Vysoká škola chemicko-technologická Praha
Fakulta technologie ochrany prostředí
Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší

166 28 Praha 6, Technická 5

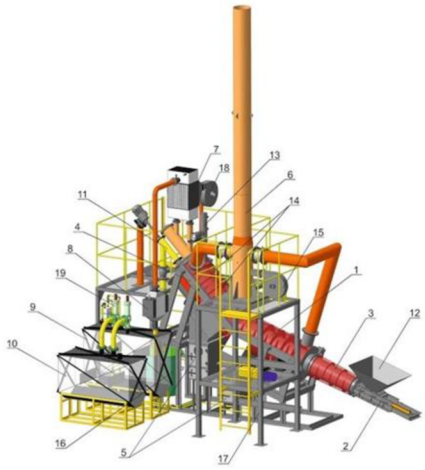
Technická zpráva

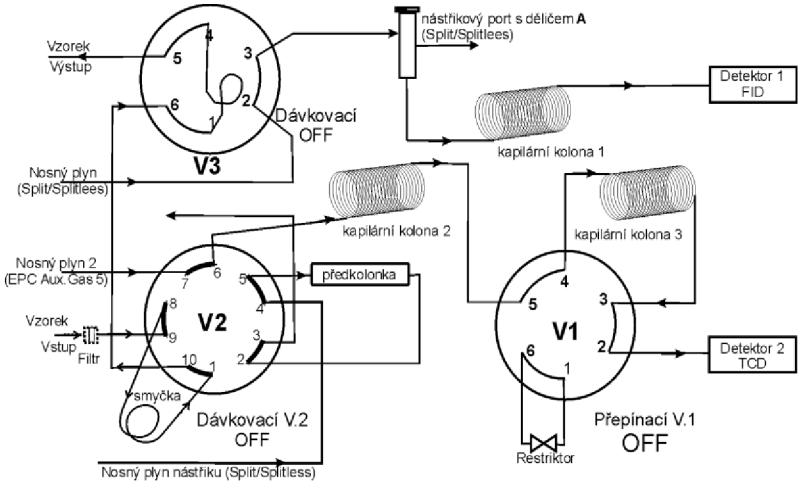
Stanovení vlastností hořlavého plynu produkovaného depolymerizačním zařízením

Předmět zkoušek	:	Složení plynu z testovacího depolymerizačního zařízení
Místo zkoušek	:	VŠCHT Praha, Technická 5, Praha 6, 166 28
Zadavatel	:	Ing. Igor Lebeděv, ERVO EnviTech s.r.o.
Objednávka	:	Ze dne 11. 03. 2019
Počet vzorků	:	2
Datum odběru	:	
Datum vystavení zprávy	:	21. 03. 2019
Počet stran	:	4
Měření provedl	:	Ing. Siarhei Skoblia, Ph.D.
Vedoucí ústavu plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší	:	Doc. Ing. K. Ciahotný, CSc.

Předmět analýzy a hodnocení

Společnost ERVO EnviTech se obrátila na Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší s žádostí o analýzu vzorků plynu produkovaného zařízením navrženým pro tepelnou recyklaci organických odpadů pomocí mnohonásobné cirkulační depolymerizace. Zařízení je uvedeno na Obr. 1. Odběr vzorků plynu pro analýzu jeho složení byl proveden ze zásobníku depolymeračního plynu, který je součástí jednotky. Informace o podmínkách procesu a materiálu použitém při depolymeraci nejsou známy. Plyny byly odebrány do plynotěsných skleněných vzorkovnic pracovníky firmy ERVO po jejich zaškolení pracovníkem Ústavu plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší. Dvě vzorkovnice s plynem byly dopraveny na VŠCHT do laboratoře ústavu, kde byla provedena jejich analýza. Rozbor vzorků plynů byl proveden pomocí plynové chromatografie (GC) s použitím tepelně vodivostního (TCD) a plamenově ionizačního detektoru (FID). Analýza byla provedena následující den po dodání vzorků plynu do laboratoře.





Obr. 1. Depolymerizační jednotka společnosti ERVO EnviTech s.r.o.

