

VŠB TECHNICKÁ
UNIVERZITA
OSTRAVA

CENTRUM ENERGETICKÝCH
A ENVIRONMENTÁLNÍCH
TECHNOLOGIÍ

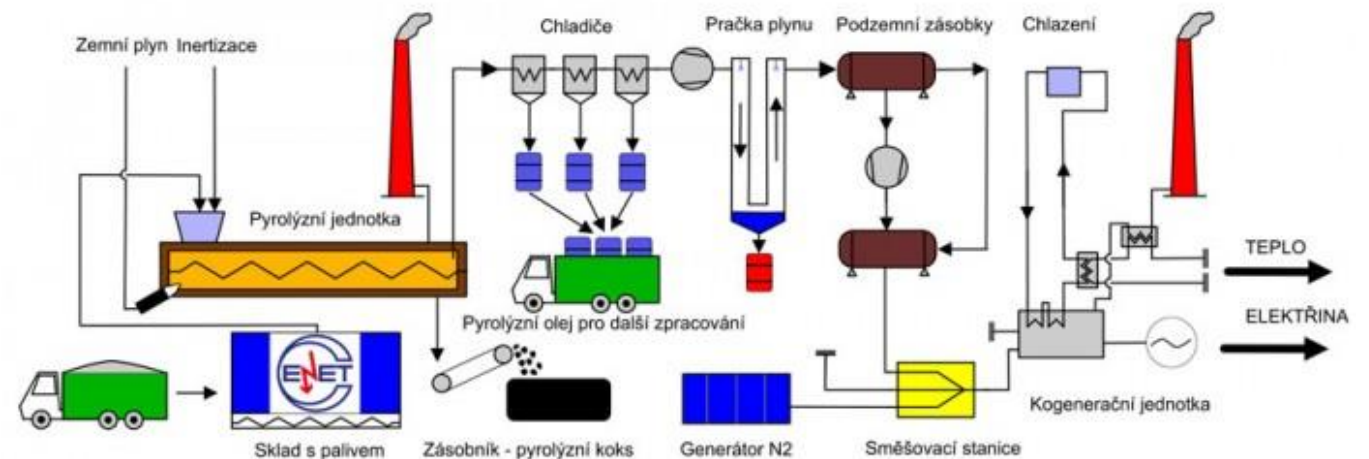
CENTRUM
ENET

Využití termochemické konverze alternativních paliv pro produkci vodíku – „Vodík z odpadu“

Ing. Ondřej Němček, Ph.D.

Pyrolýza

- Termochemická konverze organických materiálů bez přístupu okysličovadla
- Teplota rozkladu 400 – 900 °C
- Produkty pyrolýzy: plyn, kapalina a tuhý zbytek (majoritní je kapalná frakce)
- Ideální pro jeden druh paliv (vytříděný plast, pneumatiky)
- Problémy s obsahem korozivních látek v produktech rozkladu
- Nutnost čištění a úprav produktů před využitím k výrobě energie

