

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO
INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL
ENGINEERING

PROBLEMATIKA SÍRY A KŘEMÍKU V BIOPLYNU

PROBLEMS WITH SULPHUR AND SILICON IN BIOGAS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

RADIM HOLUB

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

ING. ZDENĚK BEŇO

BRNO 2009

ABSTRAKT

Hlavním cílem této bakalářské práce je popis složení bioplynu (BP) a v něm obsažených nežádoucích složek, mezi něž patří především sloučeniny síry a křemíku. V úvodní kapitole je uvedena definice bioplynu, princip jeho vzniku, chemické složení a podíl nežádoucích složek. V následujících kapitolách jsou popsány jednotlivé nežádoucí složky, jejich vlastnosti a negativní vliv na části zařízení využívající bioplyn. Dále jsou uvedeny metody ke snížení kritických hodnot koncentrací těchto složek nebo jejich úplné odstranění z bioplynu. V práci jsou také uvedena praktická řešení odstraňování těchto nežádoucích složek.

KLÍČOVÁ SLOVA

Bioplyn, odsiřování, siloxan, sulfan, kogenerační jednotka

ABSTRACT

The main objective of this bachelor's thesis is a description of a composition of biogas (BG) and contained undesirable components, which include especially sulphur and silicon compounds. In an introductory chapter is given a definition of the biogas, principle of its creation, chemical composition and a share of undesirable components. In following chapters are described single undesirable components, their properties and negative impact on parts of equipment using biogas. The following are the methods to reduce the critical concentration values of these components or their complete removal from biogas. In the thesis are also given practical solutions to eliminate these undesirable components.

KEYWORDS

Biogas, desulphurization, siloxane, sulfane, cogeneration unit

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

HOLUB, R. *Problematika síry a křemíku v bioplynu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 37 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Zdeněk Beňo.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že bakalářská práce na téma Problematiky síry a křemíku v bioplynu je mým původním autorským dílem, které jsem vypracoval samostatně. Všechny zdroje, prameny a literaturu, které jsem při vypracování použil nebo z nich čerpal, v práci řádně cituji s uvedením odkazu na příslušný zdroj.

V Brně dne 20. května 2009

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu své bakalářské práce Ing. Zdeňkovi Beňovi za odborné vedení, věcné připomínky, podporu při realizaci a hlavně čas, který mi věnoval pro úspěšné vypracování této práce.

Obsah

Seznam použitých zkratk	7
1 Úvod	8
2 Principy vzniku a využití bioplynu	9
2.1 Vznik bioplynu	9
2.2 Zdroje a vlastnosti materiálů vhodných pro výrobu BP.....	12
2.3 Možnosti využití bioplynu	14
2.4 Zařízení na výrobu bioplynu	15
3 Chemické složení bioplynu	17
3.1 Majoritní složky v bioplynu	17
3.2 Minoritní složky v bioplynu	18
4 Nežádoucí složky v bioplynu	19
4.1 Síra a bioplyn	19
4.1.1 Síra S	19
4.1.2 Síra v bioplynu	20
4.1.3 Důsledky přítomnosti síry v bioplynu	21
4.2 Křemík a bioplyn.....	21
4.2.1 Křemík Si	21
4.2.2 Křemík v bioplynu	22
4.2.3 Důsledky přítomnosti křemíku v bioplynu.....	24
5 Možnosti odstranění nežádoucích složek z bioplynu	26
5.1 Odsiřování bioplynu	26
5.1.1 Absorpční metoda	26
5.1.2 Adsorpční metody	27
5.1.3 Příklad jednotky na odsiřování bioplynu – SULOFF.....	29
5.2 Odstraňování siloxanů z bioplynu.....	30
5.2.1 Adsorpce organických sloučenin křemíku	31
5.2.2 Princip čištění - Ústřední čistírna odpadních vod, Praha	31
5.2.3 Testování adsorbentů pro odstraňování siloxanů z plynu	32
6 Závěr	35
Seznam použité literatury	36

Seznam použitých zkratk

BP	bioplyn
BPS	bioplynová stanice
OZE	obnovitelné zdroje energie
ERÚ	energetický regulační úřad
ÚČOV	ústřední čistírna odpadních vod

1 Úvod

Bioplyn, dříve označovaný jako kalový plyn, je získáván metanogenním kvašením organických látek. V technické praxi je tento proces nazýván anaerobní fermentací nebo digescí. Typickými substráty pro výrobu bioplynu jsou nejčastěji chlévská mrva, prasečí kejda nebo odpadní vody z městských čistíren. Bioplyn se skládá především z metanu a oxidu uhličitého a dále je tvořen směsí minoritních látek, jako jsou vodík, dusík, sirovodík, kyslík, sulfany, siloxany a vodní páry. Energeticky využitelný bioplyn je vyráběn ve specializovaných technologických zařízeních tzv. bioplynových stanicích (BPS). Bioplyn ale vzniká i v tělesech komunálních skládek, kde bývá pro další využití jímán systémem sběrných studní a čerpacích stanic.

Vyprodukovaný bioplyn je nejčastěji spalován v kogeneračních jednotkách za současné výroby elektrické a tepelné energie. Bioplyn je předtím vhodné zbavit organokřemičitých sloučenin a sloučenin síry. Hlavním důvodem je především zabránění poškození strojních zařízení, čímž předcházíme nejen následným nákladným opravám, ale dojde také k podstatnému snížení emisí ve spalinách vypuštěných do ovzduší.

Bioplyn je ale možné využít i v automobilové dopravě. Důležitou výhodou bioplynu jsou hlavně nižší emise oproti benzínu. Pro účely motorových vozidel je však bioplyn nutno zbavit nežádoucích příměsí, aby odpovídal požadavkům na zemní plyn (obsah metanu 90-95 %). Jako palivo do dopravních prostředků je již využíván například ve Švédsku, Rakousku, Švýcarsku, Dánsku, Francii a Itálii.

Bioplyn a bioplynové zdroje představují energetické zdroje s vysoce pozitivními přínosy pro ochranu a tvorbu životního prostředí. I když zatím bioplyn není schopen vytlačit fosilní paliva z jejich dominantního postavení na trhu s energiemi, má na rozdíl od nich zcela neomezené perspektivy pro budoucí využití.

2 Principy vzniku a využití bioplynu

2.1 Vznik bioplynu

Na planetě Zemi se vyskytuje mnoho forem zdrojů plynných směsí, které se svým složením podobají bioplynu, např. kalový plyn, důlní plyn, skládkový plyn, zemní plyn. Z tohoto důvodu je nutné si terminologicky upřesnit, co vlastně pojem „bioplyn“ znamená. V současné době je s předponou bio spojováno hodně pojmů, ačkoliv s podstatou slova nemají mnoho společného.

Obecný význam slova „bioplyn“ nám napovídá, že se může jednat o plyn či směsí plynů, které vznikly blíže nespecifikovanou biologickou cestou a to zejména činností mikroorganismů, nemluvíme tedy o plynech biologicky spotřebovaných nýbrž produkovaných.

Bioplyn anaerobního původu

Vzniká principiálně stejným způsobem, ať probíhá tento proces pod povrchem země, v zaživacím traktu živočichů, zvláště přežvýkavců, ve skládkách tuhých komunálních odpadů, v lagunách nebo v řízených anaerobních reaktorech. V technické praxi se ustálil název „bioplyn“ pro plynnou směs vzniklou anaerobní fermentací vlhkých organických materiálů v umělých řízených technických zařízeních (reaktorech, fermentorech, digestorech, lagunách se zařízením na jímání bioplynu, etc.).

Z pohledu biochemického je anaerobní fermentace vlhkých organických látek vícestupňový složitý proces, který probíhá v bezkyslíkatém (anaerobním) prostředí působením mnoha druhů i kmenů mikroorganismů.

Velmi zjednodušené schéma tohoto procesu se obvykle skládá ze čtyř základních fází znázorněných níže na Obr. 1:

I. Fáze – HYDROLÝZA

Počátek je v době, kdy prostředí obsahuje vzdušný kyslík. Předpokladem pro její nastartování je mimo jiné postačující obsah vlhkosti – nad 50 % hmotnostního podílu. Hydrolytické mikroorganismy ještě striktně nevyžadují bezkyslíkaté prostředí. Enzymatický rozklad přeměňuje polymery (polysacharidy, proteiny, lipidy atd.) na jednodušší organické látky (monomery).

II. Fáze – ACIDOGENEZE

Zbytky vzdušného kyslíku se mohou ještě nalézat ve zpracovávaném materiálu. V této fázi však dojde definitivně k vytvoření anaerobního (bezkyslíkatého) prostředí. Hojné kmeny fakultativních anaerobních mikroorganismů se aktivují v obou prostředích. Vznik CO_2 , H_2 a CH_3COOH (kyselina octová) umožňuje dále metanogenním bakteriím produkci metanu. Kromě toho vznikají jednodušší organické látky (alkoholy, vyšší organické kyseliny).