Obr. 2. Schéma GC-FID/TCD (HP6890) použitého pro off-line stanovení složení plynu

Analytické metody

K analýze jednotlivých složek vzorků bylo použito dvoukanálového plynového chromatografu firmy Hewlett-Packard HP 6890 s plamenově-ionizačním (FID) a tepelně-vodivostním detektorem (TCD). Schéma zapojení GC-TCD/FID je uvedeno na Obr. 2.

TCD kanál je použit pro stanovení permanentních plynů včetně vodíku. V analytické části je zapojena předklonka Haysep Q (slouží pro hrubou předseparaci permanentních plynů a methanu od vyšších uhlovodíků, které jsou na ní zadrženy). Kapilární kolona Poraplot Q (30 m, vnitřní průměr 530 µm a tloušťku filmu 50 µm) využívá se k oddělení CO_2 od směsi O_2, N_2, CH_4, CO. Kapilární kolona s molekulovým sítem Poraplot 5A o délce 30 m, vnitřním průměru 530 µm a tloušťce filmu 50 µm se používá pro dělení permanentních plynů a methan. Výsledek separace plynných složek je uveden na Obr. 3a. Uhlovodíky (methan až heptan) přítomné v plynu, byly současně analyzovány na FID kanálu obsahujícím kapilární kolonu Restek RT-Alumina BOND/MAPD o délce 30 m, vnitřním průměru 0,320 mm, a tloušťce filmu 5 µm. Po nástřiku 250 ml plynu dávkovací smyčkou (ventil V3) se vzorek plynu rozdělil v nástřikové komůrce (dělicí poměr 1/20) a byl analyzován na uvedené kapilární kolonce, kde proběhlo dělení analyzovaných uhlovodíků. Výsledek separace uhlovodíku je uveden na Obr. 3b. Při analýze byl použit následující teplotní program: 50°C (7 min) s ohřevem 10°C/min na teplotu 90°C (0 min), dalším ohřevem 20°C/min na teplotu 220°C (6,5 min).

Pro chromatografické stanovení jednotlivých složek, resp. jejich obsahu v analyzovaném plynu, bylo použito několik plynných referenčních materiálu (RM) obsahujících vodík, methan, dusík, kyslík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý, ethan, ethen, propan, n-butan, iso-butan, n-pentan, iso-pentan a n-hexan o certifikovaném obsahu.

Identifikace přítomných sloučenin a výpočet jejich koncentrací v plynu.

Identifikace neznámých látek přítomných v plynu byla provedena na základě shody retenčních časů známých látek standardů a jejich koncentrace byla vypočtena z velikostí integračních ploch chromatografických pásů. Výpočet koncentrace jednotlivých složek plynu byl proveden metodou externího standardu dle vztahu (1) a normalizace naměřených koncentrací dle vztahu (2). Korekce složení plynu na nulový obsah O_2 v plynu se provádí podle vztahu (3) a (4) za předpokladu, že společně s O_2 se do vzorku při odběru zemního plynu dostal i N_2 ze vzduchu.

$$\varphi_i = \varphi_{ST,i} * \frac{A_{VZ,i}}{A_{ST,i}} \tag{1}$$

$$\varphi_{i,n} = 100 * \frac{\varphi_i}{\sum_1^n \varphi_i} \tag{2}$$

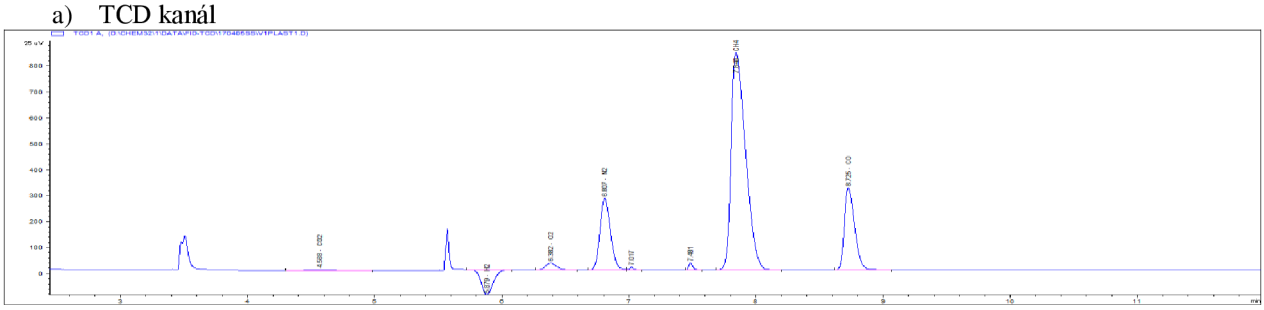
$$\varphi^*_{N_2,n} = \frac{\varphi_{N_2,n} - 0{,}79 * (\varphi_{O_2,n} / 0{,}21)}{100 - (\varphi_{O_2,n} / 0{,}21)} \tag{3}$$

