



Ing. Veronika Kyselová, Ph.D.

Vážená paní
Ing. Lucie Pátková
Vodovody a kanalizace Havlíčkův Brod, a.s.
Žižkova 832
580 01 Havlíčkův Brod

Praha 16. 7. 2024

Rozbor bioplynu

1. Úvod

Naše pracoviště bylo požádáno firmou Vodovody a kanalizace Havlíčkův Brod, a. s. (objednávka č. VO-2024-51-000097 ze dne 19. 6. 2024) o provedení rozboru bioplynu. Požadavek na rozbor bioplynu zahrnoval stanovení vlhkosti a teploty, dále stanovení spalného tepla a výhřevnosti, obsahu methanu a dalších komponent (oxid uhličitý, dusík, kyslík), sulfanu, amoniaku, stanovení celkového organicky vázaného křemíku a VOC. Všechny vzorky byly odebrány před vstupem plynu do kogenerační jednotky.

Odběry bioplynu byly provedeny dne 9. 7. 2024 v době od 7.⁰⁰ do 10.¹⁵ hod. Odběry vzorků pro základní analytický rozbor bioplynu byly provedeny do tedlarových vaků. Pro stanovení sulfanu byly vzorky bioplynu probublávány absorpčním roztokem octanu kademnatého v Shawově baňce. Absorpce amoniaku z bioplynu do roztoku kyseliny sírové byla prováděna ve skleněných promývacích lahvích a následně byl stanoven obsah amoniaku potenciometrickou metodou. Vzorky pro stanovení siloxanů v bioplynu byly odebrány do absorpčního roztoku (toluenu) a následně analyzovány na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem, který umožňuje identifikaci jednotlivých organokřemičitých sloučenin. Vzorky pro stanovení těkavých halogenových organických látek byly odebrány metodou aktivního odebrání vzorkovaného plynu přes vrstvu aktivního uhlí umístěného ve skleněné trubičce.

2. Použité analytické metody

2.1 Chromatografický rozbor bioplynu

Stanovení methanu, vyšších uhlovodíků, oxidu uhličitého, dusíku a kyslíku ve vzorcích odebraného bioplynu bylo provedeno plynově-chromatografickým rozbořem. Analýza byla prováděna na plynovém chromatografu HP 5890. Analyzovaný vzorek bioplynu byl separován na třech chromatografických kolonách. Každá z kolon má délku 1,5 m a průměr 3 mm. První kolona je plněná Chromosorbem se zakotvenou fází DC 200. Tato kolona se používá k separaci vyšších uhlovodíků (propan a vyšší uhlovodíky) Uhlovodíky C₂ a oxid uhličitý se z analyzované směsi oddělují ve druhé koloně plněné Porapakem Q. Ve třetí koloně naplněné molekulovým sítem 5 A se dělí permanentní plyny (dusík, kyslík) a methan.

Tel.: 220 444230, e-mail: veronika.kyselova@vscht.cz, www.vscht.cz

Všechny složky analyzované směsi byly detekovány tepelně-vodivostním detektorem. Jako nosný plyn bylo použito hélium. Dávkování vzorku analyzovaného bioplynu bylo prováděno pomocí automatické dávkovací smyčky, která je součástí přístroje. Dělení směsi probíhalo v isothermních podmínkách při teplotě kolon 70° C. Koncentrace jednotlivých složek ve směsi byla určena na základě ploch chromatografických píků zjištěných numerickou integrací výstupního signálu detektoru. Ke kalibraci plynového chromatografu byla použita kalibrační směs používaná při rozborech zemního plynu.

2. 2 Stanovení spalného tepla a výhřevnosti bioplynu

Oba tyto parametry byly stanoveny výpočtem na základě analytického rozboru bioplynu. Jedná se o postup v plynárenství nejčastěji používaný. K výpočtům byly použity průměrné hodnoty složení bioplynu.

2. 3 Stanovení množství siloxanů v bioplynu

Analýza organokřemičitých látek je kvantitativní, proto byla jako metoda k odběru vzorků i k následné analýze použita absorpce do vhodného rozpouštědla. Analýza vzorku se provádí na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem, který umožňuje identifikaci jednotlivých organokřemičitých sloučenin. Analýzy byly prováděny na systému plynový chromatograf HP 6890 - hmotnostní detektor MSD 5973 (výrobce Hewlett-Packard, USA).

Vzorky byly nastříkované pomocí autosampleru, nastříkovaný objem byl 1 mikrolitr. Pro dělení směsi byla použita kolona RESTEK MTX-1 o délce 30 metrů a vnitřním průměru 0,25 milimetrů.

2. 4 Stanovení vlhkosti bioplynu

Obsah vody v bioplynu byl stanoven přímým měřením pomocí kapacitního vlhkoměru GFTH 95 firmy Greisinger Electronic. Přístroj měří relativní vlhkost plynu a jeho teplotu v rozsahu 0 – 100 %, resp. 0 – 70 °C.