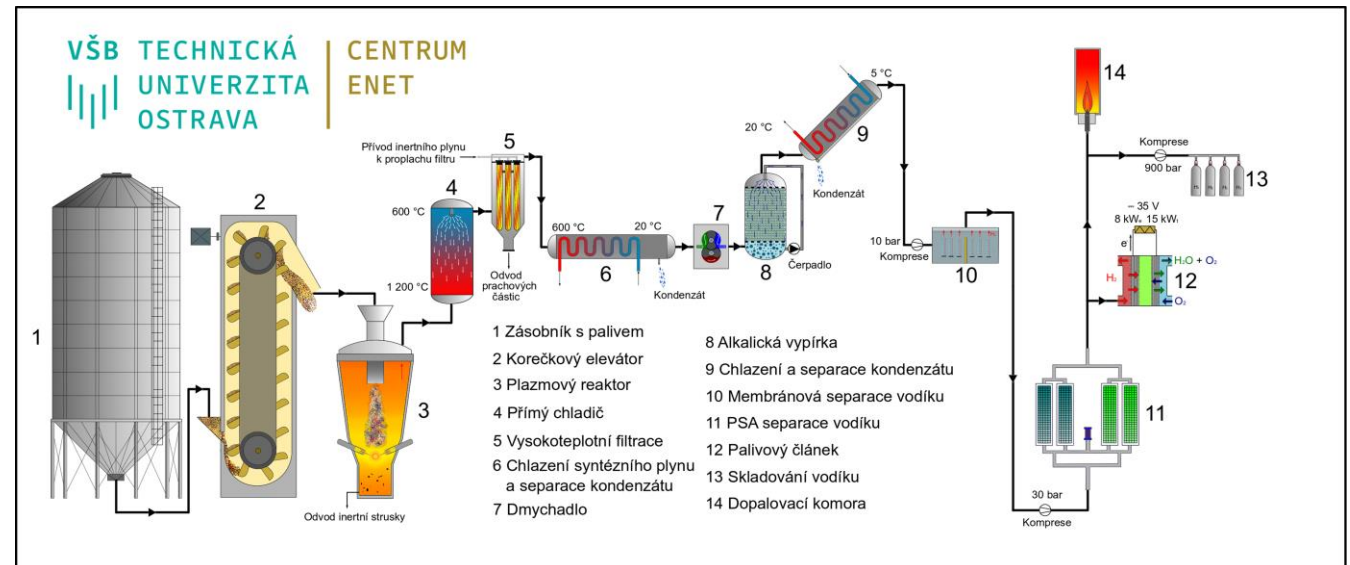


Separace vodíku z pyrolýzního plynu

- Hlavní složky pyrolýzního plynu: CH_4 , H_2 , CO_2 , CO , C_2H_4 a C_2H_6
- Metody separace vodíku ze směsi plynu:
 - ☐ Adsorpční procesy- PSA technologie
 - ☐ Permeační procesy- Membránové technologie
 - ☐ Katalytické procesy
- Separace vodíku z pyrolýzního plynu je sice možná, avšak náročná
- Obsah vodíku závisí na složení paliva a parametrech procesu (0 – 20 %)
- Plyn je před separací jednotlivých složek nutné zbavit TZL a kondenzovatelných látek
- Výhodnější je využití pyrolýzního plynu pro kogeneraci za účelem výroby elektrické a tepelné energie

Plazmové zplyňování

- Termochemická konverze organických materiálů bez přístupu okysličovadla
- Teplota rozkladu 1200 – 2000 °C
- Produktem je syntézní plyn s majoritním obsahem vodíku a oxidu uhelnatého
- Možnost separace vodíku a jeho následovné dočištění pro palivové články
- Tuhý zbytek je označován vitrifikát – sklovitá tavenina
- Vhodné pro využití alternativních paliv



Separace vodíku pomocí membrán

- Prostřednictvím membrány se přiváděný tok plynu dělí na retentát (složky, které membrána nepropustí) a na permeát (vodík).

- Typy používaných membrán:

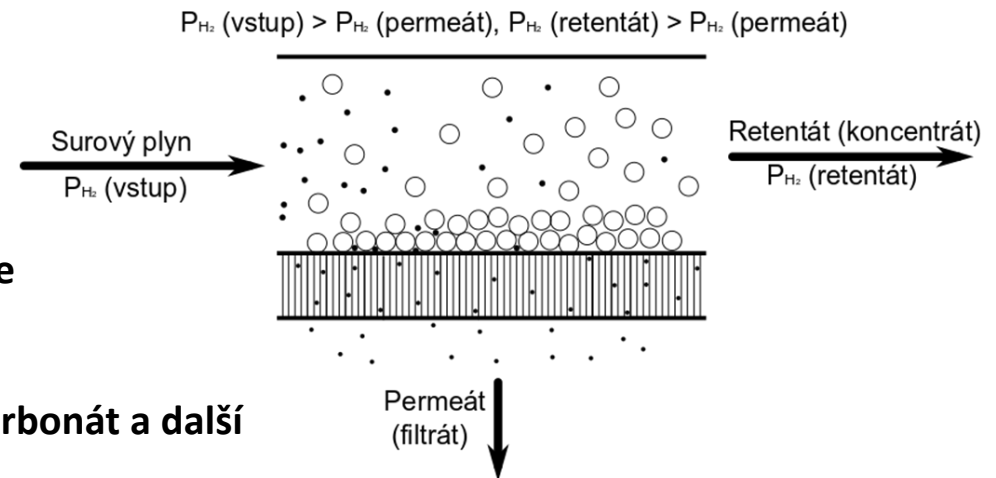
- ☐ Kovové membrány- nejčastěji na bázi paládia
- ☐ Keramické a zeolitové membrány- tenké vrstvy na keramické podložce
- ☐ Membrány na bázi uhlíku- na bázi uhlíkových molekulových sít
- ☐ Polymerní membrány- nejčastěji acetát celulózy, etylcelulóza, polykarbonát a další

- Membránové moduly jsou často řazeny paralelně

- Vodík má malou molekulu a difunduje skrz membránu, zatímco ostatní plyny membránou neprocházejí