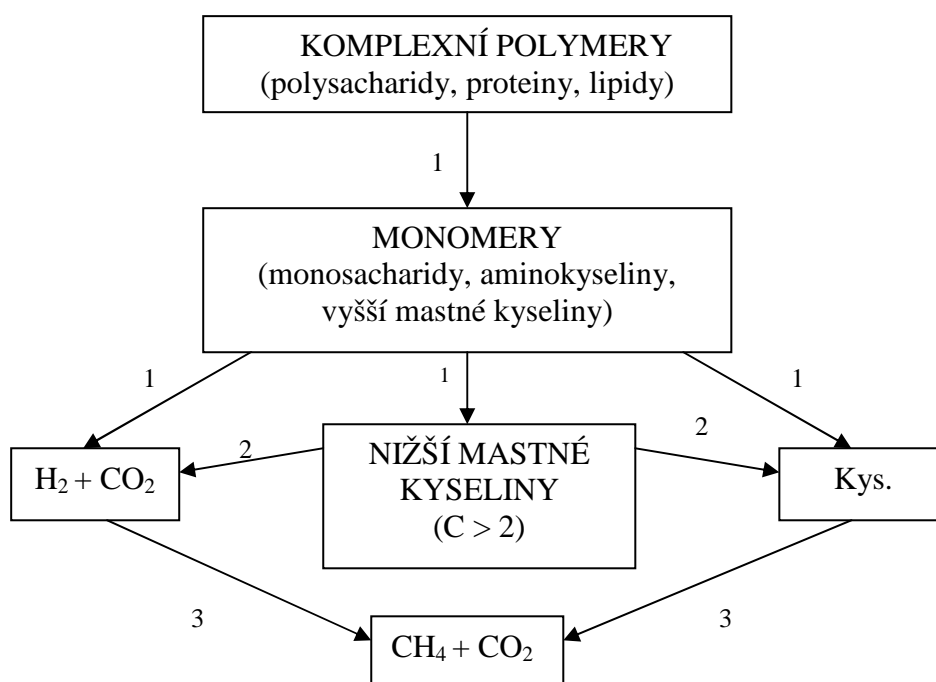
III. Fáze – ACETOGENEZE

Je občas označována jako mezifáze. Acidogenní specializované kmeny bakterií transformují vyšší organické kyseliny na kyselinu octovou, vodík (H_2) a oxid uhličitý (CO_2).

IV. Fáze – METANOGENEZE

Metanogenní acetotrofní bakterie rozkládají v první řadě kyselinu octovou, na metan (CH_4) a oxid uhličitý. Hydrogenotrofní bakterie produkují metan z vodíku a oxidu uhličitého. Určité kmeny metanogenních bakterií se chovají jako obojetné.

Pro stabilitu procesu anaerobní fermentace organických materiálů je velmi důležitá optimální rovnováha jednotlivých fází, probíhajících s odlišnou kinetickou rychlostí. Metanogenní fáze probíhá přibližně pětikrát pomaleji než zbylé tři fáze. Tomu je třeba přizpůsobit konstrukci bioplynových technologických systémů a dávkování surového materiálu, jinak hrozí přetížení fermentoru se všemi nepříznivými důsledky [5].



Obr. 1 Schéma anaerobního rozkladu za tvorby bioplynu [3]

Anaerobní rozklad organických látek je ovlivňován celou řadou faktorů, které mění životní prostředí mikroorganismů a mají zásadní vliv na průběh celého procesu. Jedná se zejména o tyto faktory [6]:

- **vlhkost prostředí** – metanové bakterie mohou pracovat a množit se pouze ve vlhkém prostředí (vlhkost minimálně 50 %).
- **anaerobní prostředí** – metanové bakterie jsou striktně anaerobní.
- **přítomnost světla** – světlo bakterie neničí, ale brzdí jejich množení.
- **teplota prostředí** – tvorba metanu probíhá v širokém rozmezí teplot (4-90 °C). Pro udržení stability procesu je rovněž nutné zajistit konstantní teplotu.
- **hodnota pH** – optimální pH pro růst metanogenních mikroorganismů je 6,5-7,5.
- **přísun živin** – metanové bakterie potřebují pro svou buněčnou stavbu rozpustné dusíkaté sloučeniny, minerální látky a stopové prvky.
- **velké kontaktní plochy** – organické látky nerozpustné ve vodě musejí být rozdrceny tak, aby vznikaly velké dotykové plochy.
- **přítomnost toxických a inhibujících látek** – za toxické nebo inhibující látky pokládáme látky, které nepříznivě ovlivňují biologický proces. Nejčastěji se setkáváme s inhibičním působením mastných kyselin a amoniaku.
- **zatížení vyhnívacího prostoru** – udává, jaké maximální množství organické sušiny na m³ a den může být dodáváno do fermentoru, aby nedošlo k jeho přetížení.
- **rovnoměrný přísun substrátu** – aby nedošlo k nadměrnému zatížení fermentoru, je třeba zajistit rovnoměrný přísun substrátu.
- **odplynování substrátu** – není-li plyn z vyhnívací nádrže odváděn, může v nádrži dojít k velkému nárůstu tlaku plynu. Odplynování substrátu lze zajistit pravidelným mícháním.

Teplota má vliv na anaerobní digesci stejně jako všechny ostatní biochemické procesy, u kterých dochází se zvyšující se teplotou ke vzrůstu rychlosti všech probíhajících procesů. Avšak změnou teploty a tím i rychlosti probíhajících pochodů dochází k narušení dynamické rovnováhy procesu. Pro zachování stabilního průběhu anaerobního rozkladu je tedy nutné

udržovat konstantní teplotu. Běžně se vyskytují tři typické teplotní oblasti, které jednotlivým bakteriálním kmenům vyhovují:

- psychofilní oblast – teploty pod 20 °C
- mezofilní oblast – teploty od 25 do 40 °C
- termofilní oblast – teploty nad 45 °C

Rozdělení mikroorganismů do teplotních skupin psychofilů, mezofilů a termofilů není úplně přesné. Různí autoři uvádějí odlišné rozpětí teplot, případně jsou vkládány meziskupiny. Majoritní podíl z provozovaných bioplynových stanic v současnosti pracuje v mezofilní teplotní oblasti.

2.2 Zdroje a vlastnosti materiálů vhodných pro výrobu BP

V této kapitole je uveden stručný přehled základních materiálů pro výrobu BP v závislosti na jeho složení a s tím související energetické výnosnosti.

Nejvíce materiálů vhodných pro výrobu bioplynu je vytvářeno v zemědělství. V první řadě jde zejména o exkrementy hospodářských zvířat, vedlejší produkci z rostlinné výroby a cíleně pěstované energetické plodiny. Velké část zbytkové biomasy je vyprodukovaná také v navazujícím potravinářském průmyslu. Značný potenciál pro budoucí energetické využití v sobě obsahují také biologicky rozložitelné komunální odpady. Vyprodukovanou biomasu lze rozdělit na dvě základní skupiny – záměrně pěstovanou a odpadní [6]:

1. Biomasa záměrně pěstovaná k tomuto účelu:

- energetické plodiny (šťovík, chrastice rákosovitá, tritikale, čirok, křídlatka, traviny apod.)
- olejniny (z nich nejvýznamnější je řepka olejná pro výrobu surových olejů a metylesterů)
- cukrová řepa, obilí, brambory, cukrová třtina

2. Biomasa odpadní:

- rostlinné zbytky ze zemědělské prvovýroby a údržby krajiny (kukuřičná a obilná sláma, řepková sláma, zbytky z lučních a pastevních areálů, zbytky po likvidaci křovin a lesních náletů, odpady ze sadů a vinic)
- odpady z živočišné výroby (exkrementy z chovů hospodářských zvířat, zbytky krmiv, odpady mléčnic, odpady z přidružených zpracovatelských kapacit)

- biologicky rozložitelné komunální odpady (odděleně sbíraný papír, kuchyňské odpady, kaly z čistíren odpadních vod, organický podíl směsných komunálních odpadů, odpadní organické zbytky z údržby zeleně, odpady z tržišť apod.)
- organické odpady z potravinářských a průmyslových výroby (odpady z provozů na zpracování a skladování rostlinné produkce, odpady z jatek, odpady z mlékáren, odpady z lihovarů a konzerváren, odpady z vinařských provozoven, odpady z dřevařských provozoven)
- lesní odpady (dřevní hmota z lesních probírek, kůra, větve, pařezy, kořeny po těžbě dřeva, palivové dřevo, manipulační odřezky, klest)

