

Měření obsahu methanu v bioplynu

Bc. Jiří Melichar

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav biochemie a analýzy potravin
akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří MELICHAR**
Osobní číslo: **T080488**
Studijní program: **N 2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie, hygiena a ekonomika výroby potravin**

Téma práce: **Měření obsahu metanu v bioplynu**

Zásady pro vypracování:

Pro návrh algoritmů řízení anaerobního fermentolu a ekonomické zhodnocení produkovaného bioplynu je rozhodující obsah metanu v bioplynu. Úkolem diplomové práce bude použít vhodných metod stanovení koncentrace v bioplynu a navrhnout optimální postup při praktické aplikaci.

- Provedte literární studii experimentálního stanovení obsahu metanu v inertních plynech.
- Navrhněte vhodnou aparaturu a provedte její kalibraci.
- Naměřte potřebná experimentální data pro studium kinetiky anaerobního procesu.
- Vyhodnoťte dosažené výsledky s ohledem na experimentální identifikaci anaerobního reaktoru.
- Zhodnoťte dosavadní výsledky a navrhněte další postup řešení.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

[1] BAILEY, J.E., OLLIS, D.F.: Biochemical engineering fundamentals 2nd.ed., McGraw-Hill Int.Ed., Chem.eng.ser., 1986. ISBN 0-07-066601-6.

[2] KAŠTÁNEK, F.: Bioinženýrství, Academia Praha, 2001. ISBN 80-200-0768-7.

[3] KADLEC, K.: Měření koncentračních veličin. Automatizace, 42 (1999).

[4] KABEŠ, K.: Průmyslové analyzátory složení plynů – přehled trhu. Automatizace, 48 (2000).

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Karel Kolomazník, DrSc.
Ústav automatizace a řídicí techniky

Datum zadání diplomové práce:

4. ledna 2010

Termín odevzdání diplomové práce:

19. května 2010

Ve Zlíně dne 8. dubna 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Methan je hlavní energetickou součástí bioplynu a z tohoto důvodu jeho obsah určuje ekonomiku projekce a produkce bioplynových stanic. K posouzení uvedené ekonomiky je třeba se zabývat metodami stanovení methanu v produkovaném bioplynu. Tato diplomová práce se zabývá metodami stanovení methanu v bioplynu. Teoretické část se zabývá přehledem současného stavu řešené problematiky, kvantitativními vztahy umožňujícími stanovení fyzikálních parametrů při použití chromatografické spalovací cely a dále matematickou simulací spalovacích procesů v ní probíhajících. Praktická část zahrnuje měření potřebných experimentální dat pro zhodnocení využití kalorimetrického senzoru v praxi pro měření obsahu methanu v bioplynu.

Klíčová slova: methan, bioplyn, kalorimetrická metoda, chromatografická spalovací cela, pelistor.

ABSTRACT

Methane is the main energy component of biogas and therefore its content determines the economy of design and production of biogas. The assessment of the economy to be addressed in the methods of determination of the methane in the produced biogas. This master thesis deals with methods for determination of methane in the biogas. The theoretical part deals with an overview of the current state of matters, the quantitative relationships that enable the determination of physical parameters using the chromatographic combustion cell and mathematical simulation of combustion processes in the ongoing. The practical part involves the measurement of experimental data needed to evaluate the use of the calorimetric sensor for measuring the methane content in biogas in practice.

Keywords: methane, biogas, calorimetric method, chromatographic combustion cell, pellistor.

Dovoluji si tímto poděkovat vedoucímu diplomové práce panu prof. Ing. Karlu Kolomazníkovi, DrSc., za odborné vedení, cenné rady, připomínky a za čas, který mi věnoval při zpracovávání této diplomové práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně **12.5.2010**


.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY.....	11
1.1 ZHODNOCENÍ SOUČASNÉHO STAVU ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	18
2 TEORETICKÁ ČÁST	19
2.1 CEJCHOVÁNÍ SPALOVACÍCH CEL	19
2.2 CEJCHOVÁNÍ KAPILÁRNÍHO PRŮTOKOMĚRU NA VZDUCH.....	20
2.3 TEPELNĚ BILANČNÍ VÝPOČTY.....	20
2.3.1 Odhad ohřevu nosného plynu	20
2.3.2 Výpočet objemového průtoku nosného plynu	21
2.3.3 Odhad součinitele přestupu tepla (β)	21
2.4 VÝPOČET POTŘEBNÉHO PROUDU PRO OHŘEV REFERENČNÍ CELY	25
2.5 ODHAD POTŘEBNÉHO PROUDU PRO SPALOVACÍ CELU	25
2.6 VÝPOČET NAPĚTÍ WHEATSTONOVA MŮSTKU MĚŘÍCÍ CELY	25
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	28
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	29
3.1 POUŽITÉ VYBAVENÍ A POMŮCKY.....	29
3.2 POSTUP MĚŘENÍ	29
3.2.1 Cejchování kapilárního průtokoměru	29
3.2.2 Cejchování kalorimetrické spalovací cely.....	30
4 NAMĚŘENÉ A VYPOČTENÉ HODNOTY.....	32
5 DISKUZE VÝSLEDKŮ A ZÁVĚR.....	34
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	35
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	37
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	39
SEZNAM TABULEK	40
SEZNAM PŘÍLOH	41

ÚVOD

Stoupající spotřeby energie a stále se zhoršující podmínky těžby klasických energetických zdrojů si vyžádaly věnovat pozornost výzkumu obnovitelných energetických zdrojů. Vedle již klasicky známých technologií výroby obnovitelných energií, jako jsou vodní toky, větrné elektrárny, geotermální energie, využití přílivu a odlivu, se zejména v poslední době využívá stále ve větším měřítku energie z biomasy a to jak rostlinného, tak živočišného původu. Jde zejména o produkci biolihu, bionafty a bioplynu. Vedle energetického zhodnocování energetické suroviny je třeba také hodnotit ochranu životního prostředí, neboť při výrobě obnovitelných energetických zdrojů jde většinou o vratné procesy, čímž se nezvyšuje množství skleníkových plynů. V tomto smyslu je třeba konstatovat, že obecné tvrzení o oxidu uhličitém jako skleníkovém plynu je sporné, neboť jeho hustota je mnohem větší než hustota vzduchu, tj. zdržuje se při zemi, při dešti je rozpouštěn a migruje do vrchních půdních vrstev. Za skleníkové plyny lze považovat zejména metan, vznikající anaerobním rozkladem organické biomasy a vodní páru. Methan je hlavní energetickou součástí bioplynu a z tohoto důvodu jeho obsah určuje ekonomiku projekce a produkce bioplynových stanic. K posouzení uvedené ekonomiky je třeba se zabývat metodami stanovení methanu v produkovaném bioplynu a této problematice se také týká moje diplomová práce.

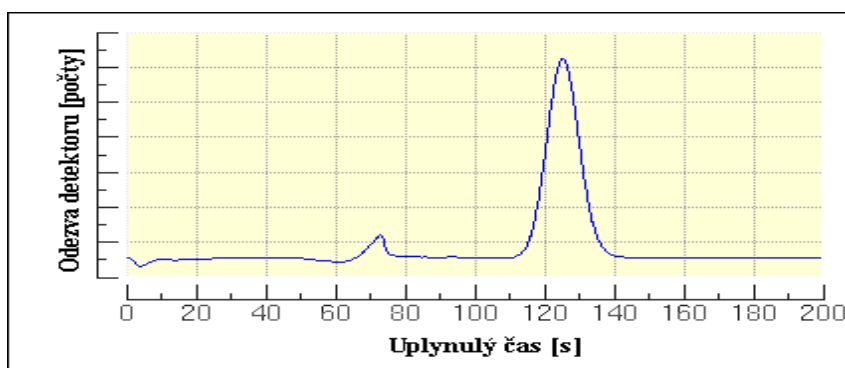
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Nejstarší metoda stanovení bioplynu spočívá v jeho volumetrickém měření, kdy se pomocí plynové byrety měří celkový objem vyvinutého plynu a za předpokladu objemového poměru methanu k oxidu uhličitému 1:1 lze přibližně odhadnout produkci čistého methanu z bioplynové stanice. Výhoda volumetrického měření je v její jednoduchosti, ekonomické nenáročnosti a tím, že se sleduje přímo měřená veličina. Přesnější odhad produkce bioplynu se může dosáhnout pokud vznikající oxid uhličitý, který je nezanedbatelnou součástí bioplynu, se absorbuje v alkalickém roztoku před vlastním měřením plynovou byretou. Je třeba však provést korekci na objem vodních par, který je dán jejich parciálním tlakem při dané teplotě.

Nejpoužívanější metoda stanovení složení plyné či kapalně směsi je plynová chromatografie (GC) užívaná pro analýzu různých látek, zejména organických sloučenin. Používá se v mnoha průmyslových odvětvích, například v chemickém, petrochemickém nebo farmaceutickém průmyslu. Jedná se o měřicí metodu využitelnou jak v kontrolních procesech pro řízení technologie provozu, tak pro kontrolu hotových výrobků. Rovněž má využití při sledování kvality životního prostředí (aromatické polutanty v ovzduší a ve vodě, detekce pesticidů atd.). Výčet možností využití metody GC je prakticky neomezený [1].

Chromatografie je proces umožňující dělení směsi na jednotlivé složky. Takto může být každá složka ve vzorku identifikována (kvalitativně) a zároveň změřena (kvantitativně). Je několik druhů chromatografických technik, plynová chromatografie (GC) je jednou z nich. GC se používá pro směsi, které jsou teplotně stálé a zároveň těkavé (nebo mohou být na těkavé přeměněny). Díky jednoduchosti, citlivosti a účinnosti při oddělování složek je GC jedním z nejdůležitějších nástrojů v chemické analýze [1].

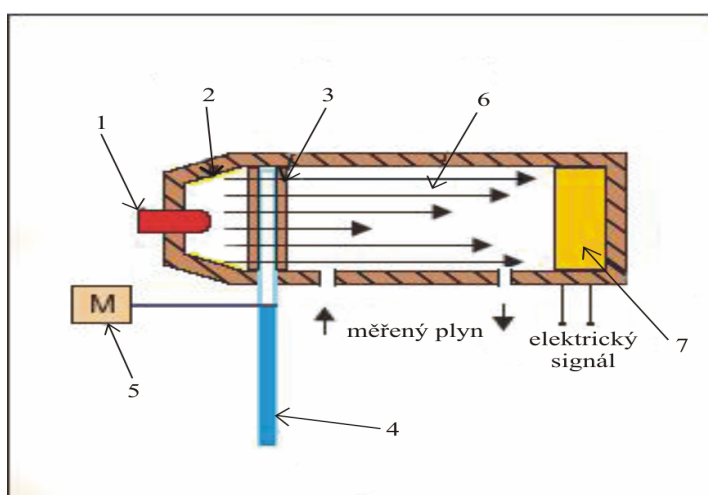


Obr. 1: Příklad chromatogramu ukazující špičku methanu (CH_4)

Pro stanovení methanu se používá převážně metody duální plynové chromatografie s tepelně vodivostním detektorem (GC-TCD). Mez detekce methanu touto metodou vyjádřená objemovou koncentrací činí zhruba 300 ml.m^{-3} , což odpovídá hmotnostní koncentraci CH_4 v suchém plynu za normálních podmínek 214 mg.m^{-3} [2].

Další vhodnou metodou je stanovení methanu infračervenou absorpční spektrometrií. V současné době se nejvíce využívá postupů nedisperzivní spektrometrie (NDIR), ovšem stejně jako v případě všech ostatních látek aktivních v infračervené oblasti spektra se v blízké budoucnosti pro on-line stanovení methanu prosadí použití Fourierovy transformační infračervené spektroskopie (FTIR) [2].

Metoda NDIR je založena na skutečnosti, že některé víceatomové plyny absorbují infračervené záření, přičemž absorbované vlnové délky infračerveného záření jsou charakteristické pro jednotlivé druhy plynů a zeslabení infračerveného záření je úměrné koncentraci příslušného plynu. Příklad možného uspořádání jednopaprskové infračervené měřicí cely je zjednodušeně naznačen na obrázku (Obr. 2). Zářič, ohřátý přibližně na $700 \text{ }^\circ\text{C}$, vysílá infračervené záření přerušované rovnoměrně se otáčejícím clonovým kotoučem. Záření prochází měřicí komorou, již proudí přiváděný měřený plyn, a na protější straně dopadá na přijímač (detektor) záření, který vyhodnocuje velikost absorpce a mění ji na elektrický signál, ze kterého se v převodníku stanoví koncentrace určovaného plynu [3].