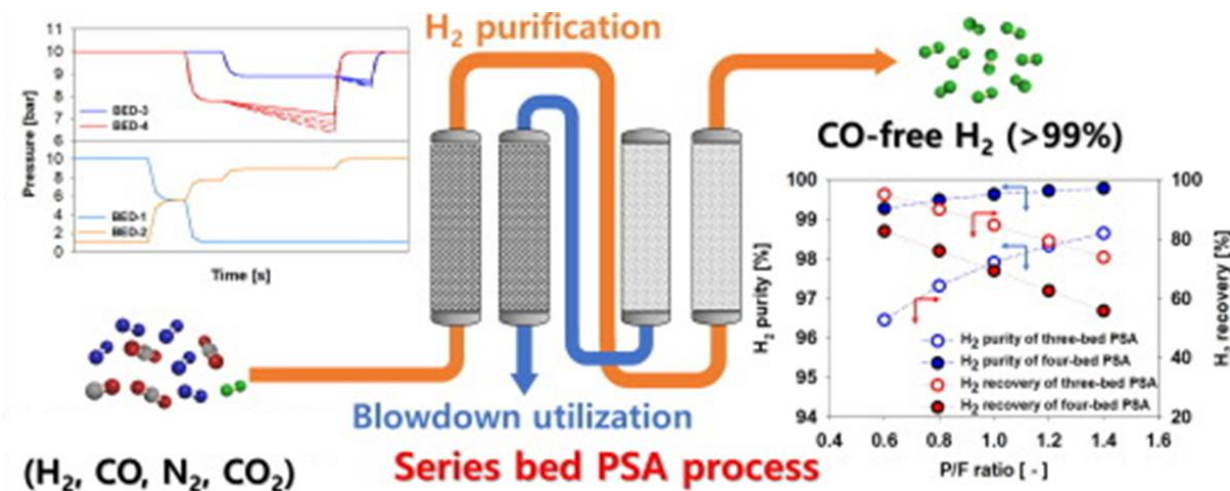
- Čistota získaného vodíku se v závislosti na složení surového plynu pohybuje v rozmezí 90 - 98 % obj.

- Nízká spotřeba energie, možnost nepřetržitého provádění separace, mírné procesní podmínky



Separace vodíku pomocí PSA (Pressure Swing Adsorption)

- Jednotka PSA Technologie má obvykle 4 - 12 adsorbérů.
- Cyklus adsorbéru (3 - 10 minut)
- Adsorpce a desorpce probíhá při teplotě 40 °C
- Automatickým přepínáním režimů v adsorbérech dosahuje kontinuální produkce vodíku čistoty až 99,99 % obj.
- Energeticky náročný proces



Dočištění vodíku pro použití v palivových článcích

- Čistota vodíku pro palivové články dle ČSN ISO 14687 – nad 99,97 %
- K separaci lze využít i vícenásobné PSA
- Popř. využít i metody kryogenní adsorpce
 - ❑ Využití kapalného dusíku (adsorpce při -200 °C a tlaku až 8 Mpa)
 - ❑ Nevýhodou jsou vysoké energetické náklady
 - ❑ Separace probíhá na základě rozdílných vlastností jednotlivých plynů
 - ❑ Výstupní čistota vodíku až 99,99 %



Realizované světové zařízení pro plazmové zplyňování odpadů

Licensor/ technologie/ lokalita	Westinghouse Plasma Corporation	Plasco Energy Group	Startech Environmental Corporation	Solena Group	InEnTec
	Westinghouse Plasma Gasification	Plasco Conversion Systém	Plasma Converter System (PCS)	Integrated Plasma Gasification Combined Cycle (IPGCC)	Plasma Enhanced Melter (PEM)
Zpracovávaný materiál	komunální a průmyslový odpad	tříditelný komunální odpad (16,5 GJ/t) + plasty	tuhé zbytky ze spalování nebezp. odpadů	deklarována použitelnost i na komun. odpady	nebezpečné a nemocniční odpady
Oxidační plyn	vzduch, event. kyslík, dusík	vzduch v minim. množství	žádný	vzduch obohacený kyslíkem	kyslík a přehřátá pára
Teplota v oblouku	1500 - 5000°C	nad 3000°C	-	4000 - 5000°C	3000 - 10000°C
Teplota při zplyňování		700 - 1200°C		1250°C	700°C
Tlak	atmosférický	atmosférický	slabý podtlak	atmosférický	atmosférický
Složení produkčního plynu před čištěním (% obj.)	15,88 % H ₂ , 40,37% CO, 3,55 % CO ₂ , 37,33 % H ₂ O	-	52% H ₂ , 26% CO, % CO ₂ , % N ₂ , < 1% CH ₄ , < 1 % C _x H _y	42,53% H ₂ , 45,29 % CO, 4,35 % CO ₂ , 0,11 % H ₂ S, 0,05 % HCl, 2,56 % C ₂ H ₆ , 5,2 % N ₂	35,6% H ₂ , 46,8 % CO, 11,8% CO ₂ , 1,5% H ₂ O, 3,3 % N ₂
Výroba energie el. energie	z dat [LB 24a, LB 24b] dopočtena hrubá výroba 1250 kWhe/t.	hrubá výr. 1250 kWhe/t, export 1000 kWhe/t		export el.energie 1000 kWhe/t [22], hrubá výr. el.en. dle [23] až 2500 kWhe/t *	není
Energetická účinnost	-	76% energie vstupní energie (W+el.) do synplynu	73 % vstupní energie (W+el.) do synplynu	Efektivita výroby el. en. pro export dle [23] 35,5 %	není
Investiční náklady	pro 265 t/d IN=65 mil. USD, projekt pro 3000 t/d IN=425 mil.USD	pro 68 kt/r IN=36 mil. USD, měrné IN do 530 USD/(t/r)	2 kt/d (500 kt/r), IN=250 mil. USD, tj. 500 USD/(t/r), 3 mil. USD/(t/h)	dle projektů: 75 mil. USD (130 kt/r), 45 mil.USD (50 kt/r), 12 mil. USD (24 kt/r)	pro projekt 290 t/d (90 kt/r) 120 mil. USD
Jiné informace	-	spotřeba el. energie plazmovými hořáky 900 kWhe/t, LHV=16,5MJ/kg ***	-	vlastní spotřeba el. energie 727 kWhe/t. ** LHV odpadu =18,8 MJ/kg,	-
		uvažován poplatek na bráně 40 CAD/t, 800 Kč/t			