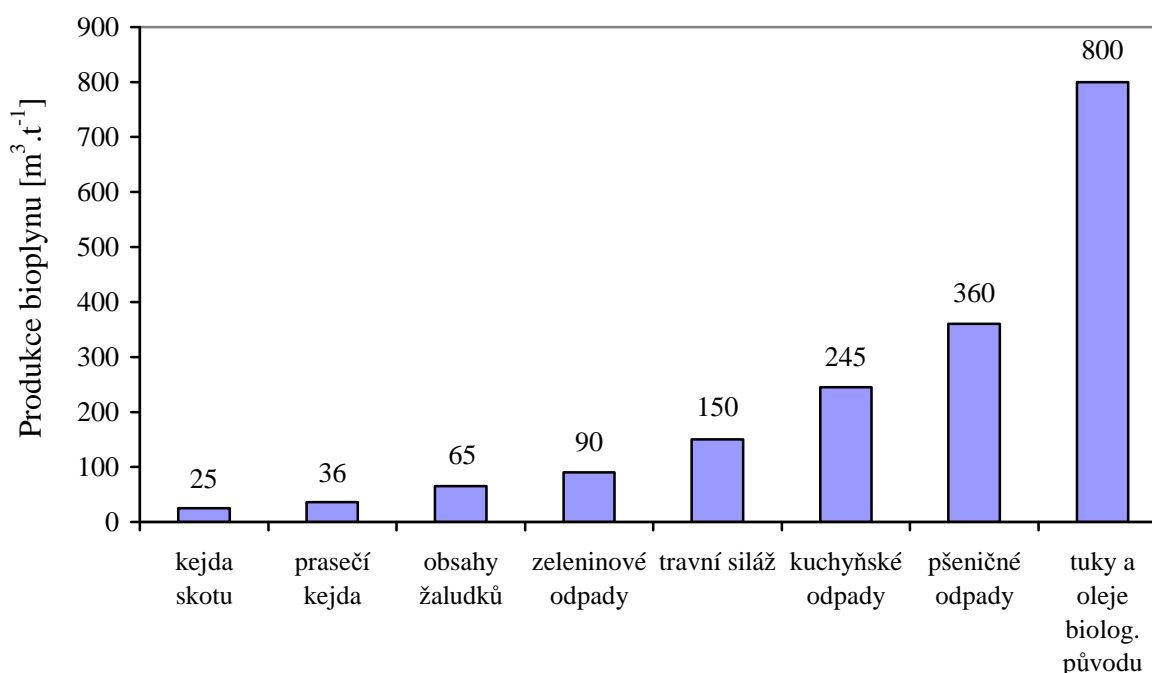
Obecně lze říci, že každý organický materiál s vysokým obsahem těkavých látek a sušinou menší než 50 % může být zužitkován pro anaerobní digesci. Pro účinné zpracování je však zapotřebí, aby vlastnosti použitých materiálů byly v určitém nejpříhodnějším rozmezí. Základní hodnoty jsou uvedeny v Tab. 1.

Organické látky [% suš.]	Sušina [%]	Poměr C:N	pH
nad 50	5 - 35	20 - 40:1	6,5 - 7,5

Tab. 1 Základní vlastnosti materiálů vhodných pro anaerobní digesci [6]

Charakteristické vlastnosti uvedené v Tab. 1 je možné ovlivnit vhodnou úpravou materiálu před vstupem do BPS, popř. složením vsázky při společné fermentaci (kofermentaci) různých druhů organických látek. Například přidáním silážní kukuřice k prasečí kejďe (s vysokým obsahem dusíkatých látek a nízkou sušinou) lze optimalizovat poměr uhlíkatých a dusíkatých látek (C:N) i obsah sušiny.

Dalšími důležitými vlastnostmi materiálů vhodných pro anaerobní digesci jsou jejich biologická odbouratelnost a výtěžnost bioplynu. Většina materiálů, které jsou na farmách k dispozici, jsou snadno biologicky rozložitelné substráty. Odbouratelnost organické hmoty těchto substrátů se pohybuje v rozmezí 60-80 %. Pro většinu těchto materiálů postačí doba zdržení ve fermentoru 25-30 dní. Po této době produkce bioplynu z těchto substrátů ustává a kumulativní produkce BP se tak přibližuje maximu. Produkce BP po uplynutí 30 dní sice stále pokračuje, ale prodloužení procesu je ekonomicky nevýhodné a na celkovou výtěžnost BP má jen nepatrný vliv [6]. Údaje o měrné produkci BP z jedné tuny materiálů vhodných pro anaerobní digesci jsou uvedeny v Obr. 2.



Obr. 2 Měrná produkce bioplynu z vybraných čerstvých materiálů [6]

2.3 Možnosti využití bioplynu

Při maximálním využití všech produktů procesu vzniku BP lze dosáhnout ekonomicky efektivního způsobu zpracování biomasy s nezanedbatelnými pozitivními dopady pro životní prostředí.

Produkty anaerobní digesce jsou bioplyn a biologicky stabilizovaný substrát. Bioplyn je vysoce hodnotný obnovitelný zdroj energie (OZE), který poskytuje celý soubor možností energetického využití. Z Tab. 2 je jasně patrné, že výhřevnost BP významně ovlivňuje výlučně obsah metanu, který závisí především na složení vsázky a technických parametrech BPS.

Charakteristika	Metan	Oxid uhličitý	Vodík	Sirovodík	Bioplyn CH ₄ 60%, CO ₂ 40%
objemový podíl [%]	55-70	27-47	1	3	100
výhřevnost [MJ.m ⁻³]	35,8	-	10,8	22,8	21,5
zápalná teplota [°C]	650-750	-	585	-	650-750
hustota [kg.m ⁻³]	0,72	1,98	0,09	1,54	1,2

Tab. 2 Chemické složení a vlastnosti bioplynu [6]

Bioplyn je možné využívat podobně jako jiná plynná paliva. Mezi nejběžnější způsoby využití bioplynu patří [6]:

- přímé spalování (topení, sušení, chlazení, ohřev užitkové vody apod.)
- výroba elektrické energie a ohřev teplotnosného média (kogenerace)
- výroba elektrické energie, ohřev teplotnosného média a výroba chladu (trigenerace)
- pohon spalovacích motorů nebo turbín pro získání mechanické energie
- využití bioplynu v palivových člancích

Místem, kde se v praxi nejvíce setkáváme s využitím bioplynu, jsou kogenerační jednotky. Tento metodický způsob dosahuje vysoké účinnosti přeměny energie z bioplynu na elektrickou a tepelnou energii (80-90 %). Zhruba lze počítat, že přibližně 30 % energie bioplynu se transformuje na elektrickou energii, 60 % na energii tepelnou a zbytek jsou tepelné ztráty. Na výrobu 1 kWh elektrické energie (kWh_e) je potřeba spálit v kogenerační jednotce cca 0,6-0,7 m³ bioplynu s obsahem kolem 60 % metanu. Na výrobu 1 kWh_e a 1,27 kWh_t tedy bude potřeba cca 5-7 kg odpadní biomasy, 5-15 kg komunálních odpadů nebo 4-7 kg tekutých komunálních odpadů [6].

Výhodou tohoto principu využití bioplynu je eventualita prodeje elektrické energie za garantovanou cenu do sítě. Zákon 180/2005 Sb. o podpoře výroby elektřiny z OZE garantuje zvýhodněnou výkupní cenu elektrické energie z OZE na 15 let, konkrétní výkupní cenu pak určuje Energetický regulační úřad (ERÚ) pro jednotlivé druhy OZE zvlášť. Výkupní cena elektrické energie z bioplynu je v současnosti 3040 Kč.MWh⁻¹ [6].

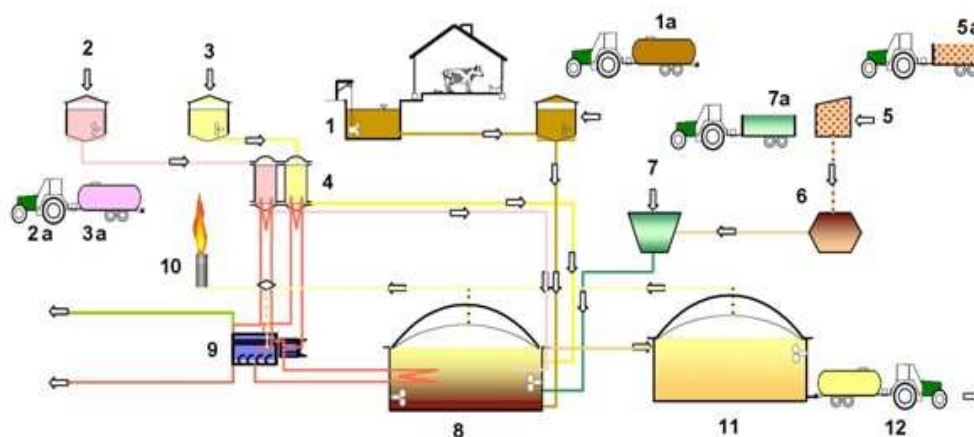
2.4 Zařízení na výrobu bioplynu

Nejčastěji užívaným názvem pro zařízení na výrobu BP je bioplynová stanice (BPS). v nynější době je známa celá řada BPS pracujících na odlišných systémech řešení. Základní technologické postupy je redukovat v zásadě na tyto základní typy podle:

- způsobu plnění (diskontinuální, semikontinuální, kontinuální)
- počtu procesů (jedno či vícestupňové)
- konzistence substrátu (tuhý materiál, tekutý materiál)

Zvolený způsob dávkování je provázán s konzistencí vstupního materiálu. Diskontinuální způsob dávkování je obvyklý pro tuhé materiály, naproti tomu semikontinuální či kontinuální dávkování je voleno pro tekuté materiály. Toto členění je však pouze orientační.

Na Obr. 3 je znázorněno běžné uspořádání bioplynové stanice zaměřené na zpracování tekutých materiálů s vyznačením jednotlivých částí včetně energetických a materiálových toků.



Obr. 3 Schéma moderní bioplynové stanice [6]

Legenda: 1-kejda ze stáje, 1a-kejda přivážená z okolních zemědělských podniků, 2-příjem jatečných odpadů, 3-příjem kuchyňských odpadů, 4-tepelná úprava rizikových substrátů (2,3)a, 5-příjmové místo zrnin, 6-mechanická úprava zrnin (mačkání, drcení, šrotování), 7-příjem a úprava zelené biomasy, 8-fermentor se střešním plynojemem, 9-kogenerační jednotka, 10-hořák zbytkového plynu, 11-zásobní jímka na digestát, 12-odvoz digestátu jako hnojivo.