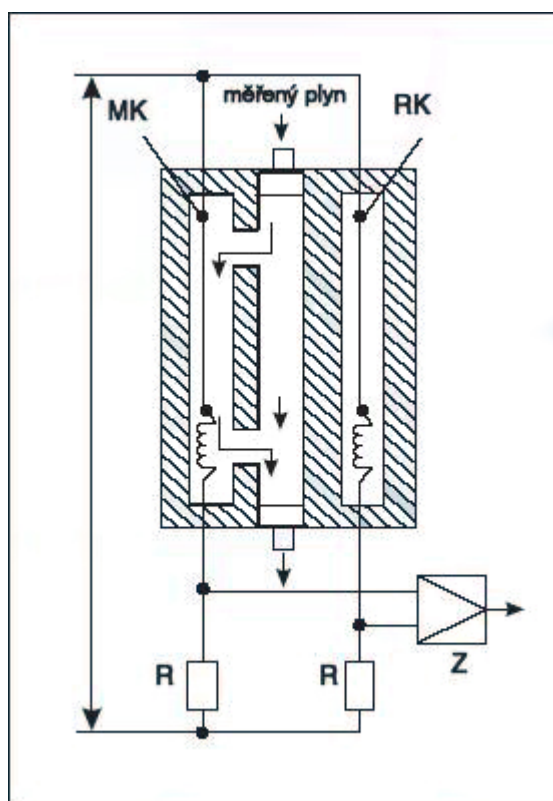


Obr. 2: Infračervená jednopaprsková měřicí cely

(1 – infračervený zářič, 2 – reflektor, 3 – okénko, 4 – clonový kotouč, 5 – synchronní motor, 6 – měřicí komora, 7 – selektivní přijímač záření)

Nejnižší hodnota dolní hranice měřicího rozsahu komerčně dostupných NDIR analyzátorů dosahuje objemového zlomku 0,005 [2].

V omezeném rozsahu se pro stanovení methanu, vodíku, oxidu uhelnatého a dalších hořlavých plynů a par používá termochemických analyzátorů založených na reakcích plynných složek a procesů spojených se změnami teploty. Tyto analyzátory jsou neselektivní a jejich použití je omezeno na jednoduché směsi plynných látek. Reakcí uvolněné teplo zvyšuje teplotu odporového článku. Tyto analyzátory jsou proto vhodné jen pro hořlavé plyny [2].



Obr. 3: Měření na principu různé tepelné vodivosti plynů

(MK – měřicí komora, RK – referenční komora, R – pevný odpor, Z – zesilovač)

Detektor se skládá z měrné a srovnávací komory, v nichž je napjat drát vyhříváný elektrickým proudem. Povrch platinového drátu zahřátý na určitou teplotu funguje jako katalyzátor. Nejvyšší teplotu pro spalování vyžaduje methan (600°C), vodík se spaluje dobře již při teplotě 200°C. Pro dokonalé spálení směsi je třeba přivést do komory dostatečné množství vzduchu (kyslíku) v analyzované směsi. Spalování plynu na povrchu platiny je katalytický

proces, a proto má velký význam charakter povrchu. Dále je velmi významný vliv katalyzátorových jedů jako je sulfan, fosfan apod., které znehodnocují tyto články. Termochemických článků se používá v některých procesních analyzátoch spalovacích procesů plyných paliv, například při stanovení poměru oxidu uhelnatého a uhlíčitého v kychtových plynech apod. [2,3].

Katalytické senzory (pelistory) patří mezi nejstarší typy chemických senzorů používaných v samočinných analyzátoch plynů [6]. Jedná se v podstatě o jistý druh kalorimetrického senzoru, kdy koncentrace plynu je měřena na základě množství tepla uvolněného při řízené spalovací reakci. Reakce je podporována vhodnou teplotou a přítomností katalyzátoru. Poněvadž spalovací reakce nastává na čidle s katalyticky účinným povrchem, nazývá se tato měřicí metoda metodou katalytického spalování [5].

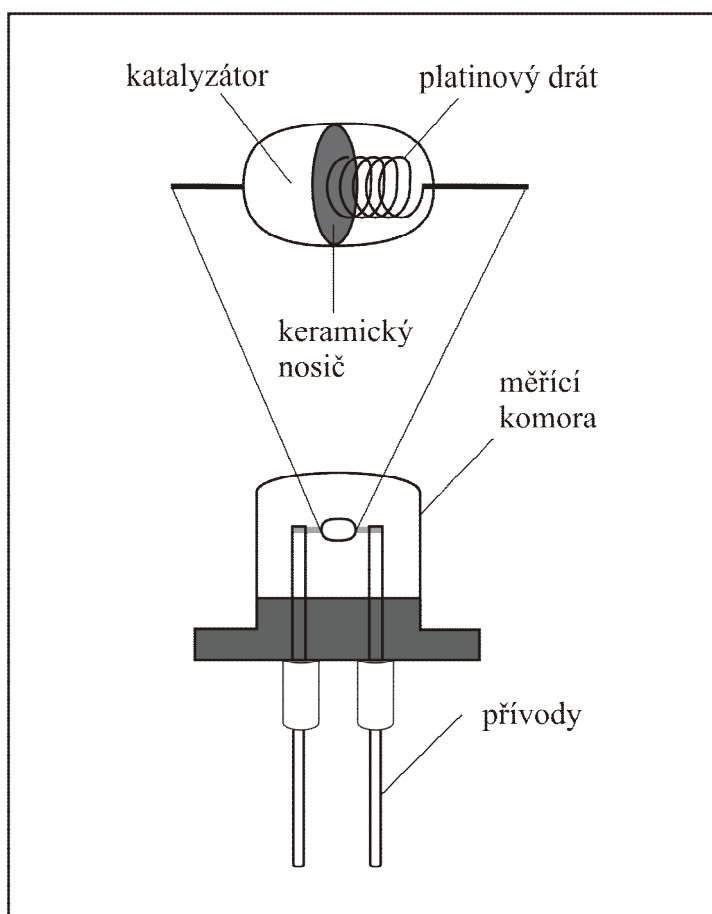
S výhodou se katalytické spalování využívá v detektorech a analyzátoch pro měření koncentrace hořlavých plynů a par ve vzduchu. V měřicí komoře analyzátoru je umístěno elektricky žhavené tělísko s katalyticky účinným povrchem, na kterém probíhá spalovací reakce určené hořlavé látky. Teplo uvolněné při spalování způsobí nárůst teploty měřicího tělíska, která se obvykle vyhodnocuje jako změna elektrického odporu. Měřicí tělísko nejčastěji má tvar perličky a v odborné literatuře se označuje jako pelistor [5].

Při měření se používá dvou různých pracovních režimů pelistorů: [4]

- režim neizotermní – teplota citlivého elementu roste v závislosti na průběhu reakce, údaj o koncentraci hořlavé látky je odvozen z nárůstu teploty senzoru. Výstupní napěťový signál je úměrný koncentraci hořlavého plynu a pro vyhodnocení signálu se používá dvou metod – můstek s konstantním napájecím napětím nebo můstek s konstantním napájecím proudem.
- Režim izotermní – napájení se automaticky upravuje tak, aby citlivý element měl konstantní teplotu. Elektrický příkon, potřebný k udržování konstantní teploty měřicího pelistoru i v přítomnosti hořlavé látky, je pak úměrný její koncentraci.

Nejvhodnějším čidlem pro měření změny teploty senzoru je platinový odporový teploměr. Umožňuje totiž, aby platinové vinutí fungovalo jako mechanický nosný prvek, jako topný prvek i jako teploměr. Vinutí z platinového drátu je zapouzdřeno uvnitř keramické perličky, na jejímž povrchu je nanesen katalyzátor (*Obr. 4*). Pracovní teplota se pohybuje okolo

500 °C. Prostřednictvím přívodních drátů je pelistor uchycen k nosníkům pájením nebo přivařením. Mnoho pelistorových senzorů tohoto typu je popsáno v [6] až [11].

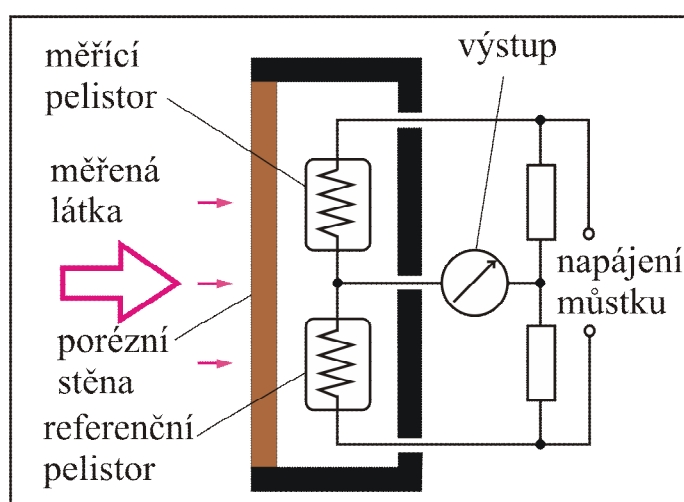


Obr. 4: Struktura pelistoru

Pelistor má nejčastěji tvar kuličky nebo válce o průměru 1 až 2 mm. Odporové vinutí je vyrobeno z platinového drátu o průměru 0,03 až 0,1 mm. Žárovzdorná keramická perlička je vytvořena na bázi oxidu hlinitého (minimálně 75 % hmotnosti, dalšími složkami mohou být např. oxid křemičitý, hlinitokřemičitany apod.) Jako katalyzátor se nejčastěji používá platina nebo směs platiny a paladia, řidčeji rhodium, ruthenium a rhenium. Složení katalyzátoru bývá různě modifikováno. Například přidavek fluoridu sodného k platinovému katalyzátoru způsobí, že na povrchu pelistoru se budou spalovat vyšší uhlovodíky, ale nikoliv methan [4, 5].

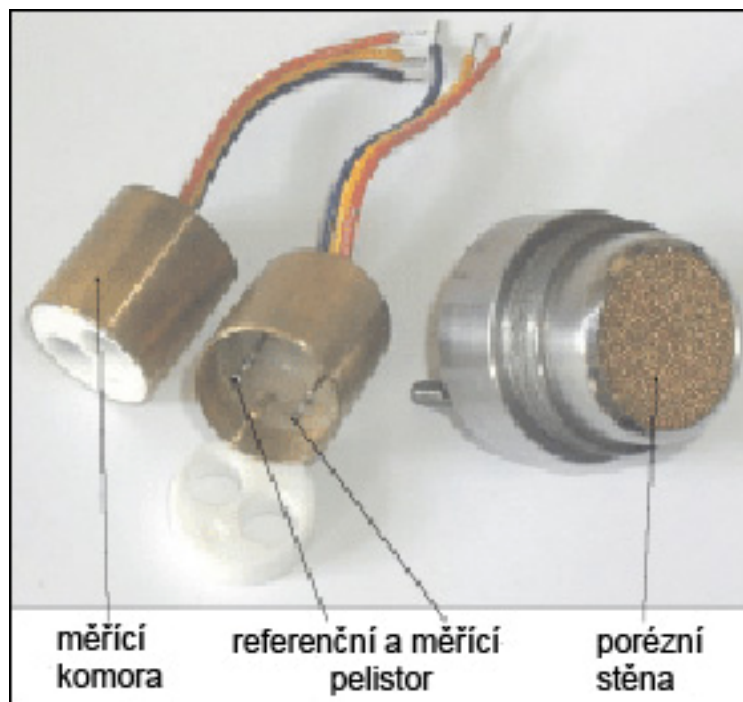
Pro vyhodnocení signálu se měřící pelistor s katalyticky aktivním povrchem zapojuje do Wheatstonova můstku spolu s dalším, referenčním pelistorem, jehož povrch nevykazuje katalytický účinek (Obr. 5). Úkolem referenčního pelistoru je kompenzovat rušivé vlivy,

způsobené např. změnami teploty či průtoku měřeného vzorku nebo změnami tepelné vodivosti plynné směsi, na výstupní signál. Materiálové vlastnosti měřicího i referenčního prvku by měly být pokud možno totožné, aby chyby měření byly potlačeny na minimum. Často se povrch referenčního pelistoru pokrývá vrstvičkou skla. Protože v běžném skle časem vznikají trhliny a hořlavá látka může vnikat do pórů porézního materiálu, kde pak dochází k reakci, používá se fosfátové sklo s přidavkem alkalických oxidů, alkalických hydroxidů nebo oxidů prvků vzácných zemin. Při výrobě pelistoru pronikne sklo do porézní hmoty a oba materiály se pevně spojí [5].



Obr. 5: Měřicí můstek s pelistorovými senzory

Měřicí a referenční pelistor se umísťují někdy separátně, častěji ale společně do měřicí komory obvykle válcového tvaru. Víko nebo válcová stěna komory jsou vyrobeny z kovového porézního materiálu, např. sintrovaného bronzu nebo niklu (Obr. 6). Porézní materiál umožňuje přístup určované látky k citlivým prvkům a současně spolehlivě zabraňuje zpětnému prošlehnutí plamene v případě, kdy uvnitř komory je překročena dolní mez výbušnosti a směs se vznítí. Funkce sintru jako protiexplozního uzávěru musí být certifikována příslušnou institucí [5].



Obr. 6: Příklad provedení pelistorového senzoru

Pro stanovení methanu v odpadních plynech dosud nebyla vypracována evropská technická norma.

Mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO) vydala v roce 2002 normu zaměřenou na stanovení složek zemního plynu (H_2 , He, O_2 , N_2 , CO_2 a uhlovodíky C_1 až C_8) metodou GC (ISO 6974–6) [12].

