, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 37/3, 739–762 (2017).

**M. Hlina**, A. Mašláni, J. Medřický, J. Kotlan, R. Mušálek, M. Hrabovský, Diagnostics of hybrid water/argon thermal plasma jet with water, ethanol and their mixture injection to plasma, *Plasma Physics and Technology*, 3, 62–65 (2016).

N. Agon, M. Hrabovsky, O.Chumak, **M. Hlina**, V. Kopecky, A. Maslani, A. Bosmans, L. Helsen, S. Skoblja, G. Van Oost, Plasma gasification of refuse derived fuel in a single-stage system using different gasifying agents, *Waste Management*, 47, 246–255 (2016).

**M. Hlina**, M. Hrabovský, Enthalpy Probe Diagnostics of Steam/Argon Plasma Jet, *Plasma Physics and Technology*, 2, 142–145 (2015).

**M. Hlina**, M. Hrabovsky, T. Kavka, M. Konrad, Production of high quality syngas from argon/water plasma gasification of biomass and waste, *Waste Management*, 34, 63–66 (2014).

**M. Hlina**, J. Domlatil, V.Brozek, M. Hrabovsky, Azo-dye orange II degradation in plasma torch with gerdien arc, *High Temperature Material Processes*, 14, 89–94 (2010).

M. Hrabovsky, **M. Hlina**, M. Konrad, V. Kopecky, T. Kavka, O. Chumak, A. Maslani, Thermal plasma gasification of biomass for fuel gas production, *High Temperature Material Processes*, 13, 299–313 (2009).

**M. Hlina**, M. Hrabovsky, V. Kopecky, M. Konrad, T. Kavka, S. Skoblja, Plasma gasification of wood and production of gas with low content of tar, *Czechoslovak Journal Of Physics*, 56, B1179–B1184 (2006).