2. 5 Stanovení obsahu amoniaku v bioplynu

Toto stanovení bylo provedeno postupem dle normy ČSN 83 4728. Amoniak ze vzorku bioplynu byl absorbován v roztoku kyseliny sírové. Koncentrace amonných iontů v absorpčním roztoku byla následně zjištěna v laboratořích VŠCHT Praha měřením potenciálu selektivní amoniakové elektrody ponořené do tohoto roztoku. Kalibrace elektrody byla těsně před měřením provedena pomocí kalibračních roztoků chloridu amonného o různých koncentracích.

2. 6 Jodometrické stanovení obsahu sulfanu v bioplynu

Stanovení koncentrace sulfanu ve vzorcích bioplynu bylo provedeno postupem podle ČSN 38 5533. Při použití této analytické metody se sulfan z bioplynu kvantitativně zachytí v roztoku octanu kademnatého v Shawově baňce, při čemž se tvoří sraženina sulfidu kademnatého. Sulfid se následně rozloží přídatkem HCl a zpětně uvolněný sulfan se stanoví jodometricky titrací thiosíranem sodným na škrobový maz. Je nutné provést také slepé stanovení s použitím stejných množství absorpčních roztoků.

2. 7 Stanovení celkového organického chlóru a flóru

Stanovení obsahu VOC bylo provedeno na základě analýzy extraktu sorpčních trubiček po prosátí definovaného objemu vzorkovaného plynu. Extrakce adsorbovaných látek z povrchu

sorbentu byla provedena 1 ml sirouhlíku (CS₂). Následně byl extrakt analyzován metodou plynové chromatografie v kombinaci s hmotnostně selektivním detektorem. Pro ionizaci látek byla využita technika elektronové ionizace.

3. Výsledky stanovení

Všechny získané výsledky jsou shrnuty v následujících tabulkách:

Tab. I Havlíčkův Brod – odběrné místo bioplynu - vstup plynu do motoru KJ

parametr	1. vzorek	2. vzorek	průměr
obsah methanu (% obj.)*	61,98	62,19	62,09
obsah vyšších uhlovodíků do C6 (% obj.)*	0	0	0,00
obsah oxidu uhličitého (% obj.)*	34,75	34,56	34,66
obsah dusíku: (% obj.)*	2,75	2,74	2,75
obsah kyslíku a argonu: (% obj.)	0,50	0,53	0,52
obsah amoniaku: (mg/m ³)	12,75	13,17	12,96
celkový organický křemík (mg/m ³)	1,78	1,70	1,74
obsah sulfanu (mg/m ³)	193,05	193,48	193,26
celkový obsah VOC (mg/m ³)			40,48
spalné teplo (0 °C): (MJ/m ³)			24,73
výhřevnost (0 °C): (MJ/m ³)			22,24
spalné teplo (15 °C): (MJ/m ³)			23,41
výhřevnost (15 °C): (MJ/m ³)			21,08
teplota plynu (°C)			19,00
obsah vody (% obj.)			1,66
rel. vlhkost plynu (% rel.)			76,50
obsah vody (g/m ³)			12,40

*výsledky jsou přepočteny na nulový obsah kyslíku v plynu

4. Závěr

Bioplyn z čistírny odpadních vod v Havlíčkově Brodě obsahuje 62 obj. % methanu, obsah oxidu uhličitého se pohyboval okolo 35 % obj. Obsah sulfanu je 193 mg/m³. Přítomná vlhkost s vysokým obsahem sulfanu mohou být velkým problémem, kdy sulfan a voda se podílejí na vzniku kyseliny sírové, která má korozivní účinky pro kovové části zařízení.

V obou CS₂ extraktech ze sorpčních trubiček s aktivním uhlím byla prokázána přítomnost VOC v koncentraci 40 mg/m³. Koncentrace organicky vázaného křemíku byly nad 1 mg/m³, což je limitní koncentrace pro spalování bioplynu v kogeneračních jednotkách. Teplota plynu v místě odběru byla naměřena 19 °C a vlhkost plynu 76,50 rel. %.

Odběry vzorků a analytická stanovení provedli:

Ing. Veronika Kyselová, Ph.D.

Ing. Zdeněk Beňo, Ph.D.

VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE
Ústav udržitelných paliv a zelené chemie
Technická 1905/5, 166 28 Praha 6

Prohlášení laboratoře: Výsledky zkoušek se týkají pouze předmětu zkoušky a nenahrazují jiné dokumenty správního charakteru.

Ověřovací doložka změny datového formátu dokumentu podle § 69a zákona č. 499/2004 Sb.

Změnou datového formátu se nepotvrzuje správnost a pravdivost údajů obsažených v dokumentu a jejich soulad s právními předpisy.
Vstupující dokument nebyl podepsán.

Typ vstupního dokumentu: .PDF

Otisk souboru: 3D216C4FA90CDEE77CB89A7D2884A87925B1AB40DA6EC9D258DC369312EFA611

Použitý algoritmus: SHA256_SBB 2.16.840.1.101.3.4.2.1

Subjekt, který změnu formátu dokumentu provedl:

Kraj Vysočina, Žižkova 1882/57, 58601 Jihlava, posta@kr-vysocina.cz

Datum vyhotovení ověřovací doložky:

31.10.2024

Jméno a příjmení osoby, která změnu formátu dokumentu provedla:

Škrdlová Zuzana