Agentura pro ochranu životního prostředí USA ve sbírce svých normovaných metod (Code of Federal Regulations US EPA 1999) uvádí metodu stanovení methanu založenou na metodě duální GC-TCD popsané v části věnované stanovení CO_2 , methanu, dusíku a kyslíku – Method 3C Determination of carbon dioxide, methane, nitrogen and oxygen from stationary sources (Code of Federal Regulations US EPA 1999) [13].

Metoda 320 - Měření plynné fáze organických a anorganických emisí extraktivní Fourierovou transformací infračervené spektroskopie (FTIR) (Code of Federal Regulations US EPA 1999). Tato metoda je určena pro stanovení všech analytů aktivních v infračerveném spektru, pro které jsou k dispozici příslušná spektra, především organické a anorganické plyny a páry absorbující v oblasti středních vlnů 400 cm^{-1} až $4\,000\text{ cm}^{-1}$ (tzn. v oblasti vlnových délek $25\text{ }\mu\text{m}$ až $2,5\text{ }\mu\text{m}$) [2].

1.1 Zhodnocení současného stavu řešené problematiky

Jednotlivé metody stanovení složení bioplynu, uvedené v předcházející kapitole, je možno rozdělit do dvou základních principů – chemický a fyzikální. Chemická metoda využívá relativně vysoké výhřevnosti methanu, která souvisí s vysokým adiabatickým ohřevem. Adiabatický ohřev je maximální teplota, které dosáhneme totální oxidací (spálením) jednotkového hmotového, případně molárního množství dané látky. Jinými slovy systém ve kterém probíhá hoření je dokonale izolován od okolního prostředí. V měřicí praxi se ovšem adiabatický děj neuskutečňuje, čili v reálném ději se bude jednat o nediabatický a neizotermní proces, přičemž zvýšená teplota se převádí na měřitelnou fyzikální veličinu, nejčastěji na elektrický odpor. Historicky k nejstarším fyzikálním metodám patří volumetrické stanovení. Které však předpokládá absorpci oxidu uhličitého v alkalickém roztoku a korekci objemu vodních par při daném parciálním tlaku za dané teploty. K novějším postupům patří přímé měření vodivosti směsi bioplynu s nosným plynem (vzduchem) a dále pak metoda infračervené absorpční spektroskopie.

Vzhledem k dostupnosti aparatury na Ústavu automatizace a řídicí techniky (ÚAŘT) jsem zvolil ke stanovení bioplynu vznikajícím při anaerobním rozkladu testovací látky (octan sodný) a rozkladu odpadních tuků. Dále jsem použil ke stanovení koncentrace methanu v bioplynu, případně nosném plynu chromatografickou spalovací celu. Kromě dostupnosti a relativně nízké ceně je jejich výhodou velká citlivost a přesnost. Nevýhodou spalovací cely je nutnost použít směšovač s kyslíkem, případně vzduchem, pokud nestanovujeme obsah methanu přímo ve vzduchu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

V uvedené kapitole se zabývám kvantitativními vztahy umožňujícími jednak stanovení fyzikálních parametrů při použití chromatografické spalovací cely a jednak matematickou simulaci spalovacích procesů v ní probíhajících.

2.1 Cejchování spalovacích cel

Pro stanovení experimentální závislosti měření fyzikální veličiny (elektrický odpor, elektrické napětí, elektrický proud) na koncentraci methanu (cejchovní křivka) se používají komerčně připravené směsi methanu a vzduchu. Vzhledem k nedostupnosti tlakových testovacích nádob jsem použil ke stanovení cejchovních křivek různou koncentraci par ethylalkoholu.

Vzhledem k rozdílným hodnotám výhřevnosti methanu a ethylalkoholu je nutné koncentraci lihových par, t.j. příslušnou odezvu fyzikální veličiny, násobit poměrem objemové výhřevnosti ethylalkoholu k objemové výhřevnosti methanu, tak abychom obdrželi objemovou koncentraci methanu. Tedy [14]:

$$\begin{aligned} \text{obj.}\% \text{ CH}_4 &= \text{obj.}\% \text{ CH}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{55,24 \text{ MJ}_{\text{CH}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \text{m}^{-3}}{35,9 \text{ MJ}_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^{-3}} = \\ &= \text{obj.}\% \text{ CH}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 1,54 \end{aligned} \quad (2-1)$$

K nastavení koncentrace lihových par použijeme vodný roztok ethylalkoholu o známé hmotové koncentraci. Kombinací Daltonova a Raultova zákona vypočítáme objemovou koncentraci, která v případě ideálního chování par lihu je rovna molární koncentraci v nosném plynu k cejchování chromatografické spalovací cely aby

$$P_L = y_L \cdot P_A \quad (2-2)$$

$$P_L = x_L \cdot P_L^0 \quad (2-3)$$

odtud

$$y_L = \frac{x_L \cdot P_L^0}{P_A} \quad (2-4)$$

Přepočet hmotového zlomku (a_L) na molární zlomek je podle následující rovnice:

$$x_L = \frac{\frac{a_L}{M_L}}{\frac{a_L}{M_L} + \frac{(1-a_L)}{M_V}} \quad (2-5)$$

2.2 Cejchování kapilárního průtokoměru na vzduch

Měření objemového průtoku vzduchu je založeno na měření měřené tlakové ztráty, která je úměrná diferencí hladin průtokoměru (čtení) při proudění reálného plynu přes hydrodynamický odpor reprezentovaný úzkou kapilárou. Lineární odezva objemu průtoku na tlakové diferencí (čtení) je podmíněna laminárním prouděním plynu kapilárou, kdy pro objemový průtok platí [15]:

$$\dot{V} = \frac{\pi \cdot \Delta h \cdot \rho_L \cdot d^4}{128 \cdot \mu \cdot l} \quad (2-6)$$

2.3 Tepelně bilanční výpočty

Účelem tepelně bilančních výpočtů je odhad elektrického proudu, který je potřebný k udržení reakční teploty katalyzátoru na kterém se uskutečňuje spalování methanu.

2.3.1 Odhad ohřevu nosného plynu

Tepelný výkon uvolněný elektrickým proudem procházejícím vodičem o daném odporu je možné vypočítat z následující rovnice (Jouleovo teplo) [14]:

$$\dot{Q} = I^2 \cdot R \quad (2-7)$$

Zároveň se toto teplo částečně odvádí z povrchu keramického válečku jejímž středem prochází platinová odporová spirála.

$$I^2 \cdot R = \beta \cdot S \cdot \Delta t_{l,s} \quad (2-8)$$

Teplo odvedené z povrchu keramického válečku ohřívá plyn, který kolem něj obtéká.

$$\beta \cdot S \cdot \Delta t_{l,s} = \dot{V} \cdot \rho_g \cdot c_p \cdot (t_0 - t_p) \quad (2-9)$$

$$\Delta t_{l,s} = \frac{(t_s - t_p) - (t_s - t_0)}{\ln\left(\frac{t_s - t_p}{t_s - t_0}\right)} \quad (2-10)$$

Kombinací rovnic (2-9) a (2-10) dostaneme po úpravě následující vztah:

$$t_0 = t_s - (t_s - t_p) \cdot e^{-\frac{\beta S}{\dot{V} \rho_g c_p}} \quad (2-11)$$

Vztah (2-11) platí pro konstantní teplotu válečku t_s .

2.3.2 Výpočet objemového průtoku nosného plynu

Průměrná produkce methanu je 43 ml.hod^{-1} v laboratorních podmínkách měření. Minimální citlivost spalovací cely po lihové páry je 2% obj. Vzhledem ke spodní mezi výbušnosti lihových par (3,1%), což tedy odpovídá 3,1.0,02, což je 0,062%. Adekvátní odezva na methan, vzhledem k jeho nižší výhřevnosti - jak bylo ukázáno v kapitole 2.1, je vyšší a tedy citlivost bude menší, tj. $\frac{0,062}{1,54} \approx 0,04 \%$ obj. methanu. Celkový průtok vypočteme z objemové bilance methanu:

$$\dot{V} \cdot v_{(CH_4)} = \dot{V}_{(CH_4)} \quad (2-12)$$

Kde $\dot{V} \cdot v_{(CH_4)}$ je objemový zlomek methanu v nosném plynu, $v_{(CH_4)}$ je celkový objem nosného plynu a $\dot{V}_{(CH_4)}$ je celkový objem methanu v nosném plynu. S využitím rovnice (2-12)

vypočteme objemový průtok $\dot{V} = \frac{\dot{V}_{(CH_4)}}{v_{(CH_4)}}$. Dosazením dostáváme:

$$\frac{43}{4 \cdot 10^{-4}} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ ml.hod}^{-1} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}.$$

2.3.3 Odhad součinitele přestupu tepla (β)

Při laminárním proudění plynu šterbinou (chromatografickou spalovací celou) lze pro odhad součinitele přestupu tepla použít následující kritériální rovnici [16]:

$$Nu = 3,66 \quad (2-13)$$

$$\text{pro } Pe \cdot \frac{H}{L} < 12 \quad (2-14)$$

$$\text{pro } Pe \cdot \frac{H}{L} > 12 \text{ platí } Nu = 1,61 \cdot Pe \cdot \frac{H}{L} \quad (2-14a)$$

$$Nu = \frac{\beta \cdot H}{\lambda} \quad (2-15)$$

$$Pe = \frac{4 \cdot \dot{V}}{\pi \cdot H \cdot a} \quad (2-16)$$

Fyzikálních veličiny suchého vzduchu při teplotě 500°C [17]: $c_p=1,1 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\rho=0,44 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $a=11,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\lambda=5,46 \cdot 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Jako objemový průtok pro nosný plyn jsem zvolil hodnotu $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, dle výpočtu z kapitoly 2.3.2, délku měřicího válečku $L=10^{-2} \text{ m}$ a šířku štěrbin $H=5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Dosazením hodnot do vztahu (2-16) dostaneme $Pe \cdot \frac{H}{L} = 0,68$, což je menší hodnota než 12. Vzhledem k uvedeným výsledkům zjišťujeme, že až do hodnoty téměř 18krát větší objemové rychlosti nosného plynu se součinitel přestupu tepla z povrchu válečku do okolí nemění. Tato skutečnost nám umožní odhad potřebného elektrického proudu k dosažení aktivní teploty povrchu válečku, což jak bylo řečeno v kapitole 1, je 500°C.

Ze vztahu (2-16) vypočteme Pecletovo kritérium $Pe = \frac{4 \cdot 30,5 \cdot 10^{-6}}{\pi \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 11,3 \cdot 10^{-4}} \approx 69$. Dosazením

do vztahu (2-14) zjistíme $Pe \cdot \frac{H}{L} = 34,5 > 12$. Vzhledem k uvedené nerovnosti platí pro Nus-

seltovo kritérium vztah (2-14a) $Nu = 1,61 \cdot Pe \cdot \frac{H}{L} = 1,61 \cdot 34,5 \approx 56$. Ze známého Nusseltova kritéria vypočteme součinitel přestupu tepla β .

$$\beta = Nu \cdot \frac{\lambda}{H} = 56 \cdot \frac{5,46 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} = 306 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

Průměr měřicího válečku (d) je možné zvolit v rozmezí 1-5 mm. Pro $d=2 \text{ mm}$ je teplosměrná ploška rovna:

$$S = \pi \cdot d \cdot l = \pi \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 6,28 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2. \quad (2-17)$$

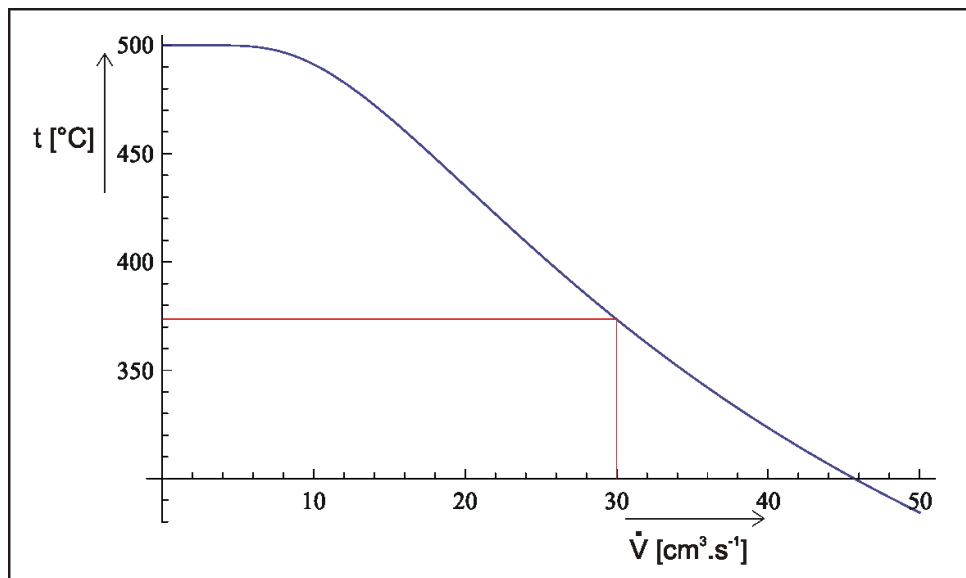
Exponent v rovnici (2-11) je pak roven:

$$-\frac{\beta \cdot S}{\dot{V} \rho_g \cdot c_p} = -\frac{306,6,28 \cdot 10^{-5}}{\dot{V} \cdot 4,4 \cdot 10^{-1} \cdot 1,1 \cdot 10^3} = -\frac{4 \cdot 10^{-5}}{\dot{V}} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Dosažením předchozího výsledku do vztahu (2-11) dostaneme:

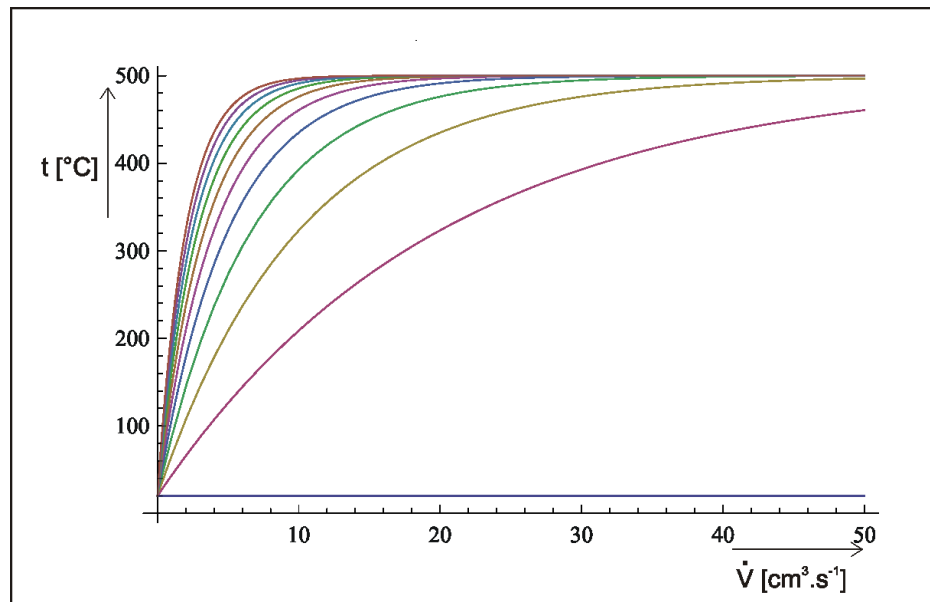
$$t_0 = 500 - 480 \cdot e^{-\frac{4 \cdot 10^{-5}}{\dot{V}}} \quad (2-18)$$

Pro vypočtený objemový průtok analyzovaného plynu je pak odcházející teplota z referenční cely rovna $t_0 = 500 - 480 \cdot e^{-1,33}$. Vyčíslením uvedené rovnice a dle křivky uvedené na obrázku (Obr. 7) dostaneme odcházející teplotu nosného plynu z referenční cely 376°C.



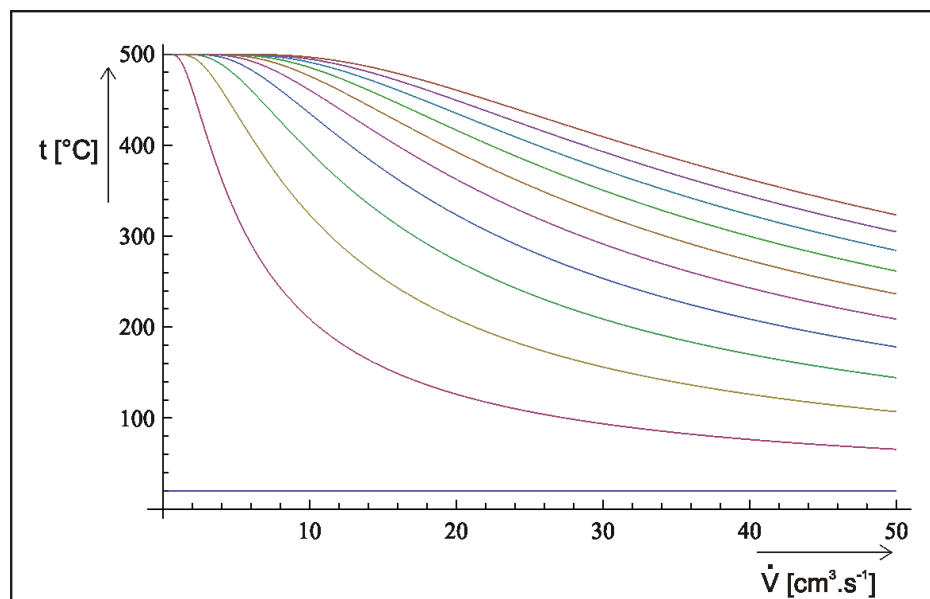
Obr. 7: Závislost teploty odcházejícího plynu na objemovém průtoku.

Obrázek (Obr. 8) reprezentuje závislost teploty odcházejícího plynu na objemovém průtoku při měnícím se poměru součinitele přestupu tepla a objemovém průtoku (β / \dot{V}) v rozsahu – dolní křivka (0,05), horní křivka (0,5).



Obr. 8: Závislost teploty na poměru součinitele přestupu tepla a objemovém průtoku

Konečně obrázek (Obr. 9) je závislost teploty na průtoku při měnícím se součiniteli přestupu tepla β v rozsahu – dolní křivka ($50 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$), horní křivka ($500 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$).



Obr. 9: Závislost teploty na průtoku při měnícím se součiniteli přestupu tepla

2.4 Výpočet potřebného proudu pro ohřev referenční cely

Potřebný proud na vyhřátí referenční cely je dán bilancí Jouleova tepla a tepla odvedeného přestupem z povrchu vyhřívaného válečku:

$$\beta \cdot S \cdot (t_s - t_0) = R \cdot I^2 \quad (2-19)$$

a odtud:

$$I = \sqrt{\frac{\alpha \cdot S \cdot (t_s - t_0)}{R}} \quad (2-20)$$

Pro platinový drát o průměru 0,1mm a délky 1m vypočteme odpor elektrického proudu R:

$$R = R_0 \cdot [1 + \alpha \cdot (t_s - t_0)] \quad (2-21)$$

Kde R_0 je měrný odpor při referenční teplotě, v tomto případě 20°C. Z publikovaných hodnot [18] odečteme $\alpha = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. S využitím rovnice (2-21) vypočteme elektrický odpor $R = 40,3 \text{ } \Omega$.

2.5 Odhad potřebného proudu pro spalovací celu

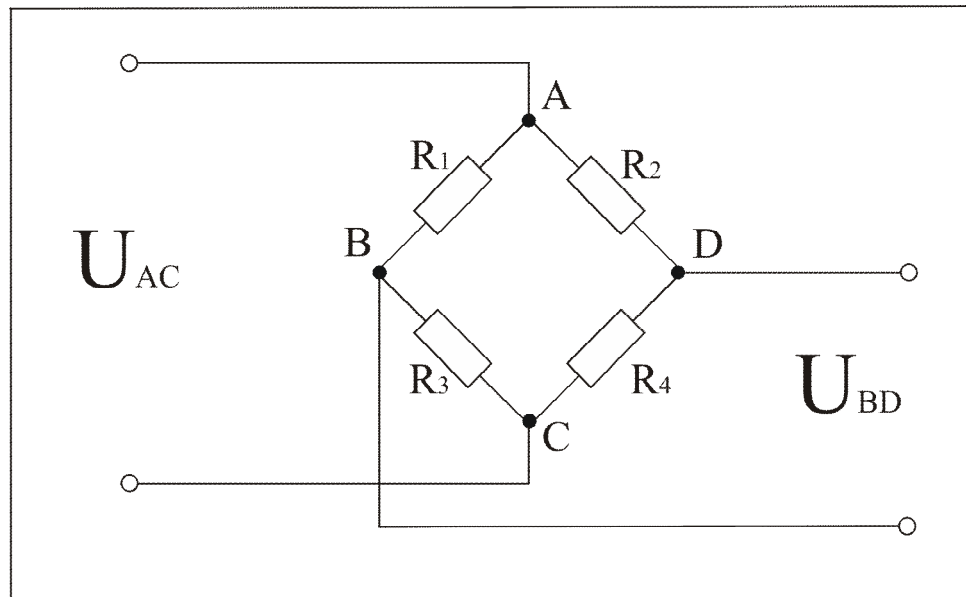
Opět při přibližném výpočtu vyjdeme z bilanční rovnice (2-19), jejíž pravou stranu rozšíříme o teplo uvolněné spálením methanu v nosném plynu:

$$\beta \cdot S \cdot (t_s - t_0) = R \cdot I^2 + \dot{V}_{CH_4} \cdot (\Delta H)_{CH_4}, \quad (2-22)$$

kde $(\Delta H)_{CH_4}$ je výhřevnost methanu. Dosazením již uvedených hodnot vypočteme elektrický proud, který je roven 0,47A.

2.6 Výpočet napětí Wheatstonova můstku měřící cely

Wheatstonův můstek je hojně používaným obvodem pro přesná měření elektrických odporů středních hodnot (viz. Obr. 10). Základní informace nebo elektrotechnické podrobnosti jsou detailněji diskutovány v každé učebnici zabývající se měřícími obvody [19, 20, 21].



Obr. 10: Schéma zapojení Wheatstonova můstku

Z rovnice rovnováhy

$$R_1 \cdot R_4 = R_2 \cdot R_3 \quad (2-23)$$

je vidět, že přesnost měření odporu nezávisí na napájecím napětí (proudu) a že relativní chyba výsledku je součtem relativních chyb jednotlivých prvků (rezistorů) Wheatstonova můstku. Citlivost je definována jako

$$c = \frac{\Delta U_{\text{výst.}}}{\Delta R}, \quad (2-24)$$

kde ΔR je změna měřeného odporu, která rozváží Wheatstonův můstek tak, že vznikne na výstupu můstku napětí $U_{\text{výst.}}$. Pomocí Kirchhoffových zákonů nebo Théveninovy věty získáme výraz [22]:

$$U_{\text{výst.}} = U \cdot \left(\frac{R_1}{R_1 + R_2} - \frac{R_3}{R_3 + R_4} \right). \quad (2-25)$$

Pro $R_1=R_2=R_3=R_4=R$ je výstupní napětí $U_{\text{výst.}}=0$. Při změně R_1 o ΔR pak

$$\begin{aligned} U_{\text{výst.}} &= U_{BD} = U_{AC} \cdot \left(\frac{R + \Delta R}{R + \Delta R + R} - \frac{R}{R + R} \right) = U_{AC} \cdot \left(\frac{R + \Delta R}{2R + \Delta R} - \frac{1}{2} \right) = \\ &= U_{AC} \cdot \frac{2R + 2\Delta R - 2R - \Delta R}{2(2R + \Delta R)} = U_{AC} \cdot \frac{\Delta R}{4R + 2\Delta R} \end{aligned}$$

$$U_{\text{výst.}} = k_1 \cdot \frac{\Delta R}{k_2 + 2\Delta R}$$

Při vstupním napětí Wheatstonova můstku $k_1=U_{AC}=10\text{V}$, elektrickém odporu platinové spirály $k_2=R_{Pt}=40,3 \Omega$ při 500°C a $\Delta R=0,6 \Omega$ je výstupní napětí

$$U_{\text{výst.}} = 10 \cdot \frac{0,6}{40,3 + 2 \cdot 0,6} \approx 0,14 \text{ V.}$$

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité vybavení a pomůcky

- zdroj stlačeného vzduchu
- mikroventil
- kapilární průtokoměr
- bublinkovač
- promývačka
- kalorimetrická spalovací cela
- regulovatelný stabilizovaný zdroj
- 2 voltmetry
- destilovaná voda
- ethylalkohol
- běžné laboratorní sklo a vybavení