Vybrané plazmové zplyňovače ve světě



Puna, Indie

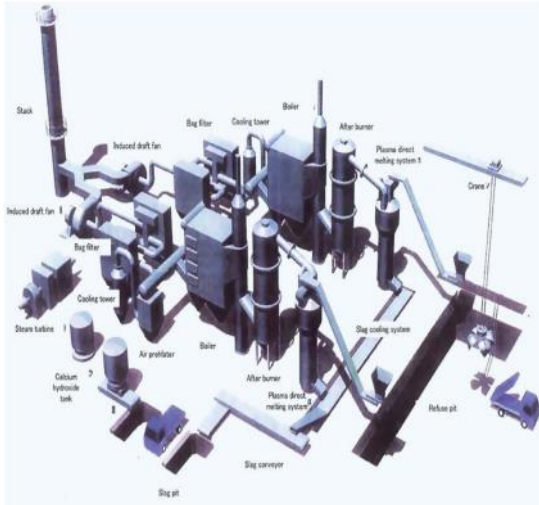
- v roce 2009 bylo uveden do provozu největší závod na světě na likvidaci nebezpečných odpadů pomocí zplyňovací technologie
- kapacita 72 tun odpadu denně
- el.energie generována turbínou, el.výkon do sítě 1,6, MW
- konstrukční řešení i plazmovou technologii dodala společnost Westinghouse



Mihama-Mikata, Japonsko

- zařízení využívající technologii společnosti Westinghouse na energetické využití odpadu plazmovým zplyňováním je v provozu od roku 2002 (první světový plazmový zplyňovací reaktor v komerčním provozu)
- zpracovává 17,2 t/den komunálního odpadu a 4,8 t/den čistírenských kalů
- produkováný syngas se spaluje a teplo se využívá k sušení kalů před jejich zplyněním

Vybrané plazmové zplyňovače ve světě



Utashinai, Japonsko

- zařízení nazvané Eco Valley vystaveno ve spolupráci mezi Westinghouse Plasma Corp. a společností Hitachi Metals
- největší plazmový reaktor na světě na zplyňování komunálního odpadu
- uveden do provozu 2003
- max. kapacita odpadu 220 t/den (případně 160 t/den směsi komunálního odpadu a zbytkového odpadu z likvidace automobilů v poměru 1:1)
- v roce 2013 uzavřeno následkem nevyužívání maximální zpracovatelské kapacity



Swindon, Velká Británie

- v roce 2016 byla uvedena do provozu plazmová technologie ke zplyňování tzv. RDF (Refuse Derived Fuel), což je upravený komunální odpad
- roční zpracovatelská kapacita pilotního zařízení je 10 000 t RDF
- vyprodukuje se 22 GWh upraveného syntézního plynu (tvořeného z 97 % metanem)

Produkce, využití a odstranění odpadu

V souvislosti s nakládáním s odpady je třeba zmínit důležitou legislativní změnu v podobě nového odpadového zákona č. 541/2020 Sb. Zákon o odpadech (platný od 23.12.2020, účinný od 01.01.2021)

- ošetřuje i otázku skládkování odpadů, a to v **§ 40**

Zákaz ukládání využitelných odpadů na skládku

(1) Provozovatel skládky nesmí od 1. ledna 2030 na skládku ukládat odpady,

a) jejichž výhřevnost v sušině je vyšší než 6,5 MJ/kg,

b) které překračují limitní hodnotu parametru biologické stability AT4 stanovenou v příloze č. 10 k tomuto zákonu*, nebo

c) které je za stávajícího stavu vědeckého a technického pokroku možné účelně recyklovat.