V současné době můžeme nalézt celou řadu dostatečně kvalitně konstruovaných BPS a moderně realizovaných v celé řadě destinací v Evropské unii. Tato zařízení zpracovávají velmi široké rozmezí materiálů nebo výše zmíněných odpadů organického původu. Konečnými produkty po procesu zpracování jsou bioplyn, který je v současné době nejvíce využíván k výrobě elektřiny a tepla, a dále digestát, který se dá použít jako kvalitní hnojivo (obdobu kompostu).

Další informace o této problematice s více obsáhlejšími příklady se zabývá celá řada odborných publikací jako například [7], [8], [9].

3 Chemické složení bioplynu

Bioplyn je směs plynů, kde hlavními složkami je metan a oxid uhličitý. Tyto složky se v BP nalézají v různých procentních zastoupeních v závislosti na faktorech a podmínkách tvorby samotného bioplynu. Bioplyn se z velké části skládá z většinových složek a dále anorganických plynů, které tu jsou obsaženy v menších množstvích v desetinách objemových procent. Poslední část zde zaujímají stopové složky, které jsou určujícími faktory pro rozdělení bioplynu na skládkový a reaktorový.

3.1 Majoritní složky v bioplynu

Z nejužšího hlediska hodnocení se v bioplynu nachází pouze dvě většinové složky: oxid uhličitý a metan. Názorný přehled i s hodnotami je v Tab. 3. Z biologických pochodů může vzniknout také určité malé množství např.: elementárního dusíku, oxidu dusného, či jiných látek a v našem případě hlavně nežádoucího sulfanu. Obsahy sulfanů mohou nabývat vysokých značných hodnot.

Hlavní znatelné rozdíly mezi reaktorovým a skládkovým bioplynem jsou právě v obsahu majoritních složek. Z technického hlediska je patrné, že odlišné možnosti ovlivňování a stimulace řízení procesu vzniku bioplynu mají nezanedbatelnou roli na obsahu jednotlivých látek.

plyn	molekul. hmotnost	měrná hmot. [kg/m ³ (V _n)]	objem 1 kmolu za nor. pod. [kg/m ³ (V _n)/kmol]
metan CH ₄	16,0430	0,7168	22,36
oxid uhličitý O ₂	44,0100	1,9768	22,26
vzduch bez (CO ₂)	28,96	1,2928	22,40
vzdušný dusík (vč.Ar)	28,016	1,2567	22,40
dusík čistý N ₂	28,0134	1,2505	22,40
argon Ar	39,948	1,7839	22,39
kyslík O ₂	31,9988	1,42895	22,39
vodík H ₂	2,0159	0,08987	22,43
oxid dusný N ₂ O	44,0128	1,9780	22,25
sulfan H ₂ S	34,0800	1,5392	22,14
amoniak NH ₃	17,0306	0,7717	22,08
chlorovodík HCl	36,461	1,6391	22,25

Tab. 3 Hmotnost normálního krychlového metru plynu (suchý, 0 °C, 101,32 kPa) [1]

V konkrétním příkladě u skládkového bioplynu, který nevzniká ideálně plynotěsným procesem, dochází k ovlivnění barometrickým tlakem, což ovlivňuje množství zreagovaného vzduchu. Toto je důvodem „naředění“ bioplynu například o nezreagovaný kyslík, vzdušný dusík či dokonce i argon.

Množstevní zastoupení obou hlavních složek CO₂ a CH₄ je možné v jednotlivých literaturách najít v širších mezích hodnot, u metanu od 50 do 85 % obj.. Hlavním důvodem je proměnné množství zreagovaného substrátu. Obecně je většina pramenů ve shodě s tvrzením, že větší výtěžky a koncentrace CH₄ poskytují zejména lipidy a proteiny.

Je tedy zřejmé, že možnosti přesného určení obsahu metanu a oxidu uhličitého v bioplynu z množství použitého substrátu je velmi nereálné, neboť je velmi mnoho parametrů ovlivňujících proces vzniku bioplynu. Mezi nejdůležitější patří: teplota, skladba mikroorganismů a jejich chování, pH, druh reaktoru a mnohé další.

Více podrobnějších informací o důvodech určitých poměrů množství jednotlivých složek pojednává literatura [1].

3.2 Minoritní složky v bioplynu

V porovnání se složením majoritních složek v bioplynu je škála zastoupení minoritních komponentů opravdu rozmanitá. V bioplynech byly určeny a popsány chemické sloučeniny v mnoha skupinách v jednotkách stovek miligramů na metr krychlový a menších, které se dělí do několika podskupin ve stovkách a typech derivátů. Nejcharakterističtější jsou uvedeny v Tab. 4.

uhlovodíky alifatické – alkany, alkeny a alkadieny
uhlovodíky alicyklické
uhlovodíky aromatické
alkoholy a trioly
aldehydy a ketony
karbonové kyseliny
estery
ethery i sulfidy a bisulfidy
halogenderiváty chlorované, fluorované, bromované a jodované
aminy
furan a jeho deriváty

Tab. 4 Část minoritních složek v bioplynu [1]

V současné době je již na základě uskutečněných analýz zjištěno, že v bioplynech a skládkových plynech je rozpoznáno několik stovek a možná i tisíců stopových individuů.

Odhadované počty identifikovaných látek se pohybují v rozmezí 400 až 500. Dle jednotlivých propočtů výhřevnosti je nepopíratelně prokazatelné, že hlavní podíl tu hraje obsah metanu oproti výhřevnosti bioplynu od součtu všech minoritních složek, který se dá přirovnat k nepřesnosti měření resp. 1-2 %.

4 Nežádoucí složky v bioplynu

Mezi tyto látky se především řadí organokřemičité sloučeniny a siřné látky. Pro zajištění správného provozu plynových kotlů a kogeneračních jednotek na bioplyn je velmi důležité instalovat technologii na odstranění siloxanů a sulfanu z BP. Nutnost tohoto postupu závisí na množství koncentrace těchto nežádoucích složek. Adekvátní metodou čištění bioplynu je adsorpce, při níž jsou adsorbovány na povrch pevného sorbentu nežádoucí látky.

4.1 Síra a bioplyn

4.1.1 Síra S

Výskyt

V přírodě se vyskytuje jako volná a vázaná. Největší naleziště elementární síry jsou v USA, Mexiku a Polsku. Vázaná se vyskytuje ve formě sulfidů:

- CuFeS_2 – chalkopyrit
- FeS_2 – pyrit
- PbS – galenit
- ZnS – sfalerit

Nachází se také v zemním plynu (jako H_2S) a ropě.

Vlastnosti

Síra je žlutá, křehká krystalická látka. Bod varu síry je $444,5\text{ }^\circ\text{C}$ a při vyšších teplotách tvoří molekuly S_8 , S_6 a S_2 . Síra je nerozpustná ve vodě, ale dobře rozpustná v nepolárních rozpouštědlech. Po zahřátí hoří modrým plamenem za vzniku plynného SO_2 :



Síra je poměrně reaktivní prvek, s většinou kovů se po zahřátí slučuje za vzniku sulfidů. Síra je důležitý biogenní prvek, je součástí bílkovin.

Výroba

Stále větší význam pro získávání síry má její izolace ze zemního plynu. Metoda spočívá v tom, že H_2S se nejdříve ze zemního plynu izoluje a sulfan se pak při omezeném přístupu vzduchu katalyticky oxiduje na síru.

Použití:

- k výrobě kyseliny sírové (H_2SO_4) a dalších sloučenin
- jako vulkanizační přísada při výrobě kaučuku
- při výrobě farmaceutických preparátů
- k výrobě pesticidů [12]

4.1.2 Síra v bioplynu

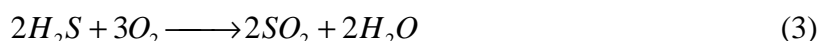
V bioplynu je síra vždy obsažena ve větší nebo menší koncentraci. V ojedinělých případech může zaujímat právě majoritní podíl, a to konkrétně v podobě sulfanu (H_2S , sirovodíku). Sulfan je navíc jedinou složkou, která může v BP narůst do významných množství. Další formy organicky vázané síry, které byly nalezeny v bioplynu, zaujímají jen minoritní obsahy.

Sulfan (sirovodík) H_2S

Je to prudce jedovatý bezbarvý plyn, zápachem připomínající zkažená vejce. Ve větších dávkách může způsobit smrtelné otravy. Vzniká při rozkladu bílkovin. Bývá rozpuštěný v minerálních vodách. Vzniká také jako vedlejší produkt při zpracování ropy a uhlí. Obvykle se připravuje reakcí sulfidů kovů s kyselinami:



Sulfan má silně redukční účinky. Na vzduchu hoří podle reakce:



Sulfan se rozpouští ve vodě na „sulfanovou vodu“. Je to slabá dvojsytná kyselina.

Koncentrační rozmezí sulfanu v bioplynu je velmi široké. Je dáno především koncentrací siřných látek v reakčním substrátu a použitou technologií fermentace. Jednotlivé obsahy jsou uvedeny v Tab. 5.

Druh substrátu	Obsah H_2S v bioplynu [mg/m^3]
dřevní biomasa, papír, celulóza, rostlinný odpad	do 100
kaly z čištění městských splaškových vod	300 - 500
živočišné odpady (skot)	500 - 800
živočišné odpady (drůbež, vepř)	4 000 - 6 000
potravinářské odpady s vysokým obsahem proteinů	

Tab. 5 Obsah sulfanu v bioplynu z různých substrátů [1]

Za hlavní zdroj síry se označují látky proteinové povahy. Kromě proteinů může být, ale i zdrojem anorganický síran. V reakčním substrátu založeném na bázi rostlinné biomasy je proteinů obvykle málo.