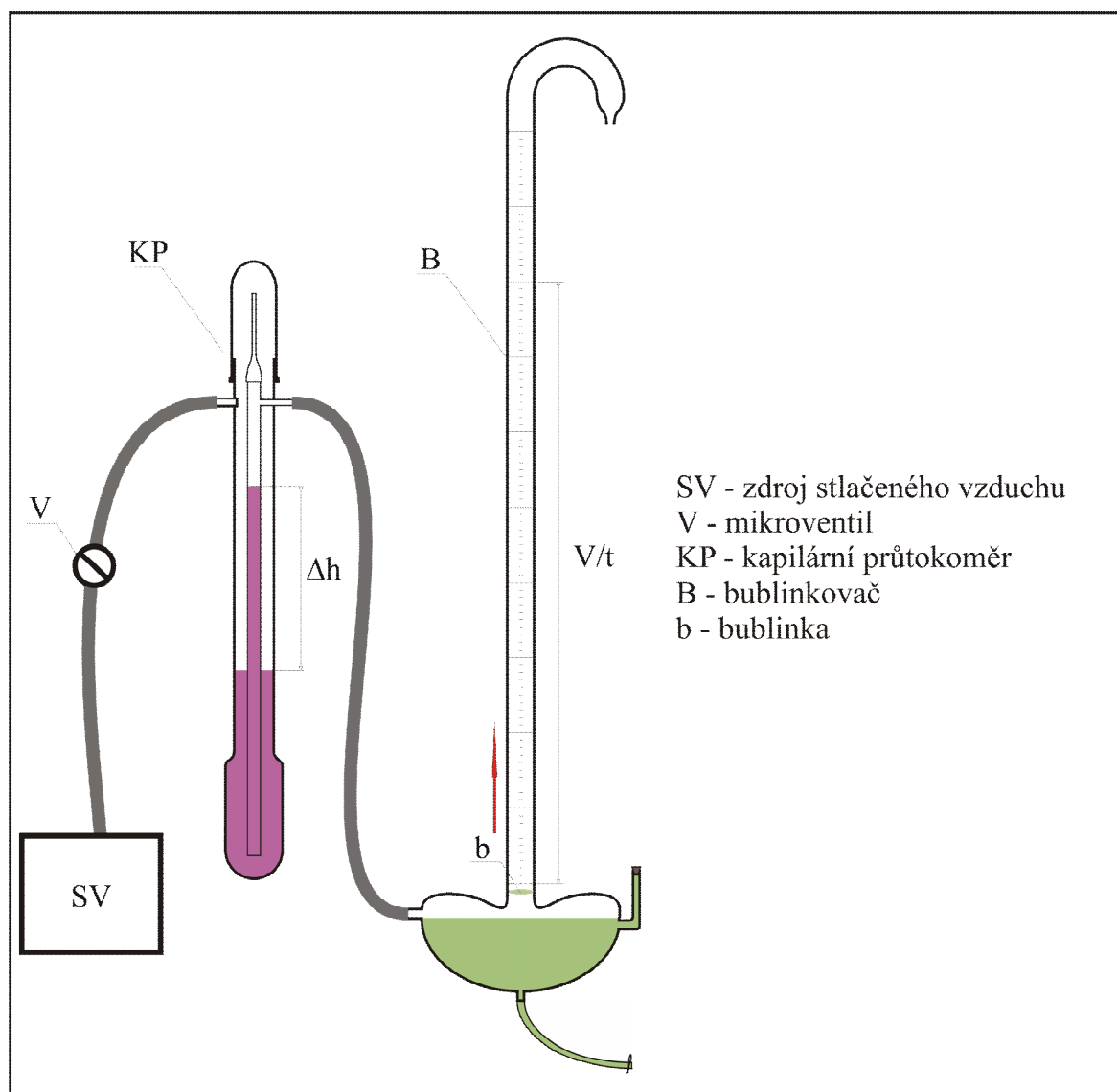
3.2 Postup měření

3.2.1 Cejchování kapilárního průtokoměru

Pro cejchování kapilárního průtokoměru byla sestavena aparatura ze zdroje stlačeného vzduchu, mikroventilu, kapilárního průtokoměru a bublinkovače. Schéma měřicí aparatury je zobrazeno na obrázku (*Obr. 10*). Princip funkce kapilárního průtokoměru byla popsána v kapitole 2.2.

Sestavíme aparaturu podle uvedeného schématu. Kapilární průtokoměr naplním obarvenou kapalinou a bublinkovač vodou s detergentem. Na zdroji stlačeného vzduchu nastavíme potřebný výstupní tlak vzduchu. Mikroventilem nastavujeme tlak vzduchu do kapilárního průtokoměru. V závislosti na průtoku vzduchu se nám mění rozdíl hladin (Δh) a pomocí bublinkovače, kdy vytvořená bublinka postupuje cejchovanou trubicí, měříme pomocí stopky čas potřebný pro pohyb bublinky ve zvoleném rozsahu objemu. Každé měření provádí-

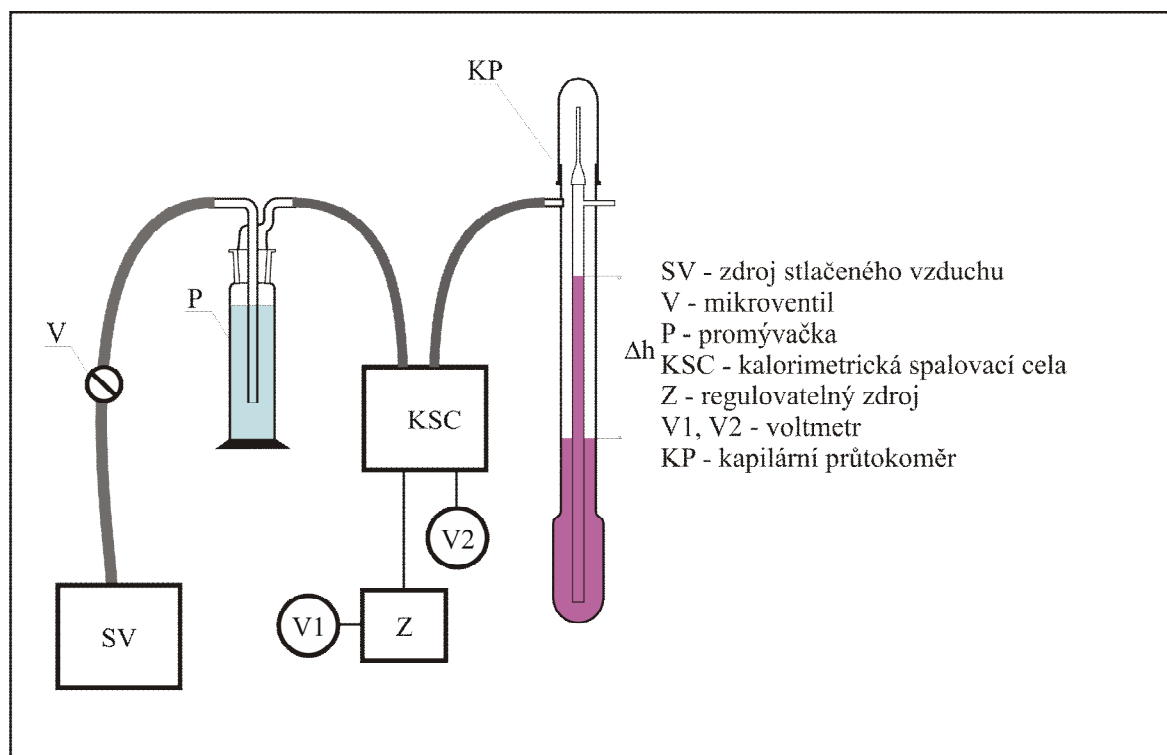
me postupně pro zvolené hodnoty Δh , vždy třikrát pro zpřesnění výsledků, a hodnoty zapisujeme do tabulky.



Obr. 11: Schéma zapojení měřící aparatury pro cejchování kapilárního průtokoměru

3.2.2 Cejchování kalorimetrické spalovací cely

Pro účely cejchování kalorimetrické spalovací cely jsem sestavil měřící aparaturu ze zdroje stlačeného vzduchu, mikroventilu, promývačky, kalorimetrické spalovací cely, regulovatelného stabilizovaného zdroje, dvou voltmetrů a kapilárního průtokoměru. Zapojení měřící aparatury je uvedeno na obrázku (Obr. 12).



Obr. 12: Schéma zapojení měřící aparatury pro cejchování kalorimetrické spalovací cely

Sestavíme aparaturu podle uvedeného schématu. Promývačku naplníme vodným roztokem ethylalkoholu o zvolené koncentraci pro každé měření (10, 20, 30, 40,50 a 60% obj.). Na připojeném regulovatelném stabilizovaném zdroji nastavíme potřebné napájecí napětí Wheatstonova můstku kalorimetrické spalovací cely. Pro toto měření jsem zvolil 9V.

Měření provádíme tak, že na zdroji stlačeného vzduchu nastavíme potřebný výstupní tlak vzduchu. Pro každou koncentraci nastavujeme mikroventilem tlak vzduchu pro zvolené průtoky, v naše případě pro 100, 150, 200, 250 a 300 ml.min⁻¹. Voltmetrem měříme výstupní napětí Wheatstonova můstku a to vždy v 1., 2. a 3. minutě a výsledky zapisujeme do tabulky. Po dokončení měření dané koncentrace roztok vyměníme za další zvolenou koncentraci a toto měření opakujeme podle předchozího postupu pro všechny zvolené koncentrace.

4 NAMĚŘENÉ A VYPOČTENÉ HODNOTY

Kalibraci kapilárního průtokoměru vyjadřuje tabulka naměřených a vypočtených hodnot (Tab. 1) a grafem závislosti průtoku plynu V_0 za normálních podmínek na rozdílu výšek hladin Δh (Příloha I).

Δh [mm]	V [ml]	měření t[s]			\bar{t} [s]	\dot{V} [ml/min]
		1.	2.	3.		
4	5	16	16,2	16,5	16,2	18,5
6	5	12,5	12,5	12,5	12,5	24
10	10	14	14,2	14,5	14,2	42,2
15	10	12	12	12,2	12,1	49,7
20	10	8,8	9	9	8,9	67,2
25	30	22	22,2	22	22,1	81,6
30	30	18,5	19	18,8	18,8	95,9
36	30	15,8	16,2	16	16	112,5
41	30	15	14,8	15	14,9	120,5
50	30	12,5	12,4	12,8	12,6	143,2
61	40	13,5	13,8	13,6	13,6	176,0
72	40	12,2	12,2	12	12,1	197,8
87	40	10,2	10,2	10,4	10,3	233,8
99	50	11,8	11,6	11,8	11,7	255,7
117	50	10	10,2	10,4	10,2	294,1
128	50	9,4	9,2	9,6	9,4	319,1
150	50	8	8,4	8,4	8,3	362,9

Tab. 1: Výsledky měření cejchování kapilárního průtokoměru

\dot{V} [ml/min]	10%			20%			30%		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.
100	56	55	54	67	67	67	80	81	81
150	60	59	59	77	77	77	96	95	93
200	64	64	63	85	85	85	103	102	102
250	71	70	69	94	93	92	114	113	112
300	81	79	79	109	108	106	130	128	127

Tab. 2: Výsledky měření cejchování spalovací cely pro koncentrace 10-30%

\dot{V} [ml/min]	40%			50%			60%		
	U [mV]								
	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.
100	106	108	109	156	162	165	190	196	200
150	130	125	123	192	214	226	203	205	202
200	134	132	130	253	255	257	220	211	204
250	143	140	139	247	245	238	251	250	251
300	150	149	147	238	232	227	253	250	241

Tab. 3: Výsledky měření cejchování spalovací cely pro koncentrace 40-60%

Tabulky (Tab. 2 a 3) vyjadřují naměřené výsledky experimentu cejchování spalovací cely parami ethanolu pro zvolené koncentrace roztoku destilované vody a ethanolu v rozsahu průtoku nosného plynu 100-300 ml.min⁻¹.

Grafy naměřených hodnot cejchování spalovací cely (Přílohy P II – P VII) představují závislost výstupního napětí Wheatstonova můstku chromatografické spalovací cely na průtoku nosného plynu s parami ethanolu o dané koncentraci. Graf (Příloha P VIII) představuje závislost výstupního napětí na průtoku nosného plynu pro dané koncentrace roztoků ethanolu a destilované vody (10-60% obj.). Graf (Příloha P IX) představuje závislost výstupního napětí na koncentraci roztoku ethanolu a destilované pro dané průtoky nosného plynu (100-300 ml.min⁻¹).

5 DISKUZE VÝSLEDKŮ A ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá metodami stanovení methanu v bioplynu. V literární části se zabývám přehledem současného stavu řešené problematiky jako jsou volumetrické měření, plynová chromatografie, infračervená absorpční spektrometrie, metoda nedisperzivní infračervené analýzy (NDIR), použití thermochemických analyzátorů a dále použitím katalytických senzorů (pelistorů). V další fázi je zhodnocen současný stav řešené problematiky. Z hlediska citlivosti a jednoduchosti byla zvolena metoda kalorimetrická, representovaná chromatografickou spalovací celou.

Teoretická část je zaměřena na transport tepla vyvíjeného spálením methanu na povrchu detekční cely. Spalování je katalyzováno platinovou černí. Na základě tepelné bilance Jouleova tepla a přestupu tepla z povrchu katalyzátoru do proudícího plynu jsou provedeny simulační výpočty v závislosti teploty na objemovém průtoku. Jako parametry sloužil poměr součinitele přestupu tepla a objemový průtok, a dále jednotlivé součinitele přestupu tepla. Na základě vztahů Wheatstonova můstku a předchozích tepelně bilančních výpočtů bylo vypočteno teoretické napětí a proud potřebný k udržení povrchové teploty (500°C), která umožňuje dokonalé spálení obsahu methanu. Vzniklé teplo poruší rovnováhu Wheatstonova můstku a tato odchylka je úměrná koncentraci methanu v nosném plynu.

V experimentální části je provedeno cejchování kapilárního průtokoměru na vzduch v laminární oblasti proudění přes kapiláru, což umožňuje lineární závislost objemového průtoku na tlakové diferenci. Pro cejchování chromatografické spalovací cely byly použity páry ethylalkoholu a na základě poměru výhřevností methanu a par ethylalkoholu se provede přepočítání koncentrace par ethylalkoholu na koncentraci methanu v nosném plynu.

Na závěr je možné konstatovat, že navržená chromatografická spalovací cely je vhodná k monitorování obsahu methanu v bioplynu produkovaném bioplynovou stanicí.