* **Parametr biologické stability**

Parametr	Limitní hodnota	Jednotka
spotřeba kyslíku po 4 dnech (AT4) ^{*)}	10	mg O ₂ /g sušiny

^{*)} AT4 - test respirační aktivity, testovací metoda pro hodnocení stability bioodpadu na základě měření spotřeby O₂ za 4 dny

Produkce odpadů podle krajů (v tunách)

ČR, kraj CZ, region	Celkem 2017 Total 2017	z toho: nebezpečné Hazardous	Celkem 2018 Total 2018	z toho: nebezpečné Hazardous	Celkem 2019 Total 2019	z toho: nebezpečné Hazardous
Česká republika Czech Republic	34 381 219	1 320 512	37 665 600	1 515 369	37 031 438	1 457 499
v tom:						
Hl. m. Praha	4 542 615	63 495	5 164 359	101 663	5 019 370	117 441
Středočeský kraj	4 499 744	200 246	4 942 909	239 003	5 037 106	236 337
Jihočeský kraj	1 847 011	63 488	2 121 590	74 795	1 930 498	65 168
Plzeňský kraj	2 488 783	47 237	1 905 339	55 569	2 018 571	43 135
Karlovarský kraj	791 559	23 245	936 915	59 908	681 510	41 891
Ústecký kraj	2 862 360	116 633	2 877 626	108 313	2 912 672	130 174
Liberecký kraj	958 907	85 996	1 036 311	86 553	1 148 102	85 833
Královéhradecký kraj	1 552 783	40 077	1 707 698	52 452	1 652 262	50 742
Pardubický kraj	1 444 715	63 449	1 479 843	71 397	1 631 475	68 436
Kraj Vysočina	1 520 636	60 755	1 679 841	65 475	1 518 132	59 410
Jihomoravský kraj	4 215 824	107 624	5 214 372	158 139	4 968 562	155 207
Olomoucký kraj	2 273 767	73 432	2 623 191	56 813	2 185 866	46 957
Zlínský kraj	1 334 619	63 643	1 438 216	79 541	1 540 007	73 254
Moravskoslezský kraj	4 047 896	311 192	4 537 390	305 749	4 787 306	283 515

Produkce komunálních odpadů podle krajů (v tunách)

ČR, kraj CZ, region	Celkem 2017 Total 2017	z toho: nebezpečné Hazardous	Celkem 2018 Total 2018	z toho: nebezpečné Hazardous	Celkem 2019 Total 2019	z toho: nebezpečné Hazardous
Česká republika Czech Republic	5 176 513	10 392	5 247 652	10 494	5 337 521	10 637
v tom:						
Hl. m. Praha	662 318	1 055	663 024	950	670 776	952
Středočeský kraj	714 226	1 704	721 950	1 780	746 531	1 956
Jihočeský kraj	316 784	932	332 410	909	336 749	653
Plzeňský kraj	262 260	613	268 735	607	264 292	500
Karlovarský kraj	126 742	143	127 570	123	127 968	127
Ústecký kraj	392 312	596	391 770	559	405 294	614
Liberecký kraj	204 360	332	205 065	281	206 329	294
Královéhradecký kraj	280 618	463	283 124	474	288 681	471
Pardubický kraj	248 711	443	248 073	545	257 534	596
Kraj Vysočina	260 809	495	265 412	467	271 049	681
Jihomoravský kraj	519 003	966	530 745	987	544 849	1 005
Olomoucký kraj	318 505	567	334 328	547	337 518	585
Zlínský kraj	265 120	613	258 038	856	267 923	657
Moravskoslezský kraj	604 745	1 469	617 406	1 409	612 030	1 548