Obsažená síra v bioplynu je tedy úměrná tomu, kolik jí je obsaženo ve vstupním substrátu v biologicky zpracovatelné formě.

Rozdělení dle podílu sirných látek a druhu fermentace [11]:

- | | | |
|---|-------------|-------------------|
| • bioplyn s technologicky nevýznamným podílem sulfanu | do 50 | mg/m ³ |
| • bioplyn s nízkým podílem sulfanu | 50 - 250 | mg/m ³ |
| • bioplyn se středním podílem sulfanu | 250 - 1 500 | mg/m ³ |
| • bioplyn s vysokým podílem sulfanu | nad 1 500 | mg/m ³ |

4.1.3 Důsledky přítomnosti síry v bioplynu

Při využívání bioplynu v praxi k energetickým účelům patří zejména problémy spalínového traktu, které jsou patrné zvláště při vyšších koncentracích sulfanu v bioplynu. Při spalování bioplynu je sulfan přeměňován na oxid siřičitý a následně oxid sírový, který při sloučení s vodní párou vytváří kyselinu sírovou. Kyselina sírová je silná žíravina způsobující rozpouštění běžných kovů. Tato kyselina dokáže také při kontaktu narušit materiály částí kogenerační jednotky.

Spalovaný bioplyn v kogeneračních jednotkách je z tohoto důvodu vhodné před samotným spálením zbavit sirných látek, zejména sulfanu. Tyto sulfany napadají korozi zejména běžné kovové součásti spalínového traktu. Kyselina sírová také zhoršuje mazací vlastnosti motorového oleje, do kterého se rovněž dostává [10].

Typickými korozemi jsou:

- koroze olejových těsnění
- koroze kontaktů zapalovacích svíček a ložisek klikové hřídele

4.2 Křemík a bioplyn

4.2.1 Křemík Si

Výskyt

Křemík je hned po kyslíku druhým nejrozšířenějším prvkem na Zemi. Jeho obsah v zemské kůře se pohybuje okolo 26 hmot. %. V přírodě se vyskytuje ve formě sloučenin, a to především jako oxid křemičitý (SiO₂). Nachází se také v živých organismech, a proto je to také biogenní prvek. Např. přesličky obsahují křemen a křemičité kyseliny ve svých buněčných stěnách.

Vlastnosti

Je to modrošedý a krystalický polokov, který má částečně kovový lesk a jehož struktura je velmi podobná diamantu. Základem molekuly křemíku je čtyřstěn SiO_4 , který se může spojovat do řetězců, cyklů, vrstev a do 3D struktury. Vazba křemík – kyslík je velmi pevná, a proto jsou jeho kyslíkaté sloučeniny hodně stálé a tudíž hodně rozšířené.

Tvrdý a křehký křemík je za normálních podmínek velmi málo reaktivní a odolává působení vzdušného kyslíku i vody, protože se jeho povrch pokrývá velmi tenkou vrstvičkou oxidu křemičitého. Velmi dobře také odolává roztokům kyselin, ale snadno se rozpouští v horkých vodných roztocích alkalických hydroxidů. Je to velice dobrý polovodič a s ostatními prvky se slučuje až za vysokých teplot.

Použití:

- samotný Si k výrobě polovodičových součástek (diody, tranzistory)
- přidává se do různých slitin (např. ferosilicium – Si a Fe)
- ve sloučeninách (křemen) hlavně ve stavebnictví jako písek
- při výrobě skla a porcelánu [13]

4.2.2 Křemík v bioplynu

První zmínky o přítomnosti sloučenin křemíku v bioplynu se v odborné literatuře začaly objevovat zhruba mezi lety 1995 – 1997. Současná civilizace vyrábí širokou paletu produktů obsahující křemík nebo jeho sloučeniny. Nejedná se jen o anorganické materiály s obsahem SiO_2 anebo křemičitanů. Důležitou roli v našem případě zaujímají právě organokřemičité sloučeniny.

Současné poznatky z praxe při anaerobní fermentaci dokázaly, že uvolňování těkavých organokřemičitých sloučenin z anorganických materiálů obsahujících SiO_2 je nemožné a nereálné. Odlišná situace je ovšem u organokřemičitých sloučenin, které se ve značné míře používají v technice i komunální spotřební sféře. Látky nazývané komerčně silikony, resp. siloxany, se ve velkém množství používají v různých čistících, mazacích, avivážních či leštících přípravcích i v kosmetice. Hlavními nositeli organokřemičitých sloučenin vstupujících do procesu jsou právě komunální odpadní vody a tuhý komunální odpad.

Chemie a technologie organokřemičitých sloučenin a zvláště pak výroba mazadel, technických olejů, gelů i tzv. silikonových kaučuků používají ve většině případů pro tyto látky obecný technický název „silikony“.

Siloxany („silikony“)

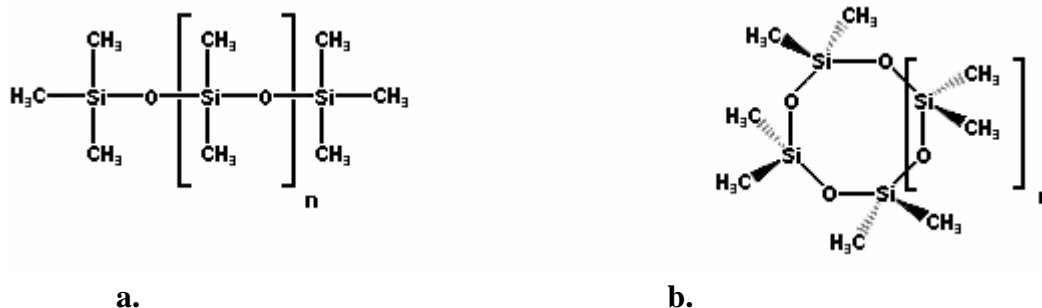
Označení silikony je částečně zavádějící, jelikož po bližším poznání a důkladnější analýze chemické struktury těchto látek se ukázalo, že vhodnější pojmenování by bylo siloxany. Konkrétně došlo k chybnému předpokladu úplné analogie s chemií uhlíkatých sloučenin v souvislosti s jejich tvorbou. Bohužel toto zjištění přišlo již příliš pozdě po uvedení těchto látek na trh a do aplikací již se jménem „silikony“.

Rozeznáváme tyto čtyři základní typy organokřemičitých sloučenin:

- silany
- siloxany
- silazany
- silathiany

Obsah křemíku v biomase ovlivňuje koncentrace siloxanů v bioplynu. Běžné obsahy siloxanů v BP produkovaném z čistírenských kalů se pohybují v jednotkách, maximálně desítkách mg/m^3 . V poslední době byla zaznamenána zvyšující se tendence koncentrace siloxanu v bioplynu např. v bioplynu na ÚČOV Praha překročení hranice 100 mg/m^3 .

Rozeznáváme dva základní druhy struktur siloxanů viz Obr. 4:



Obr. 4 Struktura siloxanů: a – lineární, b – cyklická [15]

Obecný polymer je vlastně shodný se siloxany. U siloxanů je jen vazba Si–C nahrazena další vazbou Si–O. Pro orientaci v problematice obsahů křemíku v plynech můžeme organokřemičité látky rozdělit do skupin podle jejich pravděpodobného výskytu v bioplynu viz Tab. 6.

skupina	chemické typy látek	stabilita	možnost nálezu v BP
A	silany, alkylsilany, dialkylsilany, silylether (disiloxan)	velmi nízká (pyroforické a explozivní látky)	prakticky nulová
B	trialkylsilany, tetraalkylsilany, estery křemičitých kyselin, alkoxyasilany, Si-heterocykly bezkyslíkaté	střední až vysoká	velmi malá, zatím nejsou prokázány ani zdroje, ani prekurzory, ani reakční mechanismy
C	siloxany lineární, spiroasiloxany Si–O cykly, siloxany cyklické	střední až vysoká	reálná, ale dosud výskyt neprokázán, existují prekurzory, zdroje i možné reakční mechanismy
D	siloxyny cyklické n = 3-5, siloxany lineární n = 2	vysoká	nalezeny a analyticky potvrzeny

Tab. 6 Rozdělení organokřemičitých látek podle možného výskytu v bioplynu [1]

Za poněkud problematické se pokládají ponejvíce nízkomolekulární siloxany z hlediska výskytu v bioplynu. Do této doby v bioplynech byly zatím prokázány jen cyklické siloxany se 3, 4 a 5 stavebními jednotkami –SiO–. Laboratorní příprava těchto látek není nikterak náročná, ale zatím mechanismus jejich vzniku v procesech anaerobní biometanizace není možné považovat za dobře objasněný. V literatuře se tyto látky někdy nazývají jako „těkavé“, je nutno brát na zřetel, že jde o body varu v rozmezí minimálně 140 až 200 °C.

Křemík se začal považovat za skutečný problém v bioplynech až po řešení sporů o životnost motorů, které jsou poháněny bioplynem se stopovými prvky křemíku.