Pro další postup však doporučuji stanovit mezní citlivost a podrobněji se zabývat vlivem hydrodynamických podmínek proudění nosného plynu na velikost porušení rovnováhy Wheatstonova můstku a tím na experimentální identifikaci koncentrace methanu v produkovaném bioplynu. Toto je zvláště důležité pro návrh algoritmů řízení bioplynových stanic, které pak umožní jejich plnou automatizaci.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Aplikační list – plynová chromatografie. Linde Gas. [cit. 28.2.2010] dostupné z [http://www.linde-gas.cz/international/web/lg/cz/like35lgcz.nsf/repositorybyalias/pdf_plynova_chromatografie/\$file/Plynova_chromatografie.pdf].
- [2] SKÁCEL, F., TEKÁČ, V.: Podklady pro Ministerstvo životního prostředí k provádění Protokolu o PRTR – přehled metod měření a identifikace látek sledovaných podle Protokolu o registrech úniků a přenosů znečišťujících látek v únicích do ovzduší. VŠCHT Praha, MŽP Praha. (2007).
- [3] KABEŠ, K.: Průmyslové analyzátoři složení plynů – přehled trhu. *Automatizace*, 48 (2005), č.11, s. 717.
- [4] KADLEC, K.: Měřicí technika pro chemické inženýry. *Analizátory plynů*. (2006) [cit.28.2.2010] dostupné z [http://web.vscht.cz/kadleck/archiv/mt_chi/.../MT-CHI_06_Plyny-1.pdf].
- [5] KADLEC, K.: Pelistorové senzory – vlastnosti a použití. *Automa*, (2004), č.12.
- [6] BAKER, A. R.: Brit. Pat. 892 530 (1962).
- [7] Katalog firmy City Technology Ltd. UK, 2004.
- [8] Katalog firmy e2v technologies Ltd. (UK), [cit. 28.2.2010] dostupné z [http://e2vtechnologies.com].
- [9] Operatig combustible gas sensors, Applicaton Note 2, Sixth Sense Products (2004), [cit. 28.2.2010] dostupné z [http://www.sixth-sense.com/products/catalytic.htm].
- [10] Combustible Gas Detection Systems, katalog firmy SENSIDYNE, INC., 12/92.
- [11] Catalytic pellistor sensors, Crowcon Detection Instruments, 2004, [cit. 28.2.2010] dostupné z [http://www.crowcon.com].
- [12] ISO 6974–6 Natural gas – Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography – Part 6: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and C1 to C8 hydrocarbons using three capillary columns, ISO Geneve 2002.

- [13] Code of Federal Regulations, Title 40, 40CFR60 Standard of Performance for new stationary sources, 1999.
- [14] Wikipedia free encyclopedia, [cit. 20.3.2010] dostupné z [<http://cs.wikipedia.org>].
- [15] KOLOMAZNÍK, K., MACHÁČKOVÁ, A., SEDLÁŘ, J.: *Teorie technologických procesů I*, skriptum, VÚT Brno. SNTL Praha (1975).
- [16] KUTATELADZE, S.S., BORISANSKIJ, V.M.: *Příručka sdílení tepla*. Gasenergoisdat, Moskva (1959), (překlad SNTL Praha 1962).
- [17] CHARVÁTOVÁ, H., JANÁČOVÁ, D., KOLOMAZNÍK, K., DVOŘÁK, Z.: *Termofyzikální vlastnosti plynných látek*, skriptum UTB. Zlín (2009).
- [18] ILKOVIČ, D.: *Fyzika*. SVTL Bratislava (1959).
- [19] FAJT, V., JAKL, M.: *Přesná měření elektrických veličin..* SNTL Praha (1979).
- [20] MIKULE, M., HAVLÍČEK, V.: *Základy teorie elektrických obvodů*. Vydavatelství ČVUT, Praha (2003).
- [21] HAASZ, V., SEDLÁČEK, M.: *Elektrická měření. Přístroje a metody*. Vydavatelství ČVUT, Praha (2003).
- [22] CIBULKA, I., HNĚDKOVSKÝ, L., HYNEK, V.: *Základní fyzikálně-chemické veličiny a jejich měření*. VŠCHT, Praha (2006).

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

P_L	Parciální tlak lihu v testovacím plynu.	[Pa]
P_A	Atmosférický tlak.	[Pa]
P_L^0	Parciální tlak par čistého lihu při dané teplotě.	[Pa]
y_L	Molární zlomek par lihu v testovacím plynu.	[1]
x_L	Molární zlomek lihu v kapalině (vodném roztoku).	[1]
M_L	Molární hmotnost lihu.	[D, g.mol ⁻¹]
M_V	Molární hmotnost vody.	[D, g.mol ⁻¹]
Δh	Čtení manometru.	[m]
ρ_L	Hutota manometrické kapaliny.	[kg.m ⁻³]
g	Gravitační zrychlení.	[m.s ⁻¹]
d	Průměr kapiláry.	[m]
μ	Dynamická viskozita vzduchu.	[Pa.s]
l	Délka kapiláry.	[m]
\dot{Q}	Jaulův tepelný výkon.	[W]
I	Intenzita elektrického proudu.	[A]
R	Elektrický odpor.	[Ω]
β	Součinitel přestupu tepla.	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
S	Teploměrná plocha.	[m ²]
$\Delta t_{l,s}$	Logaritmický střed teploty.	[K]
\dot{V}	Objemový průtok nosného plynu.	[m ³ .s ⁻¹]
ρ_g	Hustota nosného plynu.	[kg.m ⁻³]
c_p	Měrné teplo nosného plynu.	[K]

t_0	Teplota ohřátého nosného plynu.	[K]
t_p	Počáteční teplota nosného plynu.	[K]
t_s	Teplota povrchu válečku.	[K]
Nu	Nusseltovo kritérium.	[1]
H	Šířka štěrbiny v chromatografické spalovací cele.	[m]
λ	Tepelná vodivost nosného plynu.	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
Pe	Pecletovo kritérium.	[1]
a	Teplotní vodivost nosného plynu.	[m ² .s ⁻¹]
α	Teplotní součinitel elektrického odporu	[K ⁻¹]
U_{AC}	Vstupní napětí Wheatstonova můstku	[V]
U_{BD}	Výstupní napětí Wheatstonova můstku	[V]

Ostatní symboly jsou vysvětleny přímo v textu.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Příklad chromatogramu ukazující špičku methanu (CH ₄)	11
Obr. 2: Infračervená jednopaprsková měřicí cela	12
Obr. 3: Měření na principu různé tepelné vodivosti plynů	13
Obr. 4: Struktura pelistoru	15
Obr. 5: Měřicí můstek s pelistorovými senzory	16
Obr. 6: Příklad provedení pelistorového senzoru	17
Obr. 7: Závislost teploty odcházejícího plynu na objemovém průtoku	23
Obr. 8: Závislost teploty na poměru součinitele přestupu tepla a objemovém průtoku	24
Obr. 9: Závislost teploty na průtoku při měnícím se součiniteli přestupu tepla	24
Obr. 10: Schéma zapojení Wheatstonova můstku	26
Obr. 11: Schéma zapojení měřicí aparatury pro cejchování kapilárního průtokoměru	30
Obr. 12: Schéma zapojení měřicí aparatury pro cejchování kalorimetrické spalovací cely	31

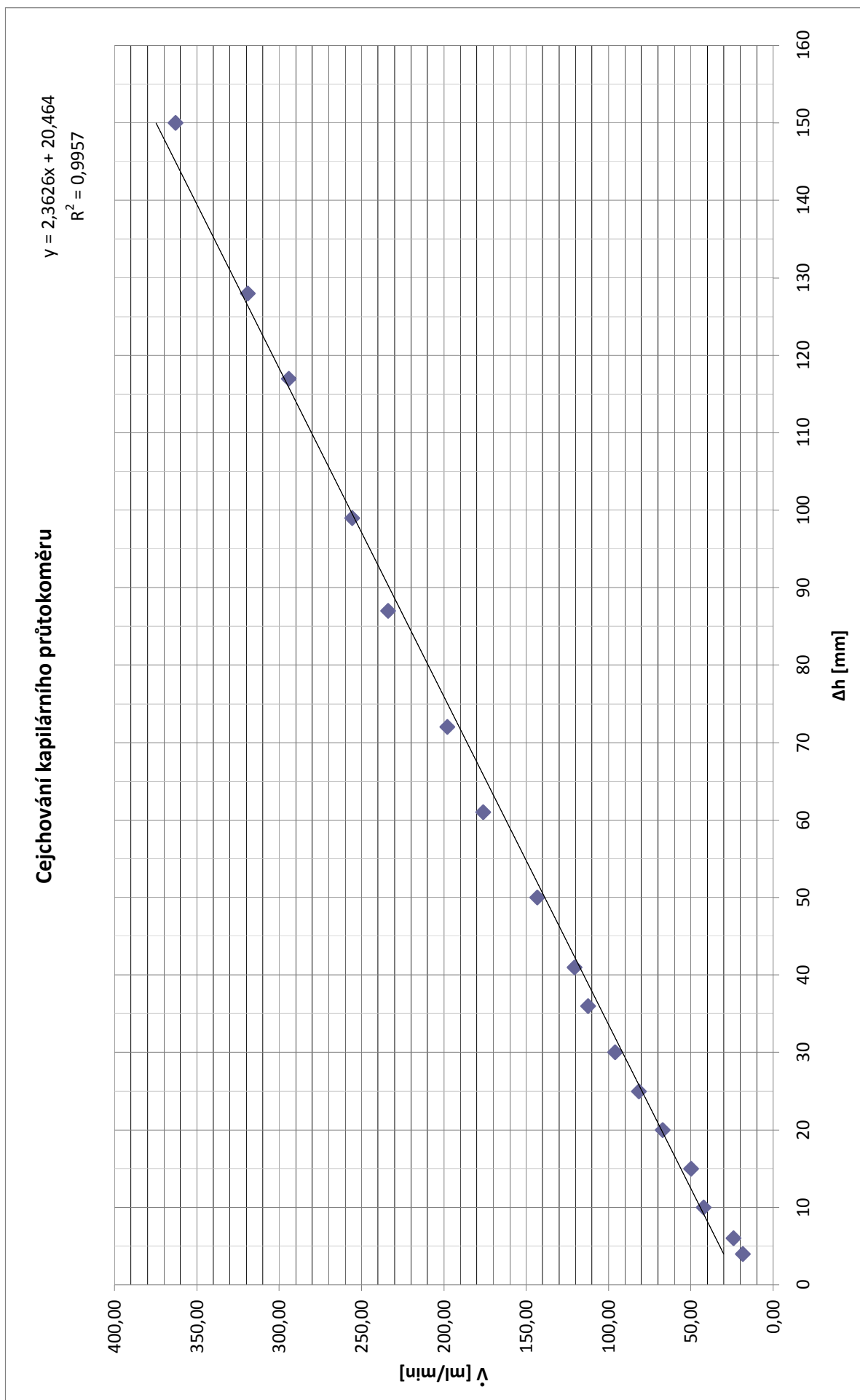
SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Výsledky měření cejchování kapilárního průtokoměru	32
Tab. 2: Výsledky měření cejchování spalovací cely pro koncentrace 10-30%.....	32
Tab. 3: Výsledky měření cejchování spalovací cely pro koncentrace 40-60%.....	33