$$\varphi^*_{i,n} = \frac{\varphi_{i,n}}{100 - (\varphi_{O_2,n} / 0{,}21)} \tag{4}$$

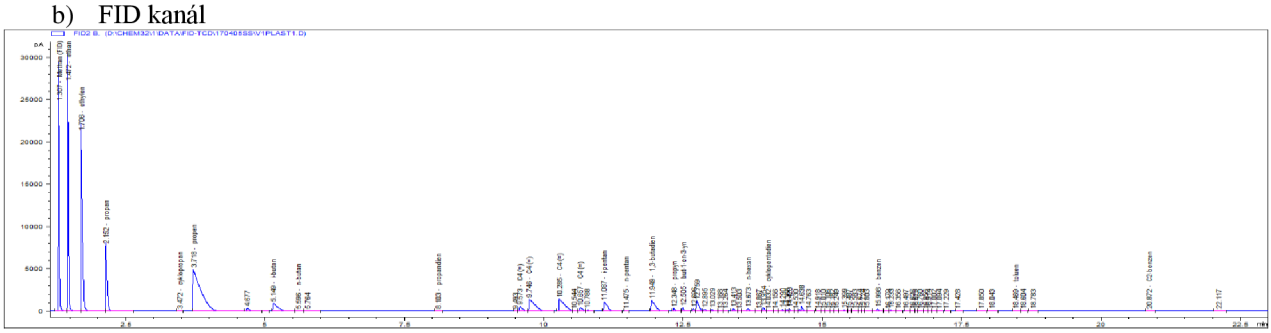
kde,

φ_i obsah analytu ve vzorku plynu, % mol.
$\varphi_{ST,i}$ obsah analytu ve standardním plynu, % mol.
$\varphi_{i,n}$ obsah analytu ve vzorku plynu po normalizaci, % mol.
$\varphi^*_{N2,n}$ obsah dusíku po korekci netěsností při odběru, % mol.
$\varphi^*_{i,n}$ obsah analytu (mimo N_2, O_2=0) po korekci netěsností při odběru, % mol.
$\varphi_{O2,n}$ obsah kyslíku v původním vzorku po normalizaci, % mol.

a) TCD kanál



b) FID kanál



Obr. 3. Chromatografický záznam (GC-FID) vzorku plynu (Vz.1) s depolymerizační jednotky

Výsledky stanovení

Složení obou odebraných plynů je uvedeno v Tab. 1. Jak je vidět v obou případech se jedná o směs hořlavých plynů. Mezi hlavní složky patří vodík, methan, ethylen, ethan, propan a propeny a také oxid uhelnatý. Naopak obsah oxidu uhličitého byl velmi nízký. Složení obou vzorků je velmi podobné. Složení plynu je závislé na použitém materiálu a podmínkách procesu depolymerace. Součástí tabulky jsou také uvedené detekční limity stanovených složek a vypočtená hodnota výhřevnosti ideálního plynu. Na Obr. 2 je uveden GC záznam vzorku plynu (Vz.1). V Tab. 2 je uvedeno složení plynu po korekci na nulový obsah O_2.