4.2.3 Důsledky přítomnosti křemíku v bioplynu

Spálením siloxanů vzniká oxid křemičitý, který není toxický, tudíž se v této formě nemůže považovat ani za zdravý škodlivý. Každý den vdechujeme stejné i větší dávky mikroskopického křemičitého prachu rozptýleného i v relativně čistém ovzduší všude kolem nás. Takovéto koncentrace SiO₂, jaké mohou vzniknout spálením bioplynu, nemohou být postačujícím iniciačním faktorem ke vzniku plicního onemocnění.

Poměry těchto vzniklých extrémně malých částic SiO₂ ku nerovnostem na činných plochách motorů jsou jasným důkazem toho, že nemohou být důvodem abrazivních vlivů.

Problém spojený se spalováním bioplynu obsahující křemík je, že v některých částech motoru, například ve spalinovém prostoru dochází k usazování nánosů. Následné odlomení takového nánosu již může mít významný vliv na abrazi samotnou. Oxid křemičitý má rovněž podíl na zhoršení mazacích vlastností mazacího oleje.

Konkrétním negativním příkladem je, že se usazuje hlavně na hlavách válců a stěnách pístů. Tato skutečnost má přímou návaznost na životnost plynových motorů, které spalují bioplyn. Po uplynutí určité doby provozu může dojít až k zadření některého z válců motoru z důvodu odlomení usazeného nánosů, což může vyústit až k nežádoucím důsledkům v podobě zničení motoru [1], [14].

Nánosy, které mohou vzniknout, jsou znázorněny na Obr. 6. a Obr. 5.



Obr. 6 Usazování SiO_2 na povrchu pístu ve spalovacích prostorech motoru v podobě pevné krusty [15]



Obr. 5 Oxid křemičitý usazený na zapalovací svíče [15]

5 Možnosti odstranění nežádoucích složek z bioplynu

5.1 Odsiřování bioplynu

Odsiřování je zejména nutné při používání bioplynu jako paliva kogeneračních jednotek. Požadavek výrobců na toto palivo je, aby maximální obsah sulfanu v bioplynu byl do 1 000 až 1 500 mg/m³. S instalací technologie k odsiřování se zvyšují investiční a provozní náklady. Někteří provozovatelé díky tomu vidí jako levnější cestu častější výměnu oleje a poškozených částí kogeneračních jednotek či dokonce výměnu celého motoru kogenerační jednotky [11].

Základní metody odsiřování plynu:

- **absorpční** (vypírání různými pracími kapalinami)
- **adsorpční** (odstraňování záchytem na adsorbentech)
- **katalytické** (přeměna na jiné produkty za použití katalyzátoru) [16]

Specifika odsiřování bioplynu:

- malý objem čištěného plynu (desítky, max. stovky m³/hod.)
- koncentrace H₂S někdy kolísá v širokých rozmezích
- bioplyn je nasycen vodou
- vysoký obsah CO₂ v bioplynu
- bioplyn obvykle neobsahuje žádný kyslík
- odsiřovací zařízení se často provozuje v nepřetržitém režimu provozu
- výhodné je použít adsorpční technologie [16]

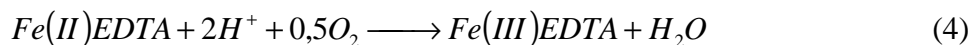
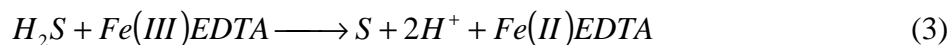
5.1.1 Absorpční metoda

Tato metoda využívá k odstranění sulfanu prací kapaliny, ve kterých se sulfan dobře rozpouští. Typickou takovou látkou je například metanol, který je využíván jako prací kapalina v procesu odsiřování plynu Rectisol, vyvinutém německou firmou Lurgi [16].

Historie a současnost odsiřování

Počátkem 60. let minulého století uvedla firma Lurgi metodu zvanou Rectisol, která je založena na vypírce H₂S kapalným podchlazeným metanolem (Tlakové plynárny Litvínov, Užín a Vřesová).

Začátkem 80. let minulého stol. zprostředkovala v TP Užín likvidace expanzivních plynů z Rectisolu metodou Sulfit, založenou na vypírce H_2S roztokem železitého komplexu EDTA.



Ve stejné době byla zavedena v Plynárně VTŽ Chomutov metoda Giamarco, která pracuje na bázi vypírky H_2S ze svítiplynu roztokem arzeničnanu sodného [16].

5.1.2 Adsorpční metody

Adsorpční metody prokázaly svoji užitečnost zejména při odstraňování sulfanu z relativně malých objemů bioplynu. Při této metodě se sulfan zachycuje na pevných adsorbentech.

Tento postup využívá speciální impregnované uhlí, které je schopno zaručit oxidaci sulfanu na elementární síru i bez přítomnosti kyslíku v čistém plynu. Speciální impregnační přísady zde hrají důležitou roli nejen pro zajištění vysoké účinnosti odsíření plynu, ale i dost vysoké adsorpční kapacity aktivního uhlí vůči sulfanu. Mezi látky, které mají silný oxidační účinek, spadají například sloučeniny šestimocného chromu nebo manganistan draselný ($KMnO_4$). Pokud jsou přítomny tyto látky, tak není zapotřebí k čištěnému plynu přidávat vzduch nebo kyslík.

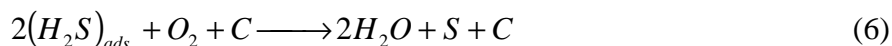
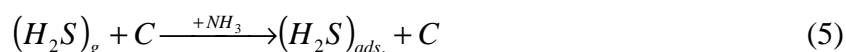
Množství přidávaného kyslíku nebo vzduchu je nutné při nepřítomnosti impregnačních přísad důsledně regulovat v závislosti na obsahu sulfanu v plynu. Při nedostatečné regulaci může dojít k předávkování a následnému vytvoření výbušné směsi. Naopak při nedostatečném obsahu kyslíku v odsiřovaném plynu dochází k poklesu účinnosti, protože na elementární síru je přeměněna jen část adsorbovaného sulfanu [17].

Adsorbenty používané v praxi:

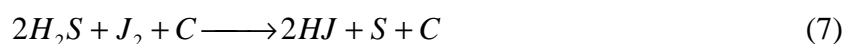
- uhlíkaté adsorbenty (aktivní uhlí bez a s impregnací)
- oxidy a hydroxidy kovů (např. $Fe_2O_3 \cdot n H_2O$, ZnO)
- adsorbenty na bázi zeolitů (jsou většinou hydrofilní, což má nevýhodu v dobré sorpci vody, čímž se výrazně snižuje sorpční kapacita H_2S) [16]

Mechanismy odstraňování H_2S :

- použitím aktivního uhlí bez impregnace:



- použitím aktivního uhlí impregnovaného jódem:



Adsorpční kapacity

- běžné aktivní uhlí dosahuje v praxi obvykle hodnot do 10 % obsahu síry, poté následuje nezbytná výměna adsorbentu za nový, protože účinnost je již nízká.
- impregnované aktivní uhlí může dosáhnout až téměř trojnásobku adsorpční kapacity než běžné aktivní uhlí

Na základě těchto adsorpčních kapacit byly vypracovány projektové podklady pro adsorpční zařízení určené k odsíření bioplynu využívající aktivní uhlí z dýchacích masek a k odsíření bioplynu vznikajícího na čistírnách odpadních vod.

Konkrétní podklady byly připraveny pro dvě adsorpční zařízení lišící se velikostí. První z nich bylo určeno pro odsiřování max. 100 m³/hod. bioplynu, druhé pak pro odsiřování max. 500 m³/hod. bioplynu. Odsiřovací adsorbér je určen pro instalaci do venkovního prostředí a má elektricky vytápěný izolovaný plášť. Topení zajišťuje teplotu adsorbentu o několik °C vyšší, než je teplota odsiřovaného plynu. Díky tomu se zamezí kondenzaci vodní páry ve vrstvě adsorbentu. Možné zahlcení adsorbentu vodou by pak vedlo ke snížení účinnosti odstraňování siřných látek z plynu [17].

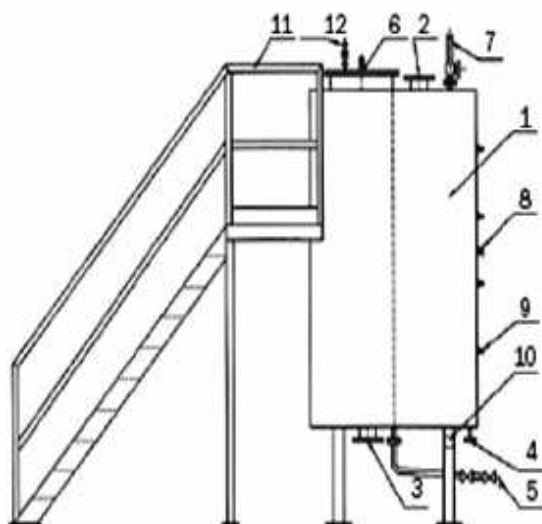
O instalaci odsiřovacího zařízení projeví zájem především čistírny odpadních vod střední velikosti, které pracují ve městech o počtu několika desítek tisíc obyvatel. Postupně byla menší varianta odsiřovacího zařízení o max. výkonu 100 m³/hod. bioplynu instalována na ČOV Znojmo, ČOV Prostějov, ČOV Kroměříž a ČOV Kralupy nad Vltavou.