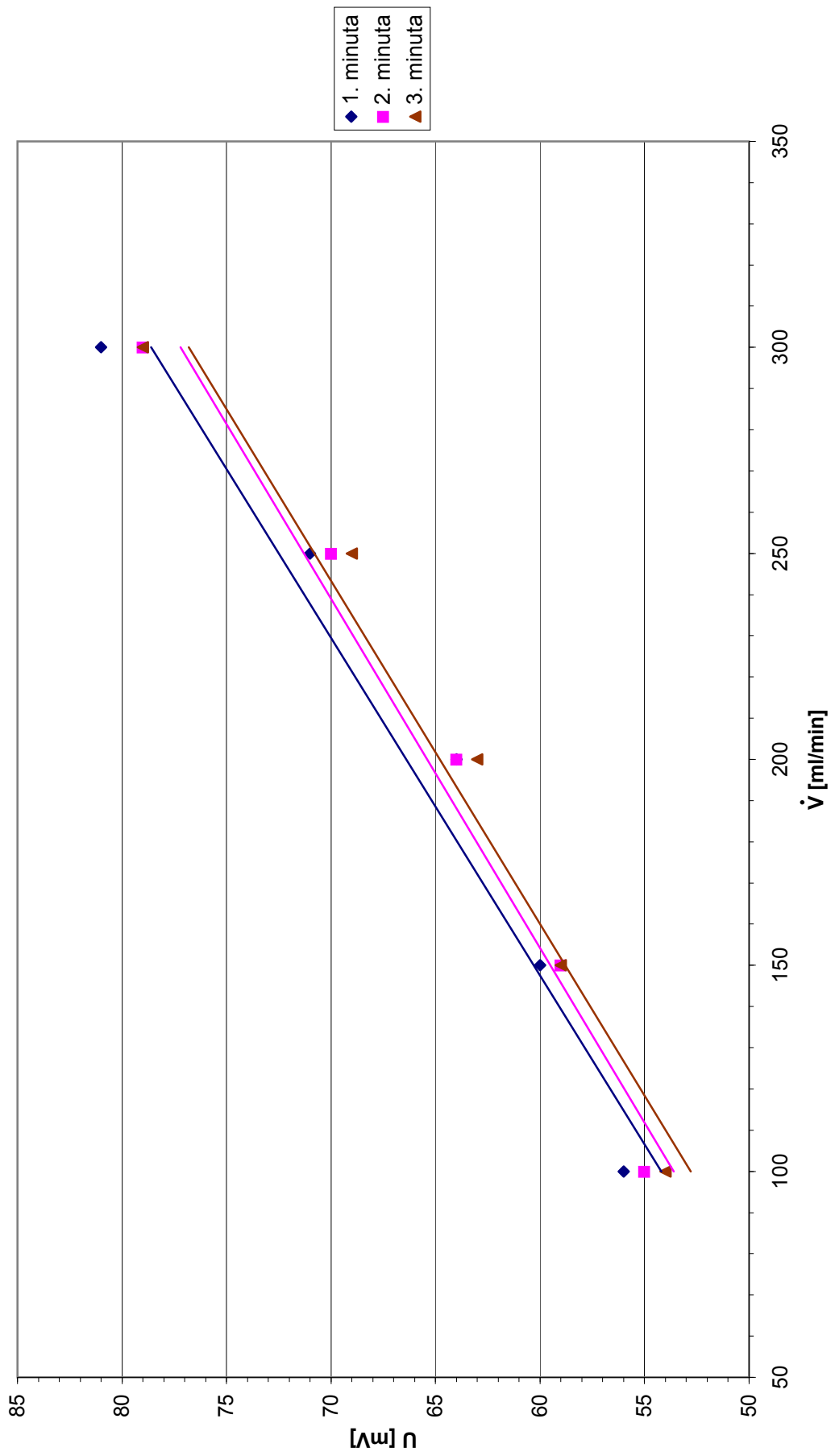
SEZNAM PŘÍLOH

- P I Cejchování kapilárního průtokoměru
- P II Cejchování spalovací cely parami ethanolu 10% obj.
- P III Cejchování spalovací cely parami ethanolu 20% obj.
- P IV Cejchování spalovací cely parami ethanolu 30% obj.
- P V Cejchování spalovací cely parami ethanolu 40% obj.
- P VI Cejchování spalovací cely parami ethanolu 50% obj.
- P VII Cejchování spalovací cely parami ethanolu 60% obj.
- P VIII Cejchování spalovací cely parami ethanolu – závislost výstupního napětí Wheatstonova můstku na průtoku pro dané koncentrace
- P IX Cejchování spalovací cely parami ethanolu – závislost výstupního napětí Wheatstonova můstku na koncentraci pro dané průtoky

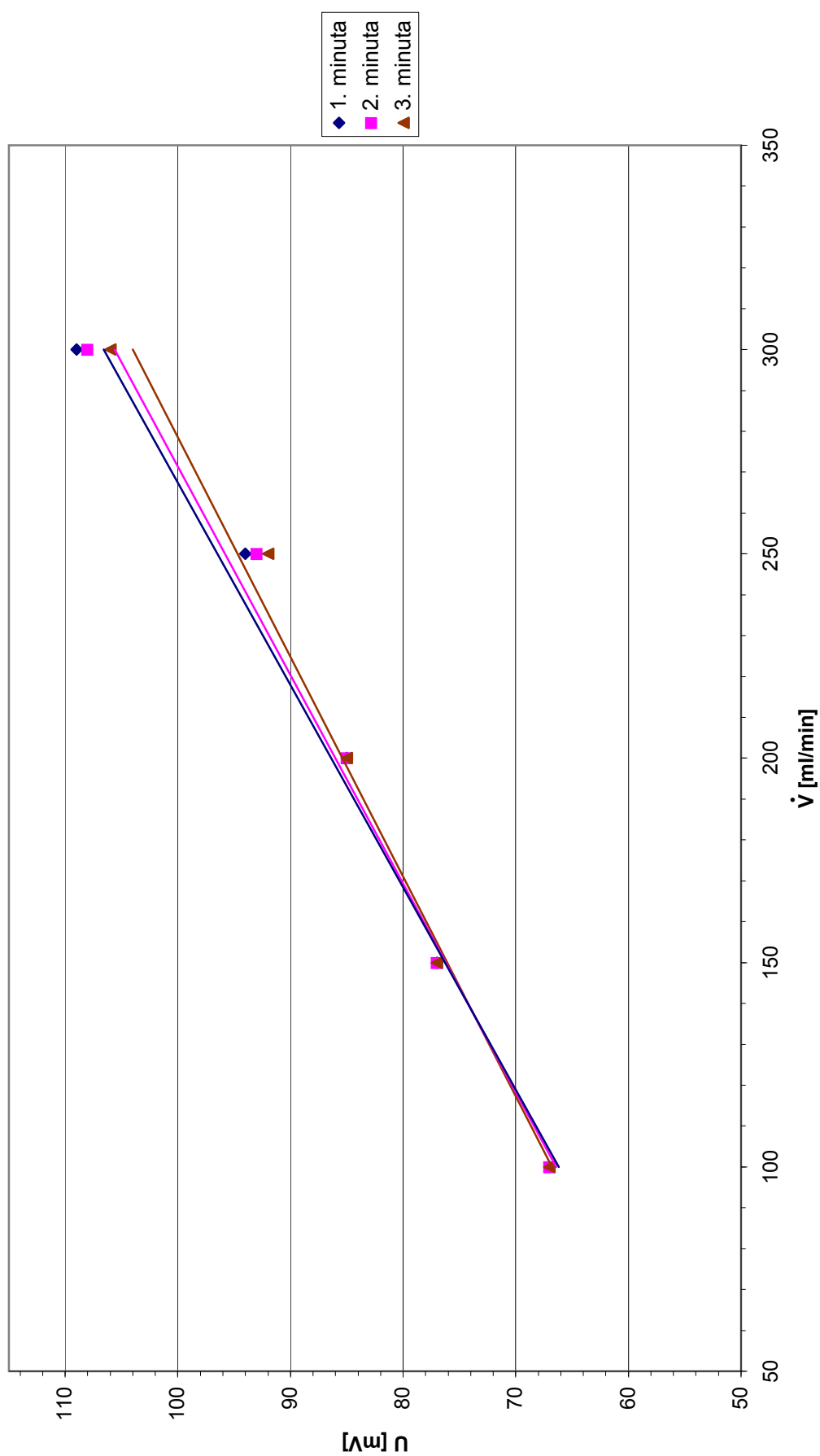
PŘÍLOHA P I: Cejchování kapilárního průtokoměru



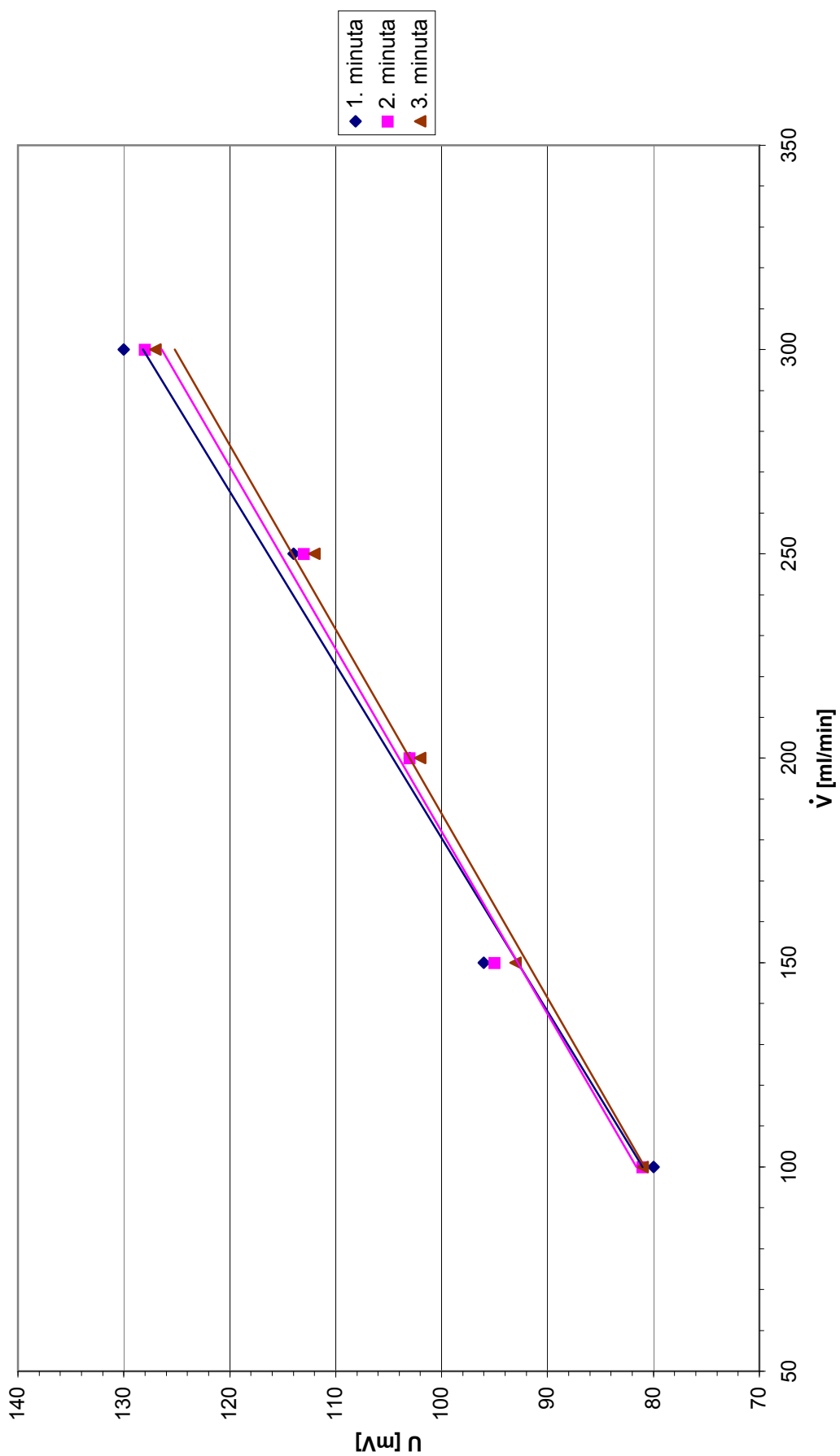
PŘÍLOHA P II: Cejchování spalovací cely parami ethanolu 10% obj.



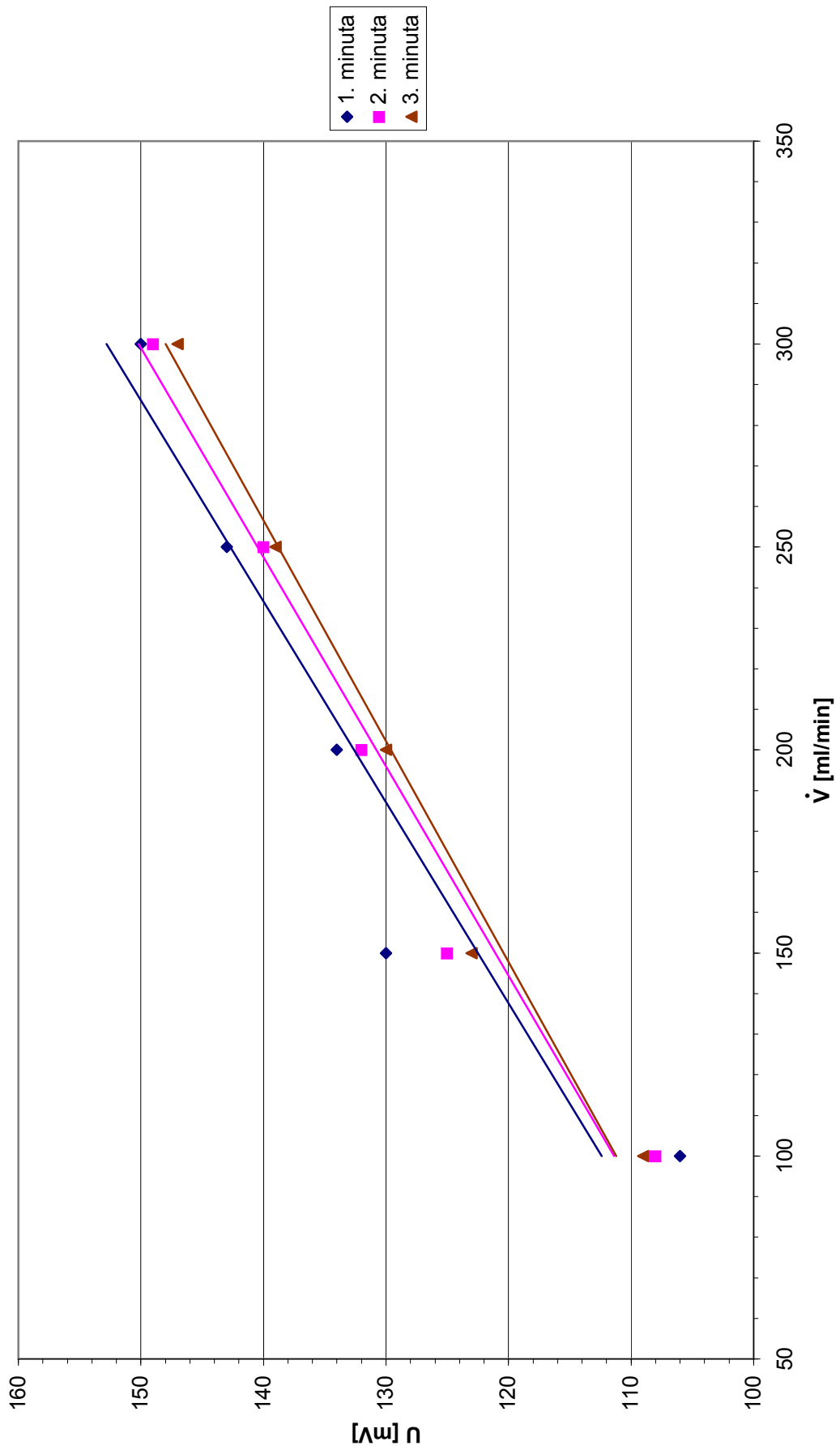
PŘÍLOHA P III: Cejchování splovací cely parami ethanolu 20% obj.