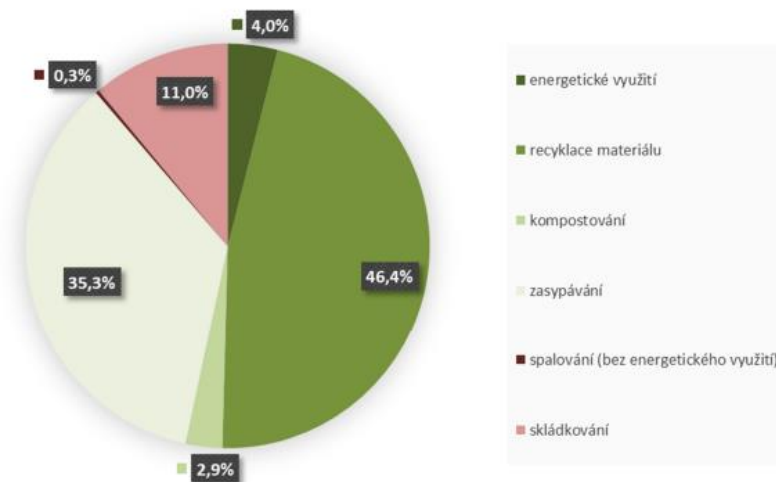
Nakládání s odpady

	v t						Tonnes
	Celkem 2017 Total 2017	z toho: nebezpečné Hazardous	Celkem 2018 Total 2018	z toho: nebezpečné Hazardous	Celkem 2019 Total 2019	z toho: nebezpečné Hazardous	
Nakládání s odpady celkem	30 119 982	568 066	33 844 895	615 894	32 513 572	671 727	Waste treated, total
v tom:							
využívání	26 805 199	249 951	30 213 858	265 173	28 836 177	282 523	Recovery
z toho:							
energetické využití	1 235 790	39 798	1 200 655	33 160	1 295 190	42 316	Energy recovery
recyklace materiálu	14 173 173	210 105	16 320 845	231 966	15 096 429	240 157	Material recycling
kompostování	887 786	-	892 998	-	954 711	-	Composting
zasypávání	10 502 387	-	11 795 559	-	11 486 362	-	Backfilling
odstraňování	3 314 783	318 115	3 631 036	350 721	3 677 395	389 204	Disposal
v tom:							
spalování (bez energetického využití)	89 994	83 698	93 557	87 273	90 268	84 024	Incineration
skládování	3 224 789	234 417	3 537 479	263 448	3 587 127	305 179	Landfilling

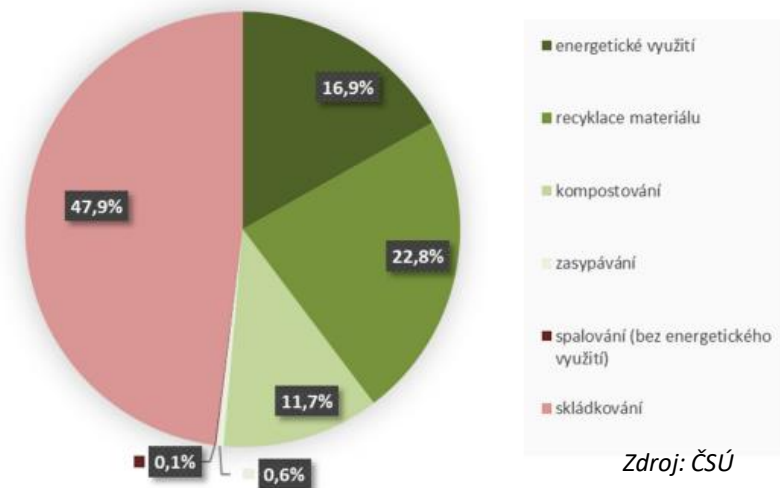
Nakládání s komunálními odpady

	v t			Tonnes
	2017	2018	2019	
Nakládání s komunálními odpady	4 949 697	5 028 564	5 146 440	Municipal waste treated
v tom:				
využívání	2 590 924	2 593 927	2 674 916	Recovery
z toho:				
energetické využití	901 174	874 657	868 229	Energy recovery
recyklace materiálu	1 134 204	1 156 496	1 175 322	Material recycling
kompostování	525 173	534 282	601 804	Composting
zasypávání	30 003	28 349	29 408	Backfilling
odstraňování	2 358 774	2 434 637	2 471 525	Disposal
v tom:				
spalování (bez energetického využití)	4 039	4 611	4 386	Incineration
skládování	2 354 734	2 430 026	2 467 138	Landfilling