Všechna odsiřovací zařízení pracují k plné spokojenosti jejich provozovatelů. Interval výměny adsorbentu po nasycení sírou je závislý na průtoku odsiřovaného bioplynu a koncentraci siřných sloučenin v plynu. Na městských čistírnách odpadních vod dosahuje několika let.

Ze zmíněných druhů zařízení na odsíření plynu je jasně patrné, že technologie využívající speciálního aktivního uhlí má větší vhodnost k využívání v praxi na čištění plynu od H₂S. Pro tuto technologii jasně hovoří i přijatelné investiční náklady současně s nízkými provozními náklady. Navíc ani speciální obsluha a údržba není spojena s provozním stavem. Výměnu aktivního uhlí nasyceného sírou je možné zajistit i servisním způsobem.

5.1.3 Příklad jednotky na odsiřování bioplynu – SULOFF

Tato technologie byla vyvinutá ve spolupráci s Vysokou školou chemicko – technologickou v Praze. Názorný schématický náčrt adsorbéru je na Obr. 7.



Legenda:

- 1 - zásobník AU (opl. nerez plech)
- 2 - přívod plynu
- 3 - odvod plynu
- 4 - přívod chlad. vody
- 5 - odvod kondenzátu
- 6 - plnicí otvor pro výměnu AU
- 7 - pojistný ventil
- 8 - manometr
- 9 - 4x snímač teploty – termočlánek
- 10 - el. ohřev
- 11 - plošina se schody
- 12 - odfuk plynu

Obr. 7 Schématický náčrt adsorbéru SULOFF [18]

Základní charakteristika:

- odstraňuje sulfan (H_2S) z bioplynu
- zabraňuje korozi spalovacích a kogeneračních zařízení
- nerezové provedení absorbentu
- speciální adsorpční materiál
- vysoká adsorpční kapacita, dlouhý interval výměn sorbentu
- automatický bezpečný provoz
- široká typová řada
- nízké provozní náklady [18]

Rozsah využití zařízení SULOFF

Tato zařízení jsou určena k odstraňování sulfanu adsorpcí speciálním materiálem – aktivním uhlím s následnou katalytickou oxidací na elementární síru, která zůstane zachycena na sorbetu. Vyloučená elementární síra pak deaktivuje adsorpční materiál. Důsledkem toho,

se pak po uplynutí určité doby musí adsorpční materiál vyměnit. Adsorbér SULOFF se také používá na čištění skládkových plynů.

Účinnost odsíření se pohybuje mezi 96-99 % dle podmínek, za kterých jednotka pracuje a koncentrace sulfanu v bioplynu.

Parametry adsorbéru SULOFF 100:

- max. průtok odsiřování plynu 100 m³/hod.
- průměr adsorbéru 1,4/1,2 m
- elektricky topený plášť adsorbéru
- izolace z čedičové vaty
- výška adsorpční vrstvy akt. uhlí cca 1,7 m
- hmotnost aktivního uhlí cca 1 100 kg
- v systému není nutné dmychadlo plynu
- měření teploty adsorpční vrstvy ve 4 úrovních
- bezpečnostní přívod vody do adsorbéru [16]

Popis technologie

Čištění probíhá v adsorbéru s pevným ložem, kterým proudí bioplyn. Válcový stojatý adsorbér je vyroben z kvalitní oceli s otvorem ve vrchní části pro plnění sorbetu. Pro přívod bioplynu je adsorbér vybaven vstupním potrubím s normalizovanou přípojevací přírubou. Adsorbér se umístí na betonový základ, nosné patky se zakotví [18].

5.2 Odstraňování siloxanů z bioplynu

Podobně jako u odsiřování bioplynu se k odstraňování siloxanů používají především metody založené na adsorpci a absorpci. Některé z těchto typů technologií jsou v současnosti i komerčně dostupné.

Druhy adsorpčních postupů:

- záchyt na aktivním uhlí s chlazením lóže na nízké teploty (cca -30 °C). Dosažení poklesu hladiny siloxanů na 1 mg/m³.
- záchyt na polymorfním grafitu (SAGTM Process) se snížením hladiny siloxanu na hodnoty okolo 0,3 mg/m³ [19]

5.2.1 Adsorpce organických sloučenin křemíku

I v tomto případě se adsorpce hodí jako vhodný způsob k odstranění organických sloučenin křemíku z bioplynu za použití vhodného adsorpčního materiálu. Jako adekvátní jsou označovány například aktivní uhlí nebo polární adsorbenty (silikagel). Aktivní uhlí má výhodu v současném odstraňování sulfanu z bioplynu, který je nežádoucí pro své korozivní účinky. Naproti tomu silikagel je látka chemicky příbuzná siloxanům, z čehož vyplývá zvýšená hodnota sorpce vodní páry (využívá se k sušení).

Historicky první zařízení k odstranění siloxanů z bioplynu bylo instalováno k závěru roku 2007 na ÚČOV Praha a v prosinci 2007 bylo uvedeno do zkušebního stavu. Důvodem instalace těchto zařízení byly vysoké hodnoty obsahů siloxanů v bioplynu, které vedly k havárii čtyř z pěti provozních motorů. Následné opravy si vyžádaly dosti značné investiční náklady. Z důvodu ušetření svých provozních nákladů se vedení čistírny rozhodlo k instalaci technologie odstraňování siloxanů z bioplynu [19]. Fotografie této adsorpční technologie je na Obr. 8.



Obr. 8 Adsorpční jednotky na ÚČOV Praha – Bubeneč [15]

5.2.2 Princip čištění - Ústřední čistírna odpadních vod, Praha

V souboru čištění je zpracováván surový bioplyn, přicházející přímo z vyhnívacích nádrží. BP vstupuje do souboru o teplotě 55 °C a je 100 % nasycen vodní parou. Čištění bioplynu je založeno na adsorpci sloučenin křemíku na aktivním uhlí, při průchodu bioplynu adsorbentem. K zajištění dostatečně spolehlivé funkce adsorpční náplně je zapotřebí snížit vlhkost bioplynu ze vstupní teploty 55 °C ochlazením na teplotu 5 až 10 °C [20].

Postup nepřímého ochlazení:

- v 1. stupni chlazení (na teplotu 25 °C) použitím vyčištěnou odpadní vodou, která je v dostatečném množství k dispozici v čistírně odpadních vod.
- ve 2. stupni chlazení (5 až 10 °C) dochlazením v trubkovém výměníku strojně chlazenou vodou.

Snížením teploty bioplynu se docílí adekvátní kondenzací vlhkosti z plynné fáze. Kondenzát je odváděn do místní kanalizace. Po ochlazení BP následuje zvýšení tlaku pomocí plynotěsných ventilátorů. Důvodem zvýšení tlaku je překonání odporů na trase bioplynu a dosažení požadovaného přetlaku na vstupu do plynových motorů energetické části čistírny vod. Ventilátory zvyšují tlak v systému z 5 000 Pa na 13 000 Pa.

Za ventilátory je dále zařazen výměník pro ohřev bioplynu na teplotu cca 25-35 °C (využívá se chladicí voda z plynových motorů), což vede ke snížení relativní vlhkosti bioplynu před adsorbéry na cca 20 %.

Adsorpce sloučenin křemíku probíhá na aktivním uhlí při průchodu bioplynu přes adsorpční vrstvu. Obsah siloxanů nepřekročí ve vyčištěném plynu hodnotu 1 mg/m³. Jsou použity adsorbéry speciální konstrukce, umožňující spolehlivé vyprazdňování náplně po vyčerpání její adsorpční kapacity.

Celkem jsou instalovány tři adsorbéry, vždy dva pracující v sériovém zapojení, třetí adsorber je odstaven a je možno vyměnit jeho náplň. Potrubní zapojení umožňuje jakékoli sériové zapojení adsorberů [20].

5.2.3 Testování adsorbentů pro odstraňování siloxanů z plynu

Problematika výskytu organických sloučenin křemíku v bioplynu je dosti závažná, proto je nutné najít nejvhodnější metody a materiály, které by napomohly jejich odstranění z bioplynu z hlediska efektivity a finanční nenáročnosti.