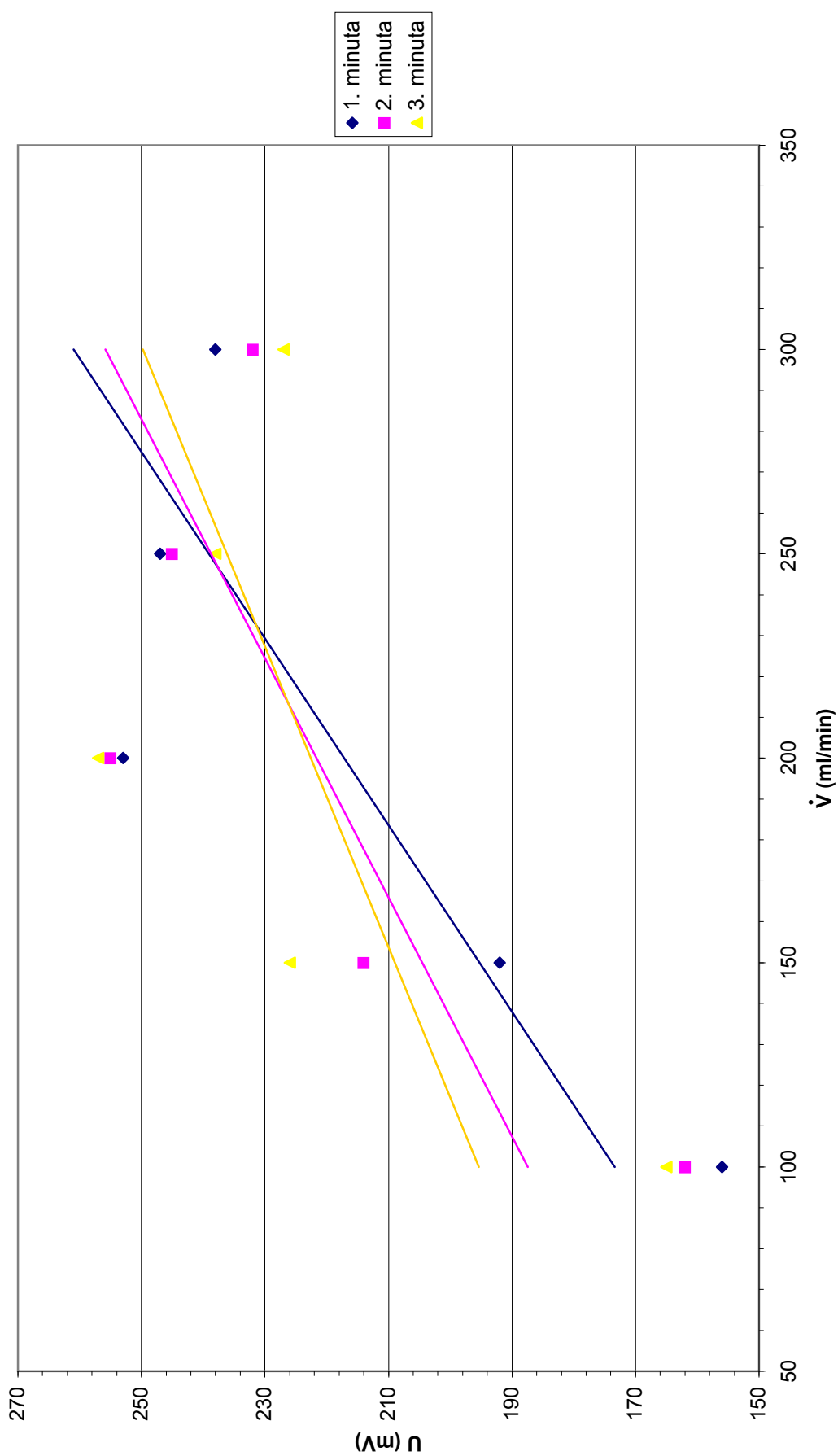
PŘÍLOHA P IV: Cejchování spalovací cely parami ethanolu 30% obj.



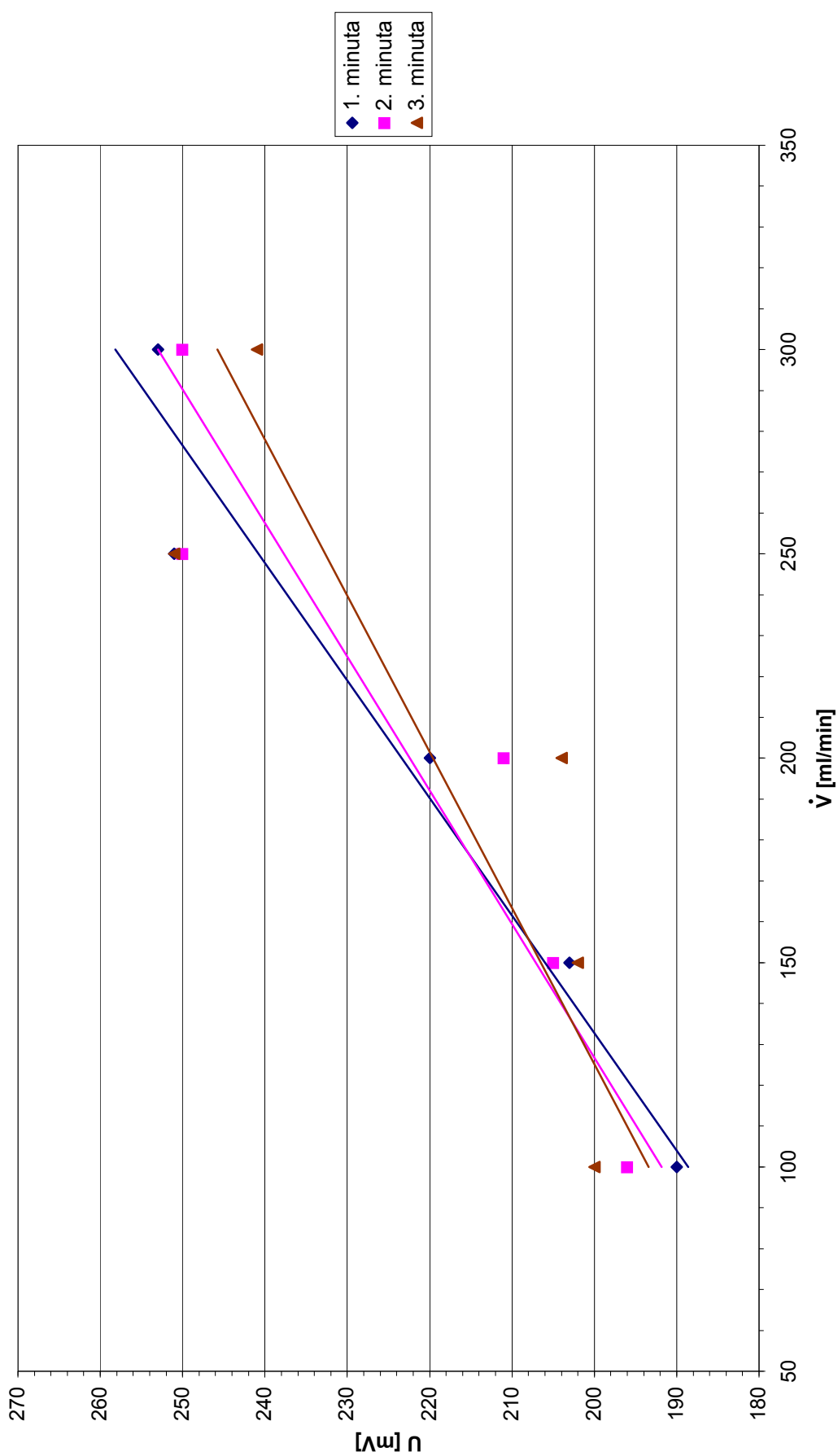
PŘÍLOHA P V: Cejchování spalovací cely parami ethanolu 40% obj.



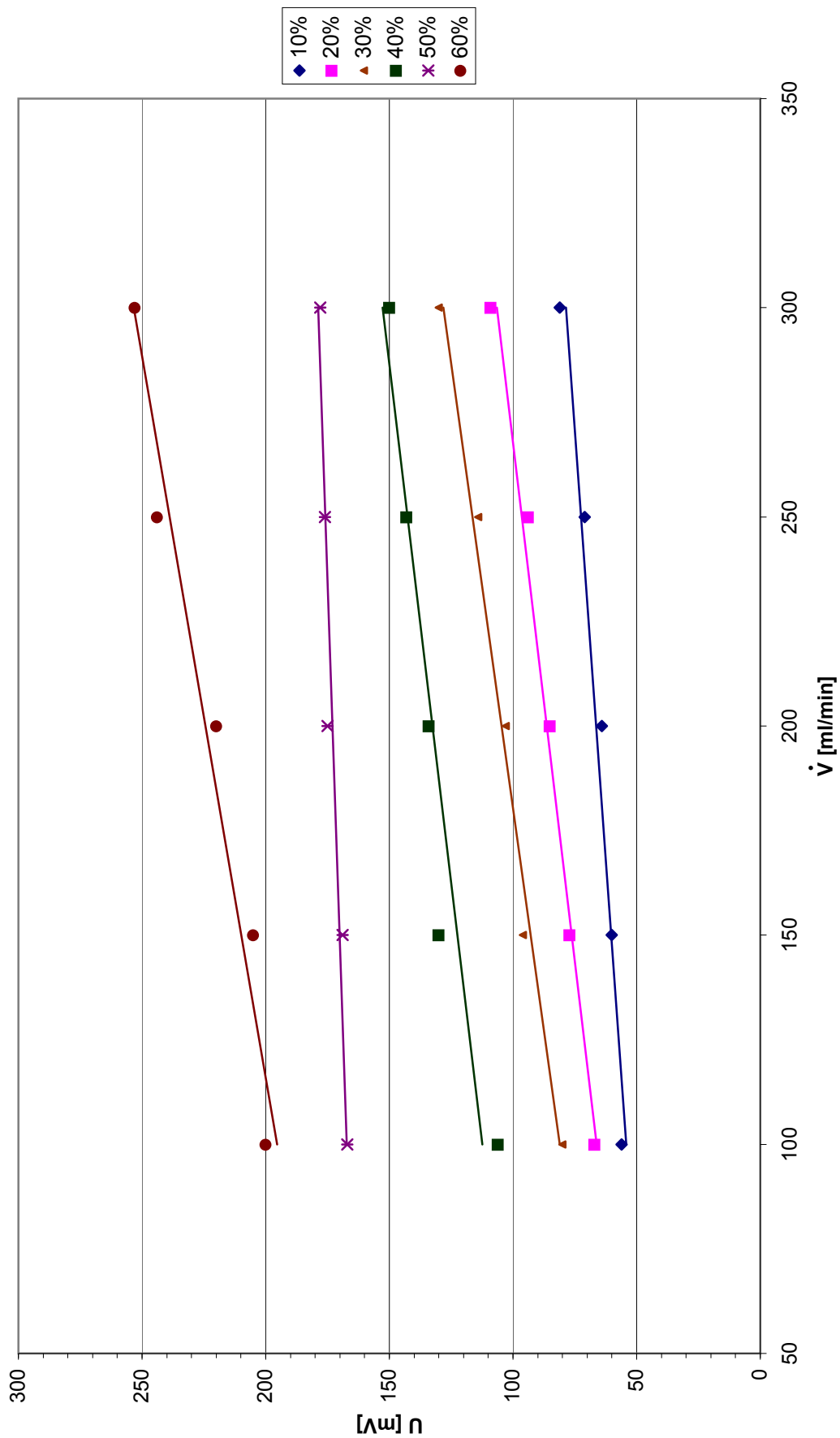
PŘÍLOHA P VI: Cejchování spalovací cely parami ethanolu 50% obj.



PŘÍLOHA P VII: Cejchování spalovací cely parami ethanolu 60% obj.



PŘÍLOHA P VIII: Cejchování spalovací cely parami ethanolu - závislost výstupního napětí Wheatstonova můstku na průtoku pro dané koncentrace



PŘÍLOHA P IX: Cejchování spalovací cely parami ethanolu - závislost výstupního napětí Wheatstonova můstku na koncentraci pro dané průtoky