Tab. 1. Složení a obsah plynných sloučenin ve vzorcích plynu z depolymerační jednotky

vzorek složka	Vz1	Vz2 obsah látek v plynu, mol %	Detekční limit
Kyslík ve vzorku (O_2)	0,28	0,36	0,01
Oxid uhličitý (CO_2)	0,05	0,02	0,01
Vodík (H_2)	31,77	33,49	0,05
Oxid uhelnatý (CO)	3,53	3,60	0,01
Methan (CH_4)	18,14	17,73	0,000 05
Dusík (N_2)	3,29	2,90	0,01
Argon (Ar*)	0,04	0,03	0,01
Etan	9,613	9,329	0,000 03
Etylen	13,271	11,634	0,000 03
Acetylen	-	-	0,000 03
Propan	2,963	2,992	0,000 02
Propen	9,767	8,922	0,000 02
Butany suma	0,799	0,863	0,000 02
buta-1,3-dien	0,928	0,972	0,000 02
Buteny suma	3,412	3,412	0,000 02
Propyn	0,114	0,184	0,000 02
But-1-en-3-yn	0,115	0,187	0,000 02
cyklopentadien	0,019	0,046	0,000 01
Pentany suma	0,612	0,849	0,000 01
Hexany suma	0,062	0,127	0,000 01
Benzen	0,056	0,107	0,000 01
Toluen	0,014	0,030	0,000 01
Ostatní složky **	1,160	2,209	0,000 01
Suma	100	100	-
Výhřevnost (15°C/15°C), MJ/m³	**41,96**	**42,53**	-

* obsah Ar je vypočítán z obsahu O_2 v plynu na základě znalosti složení vzduchu a předpokladu, že zdrojem O_2 je vzduch

** K ostatním složkám patří neidentifikované uhlovodíky s 6 a více atomy uhlíku. Vypočet výhřevnosti látek v uvedené skupině je proveden na n-pentan.

Tab. 2 Složení a obsah plynných sloučenin ve vzorcích plynu z depolymerační jednotky po korekci na nulový obsah kyslíku.

vzorek složka	Vz1	Vz2 obsah látek v plynu, mol %	Detekční limit
Kyslík ve vzorku (O_2)	-	-	0,01
Oxid uhličitý (CO_2)	0,05	0,02	0,01
Vodík (H_2)	32,20	34,09	0,05
Oxid uhelnatý (CO)	3,58	3,67	0,01
Methan (CH_4)	18,38	18,04	0,000 05
Dusík (N_2)	2,29	1,59	0,01
Argon (Ar*)	-	-	0,01
Etan	9,744	9,494	0,000 03
Etylen	13,451	11,840	0,000 03
Acetylen	-	-	0,000 03
Propan	3,003	3,045	0,000 02
Propen	9,899	9,080	0,000 02
Butany suma	0,810	0,879	0,000 02
Buta-1,3-dien	0,941	0,990	0,000 02
Buteny suma	3,458	3,590	0,000 02
Propyn	0,116	0,187	0,000 02
but-1-en-3-yn	0,117	0,190	0,000 02
Cyklopentadien	0,019	0,047	0,000 01
Pentany suma	0,620	0,864	0,000 01
Hexany suma	0,063	0,129	0,000 01
Benzen	0,057	0,109	0,000 01
Toluen	0,014	0,031	0,000 01
Ostatní složky **	1,176	2,130	0,000 01
Suma	100	100	-
Výhřevnost (15°C/15°C), MJ/m³	**45,96**	**46,69**	-

* obsah Ar je vypočítán z obsahu O_2 v plynu na základě znalosti složení vzduchu a předpokladu, že zdrojem O_2 je vzduch

** K ostatním složkám patří neidentifikované uhlovodíky s 6 a více atomy uhlíku. Vypočet výhřevnosti látek v uvedené skupině je proveden na n-pentan.

Závěr

Analýza dodaných vzorků plynu ukázala přítomnost široké škály hořlavých složek v plynu. Složení obou vzorků plynu bylo velmi podobné. Obsah kyslíku ve vzorku byl minimální. Kyslík se pravděpodobně do vzorku analyzovaných plynu dostal při vzorkování do plynotěsných vzorkovnic.

Prohlášení laboratoře

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

V Praze, dne 21. 03. 2019

VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE
Ústav plynných a pevných paliv
a ochrany ovzduší
Technická 5, 166 28 Praha 6
216/2

Ing. Siarhei Skoblia, PhD