Nakládání s odpady v roce 2019

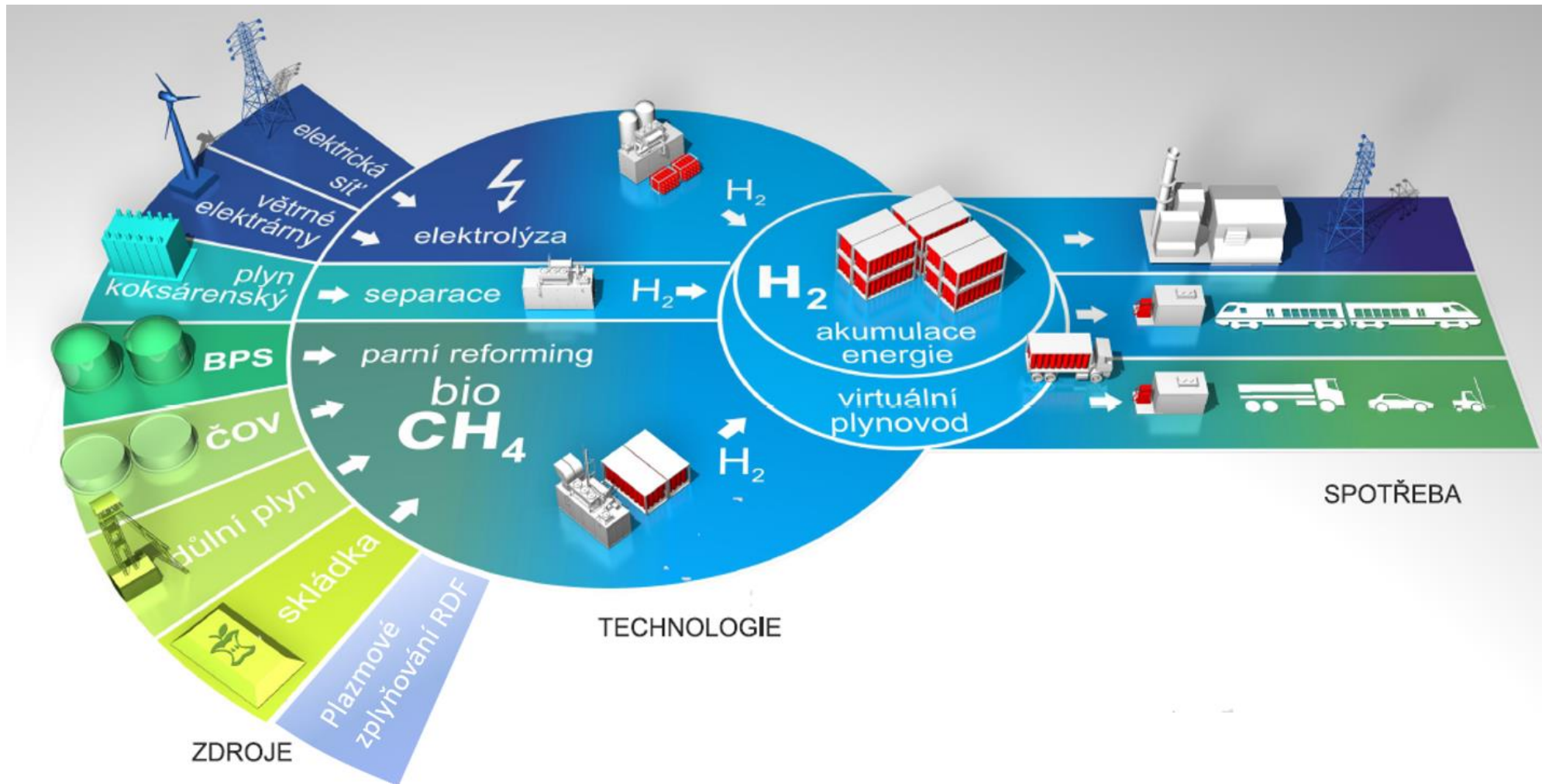


Nakládání s komunálními odpady v roce 2019



Zdroj: ČSÚ

Produkce vodíku



Produkce RDF, potažmo TAP

- v roce 2015 v ČR působilo 9 zařízení pro výrobu paliv s celkovou roční povolenou kapacitou zhruba 246 tisíc tun
- producenty jsou primárně svozové odpadářské společnosti (např. OZO Ostrava s.r.o., Marius Pedersen a.s., FCC Česká republika, s.r.o., Rumpold s.r.o., AVE CZ odpadové hospodářství s.r.o., EcoWasteEnergy s.r.o.) a firmy, které se specializují pouze na výrobu paliv
- větší část TAP je vyráběna v České republice, zbytek pochází z dovozu ze zahraničí (Německo, Rakousko), dole na fotografiích námi produkované experimentální palivo:

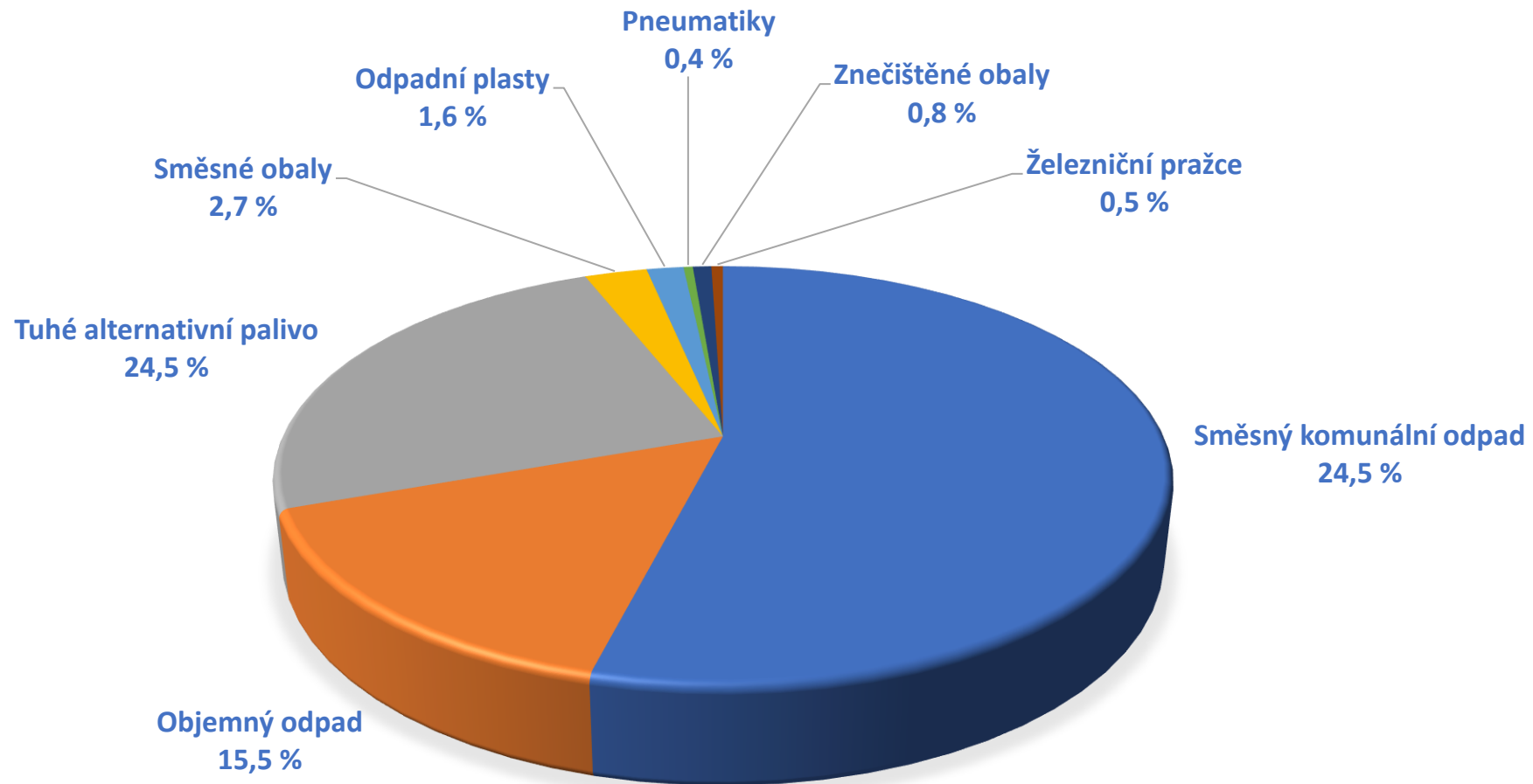


Historie energetického využití v energetice, cementárnách a vápenkách [t/r]

Rok	TAP v energetice	Alternativní paliva v cementárnách a vápenkách	TAP v cementárnách a vápenkách	Odpady v cementárnách a vápenkách
2009	1 228	245 543	146 142	0
2010	2 420	252 708	165 010	0
2011	3 189	268 552	180 307	0
2012	3 875	296 476	203 198	0
2013	1 807	274 142	176 260	0
2014	1 978	336 658	232 674	10 385
2015	6 567	372 506	261 021	10 336
2016	4 765	396 769	279 822	6 552
2017	5 462	395 187	290 983	5 213
2018	4 429	439 781	317 496	9 468

Zdroj: Ministerstvo průmyslu a obchodu, 2019

Složení alternativních paliv



Srovnání výtěžnosti vodíku z alternativních paliv

	Pyrolýza	Plazmové zplyňování
Produkce plynu	26 % hm. původního paliva	82,3 % hm. původního paliva
Koncentrace H ₂ v plynu	5 % obj.	53 % obj.
Dočištění plynu	Náročné	Nenáročné
Možnost separace H ₂	Náročná	Nenáročná
Objem vodíku ze 100 Kg	1,1 m ³	50,5 m ³



Energetická bilance procesu plazmového zplyňování

Přepočteno na 1 tunu paliva RDF vyrobeného z odpadu:

Výhřevnost paliva RDF	16,47 MJ/kg
Spotřeba energie plazmatronu	8500 kWh
Chem. energie obsažená v produkovaném H ₂	3650 kWh
Chem. energie obsažená v produkovaném CO + CH ₄	3200 kWh
Tepelná energie v produkovaném plynu	1105 kWh

Srovnání produkce vodíku dle energetických nároků

Plazmové zplyňování

Elektrolýza

Parní reforming

Vstupy

8500 kWh - El. energie

4575 kWh - Palivo RDF (1 tuna)

4380 kWh - El. energie

870 kWh - El. energie

2780 kWh - Zemní plyn

1250 kWh - Vodní pára

Výstupy

3650 kWh - Vodík

3200 kWh - CO + CH₄

1105 kWh – Tep. energie

3650 kWh - Vodík

3650 kWh - Vodík

1050 kWh - CO

648 kWh - Tep. energie

Děkuji za pozornost

Ing. Ondřej Němček, Ph.D.

ondrej.nemcek@vsb.cz

www.vsb.cz