Laboratorní testy 3 adsorbentů za použití adsorptivu – decamethylcyclopentasiloxanu (který se v BP vyskytuje ze všech siloxanů v největších koncentracích) [15]:

- Trockenperlen H (adsorbent na bázi silikagelu)
- AP 4-60 (aktivní uhlí použité na ÚČOV Praha)
- Silcarbon SC 40 (aktivní uhlí běžně používané k odstraňování organických látek z plynu)

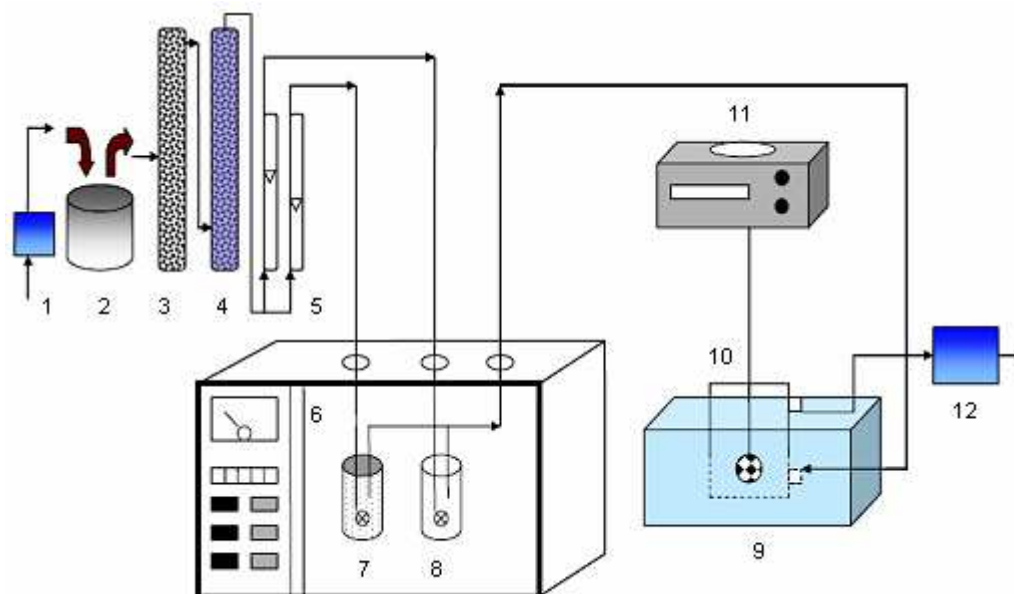
Testování vzorků adsorbentů bylo provedeno na laboratorním zařízení. Měření bylo zaměřeno na adsorpční isotermy v dosti širokém rozmezí teplot. Základní měření bylo při teplotě 20 °C. Aparatura pracuje na gravimetrickém principu, kde adsorbované množství siloxanu je sledováno kontinuálním vážením testovaného adsorbentu umístěného do proudu plynu obsahujícího určitou koncentraci siloxanu. Pro proměření adsorpční isotermy v určitém rozsahu koncentrací je zapotřebí postupně zvyšovat koncentraci siloxanu v plynu. Jako nosný plyn byl zvolen suchý vzduch zbavený CO₂, jehož složky se na testovaných adsorbentech prakticky nezachycují.

Popis činnosti aparatury

Vzduch, který je čerpán čerpadlem do aparatury, je nejprve zbaven vzdušné vlhkosti kondenzací ve vymrazovací trubici. Druhým stupněm sušení je adsorpce vodní páry na silikagelu a následuje adsorpce vodní páry a CO_2 na molekulovém sítu. Vysušený vzduch je rozdělen na dva proudy vedené přes rotametry a jehlové regulační ventily, pomocí kterých je možné nastavit různé průtoky. Jeden proud vzduchu prochází přes promývací láhev se skleněnými kuličkami a druhý proud se vede do promývací láhve naplněné adsorptivem (siloxanem), kde dochází k jeho nasycení parami siloxanu až do rovnovážné koncentrace. Za promývacími lahvemi dochází ke smíšení obou proudů. Obě promývací lahve jsou umístěny v termostatu, který umožňuje testování i při vyšších teplotách, než je laboratorní. Takto připravený vzduch je veden do nádoby, ve které je umístěn v drátěném košíčku testovaný adsorpční materiál. Košíček s adsorbentem je zavěšen na digitálních vahách [15].

Vlivem adsorpce siloxanu dojde k postupnému zvyšování hmotnosti adsorbentu až do dosažení konstantní hmotnosti, která odpovídá příslušné koncentraci látky v plynu. Z přírůstku hmotnosti adsorbentu a jeho hmotnosti na začátku pokusu je možné vypočítat adsorpční kapacitu adsorbentu pro nastavenou koncentraci siloxanu v plynu.

Tím se získá jeden bod adsorpční isotermy. Změnou průtoků vzduchu v některém z proudů je možné nastavit jinou koncentraci siloxanu ve vzduchu a následně proměřit další bod adsorpční isotermy [15]. Schéma pokusné laboratorní aparatury je znázorněno na Obr. 9.



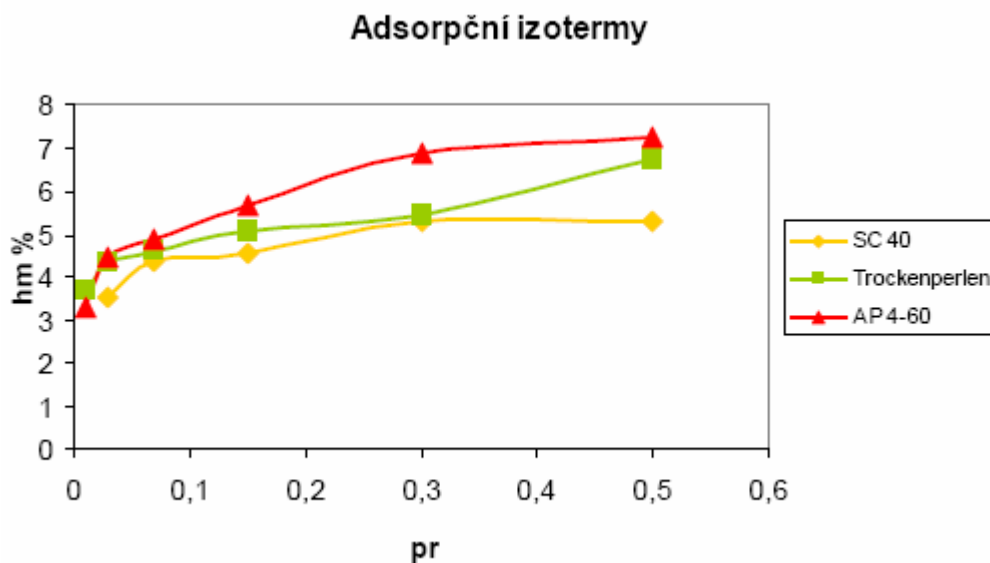
Obr. 9 Laboratorní testovací aparatura [15]

Legenda: 1-čerpadlo, 2-vymrazovací láhev, 3-silikagel, 4-molekulové síto, 5-rotametry, 6-termostat, 7-promývačka se skleněnými kuličkami, 8-promývačka se siloxany, 9-vodní lázeň, 10-košíček s adsorbentem, 11-digitální váhy, 12-čerpadlo

Výsledky měření

Průběhy všech změřených adsorpčních isoterem jsou znázorněny na Obr. 10. Výsledné hodnoty z výše uvedených vzorků za daných podmínek [15]:

- Silcarbon SC 40:
 - max. naadsorbované množství dosáhlo necelých 6 hm. %
 - nejvyšší nárůst adsorpční kapacity je při nižších hodnotách relativního tlaku
 - (nižších koncentracích) decamethylcyklopentasiloxanu
- AP 4-60:
 - max. naadsorbované množství dosáhlo více než 7 hm. %
- Trockenperlen H:
 - dosáhl poměrně nízkých adsorpčních kapacit, které stoupají více až při vyšších relativních tlacích. To může být způsobeno nižší pórovitostí silikagelu ve srovnání s pórovitostí aktivního uhlí.



Obr. 10 Adsorpční izotermy testovaných adsorbentů pro decamethylcyklopentasiloxan při 20 °C [15]

6 Závěr

Cílem této bakalářské práce byl popis nežádoucích složek v bioplynu, zejména pak jejich škodlivé účinky, možné způsoby jejich odstranění a řešení používaná v praxi. Úvodní část práce je zaměřena na definici bioplynu, využití, princip jeho vzniku, hlubší charakteristika a faktory ovlivňující samotný princip vzniku bioplynu a jeho chemické složení.

Hlavní část práce je věnována problematice nežádoucích složek v bioplynu. Podstatné negativní vlivy v bioplynu mají zejména organokřemičité sloučeniny a sirié látky. Jejich vliv je patrný zejména při vyšších koncentracích, kdy působí nemalé problémy související se spalováním v kogeneračních jednotkách. Z tohoto důvodu je nutné se problematice snižování koncentrací či odstraňování těchto látek z BP neustále věnovat.

K účelům odstraňování se nejčastěji používá chemická adsorpce H_2S do pevné látky (FeO , Fe_2O_3), nebo biologická metoda využívající siriých bakterií, které v aerobním prostředí oxidují H_2S na elementární síru a sírany v závislosti na teplotě a pH

Seznam použité literatury

- [1] STRAKA, F. a kol.: *Bioplyn*. 2. vyd. GAS s.r.o., Praha 2006. 706 s. ISBN 80-7328-090-6.
- [2] SCHULZ, H., EDER, B.: *Bioplyn v praxi*. 1. české vyd. HEL, Ostrava 2004. 168 s. ISBN 80-86167-21-6.
- [3] DOHÁNYOS, Michal: Anaerobní reaktor není černou skříňkou - teoretické základy anaerobní fermentace. *Biom.cz* [online]. [cit. 6. dubna 2009]. Dostupné z [www: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/anaerobni-reaktor-neni-cernou-skrinkou-teoreticke-zaklady-anaerobni-fermentace>](http://biom.cz/cz/odborne-clanky/anaerobni-reaktor-neni-cernou-skrinkou-teoreticke-zaklady-anaerobni-fermentace). ISSN: 1801-2655.
- [4] DOHÁNYOS, Michal; ZÁBRANSKÁ, Jana; JENÍČEK, Pavel. *Anaerobní technologie v ochraně životního prostředí*. Praha 1996: Vysoká škola chemicko technologická. Fakulta technologie a ochrany prostředí. ISBN 80-85368-90-0.
- [5] PASTOREK, Zdeněk: Bioplyn – užitečný zdroj energie nebo riskantní způsob podnikání. *Biom.cz* [online]. [cit. 4. dubna 2009]. Dostupné z [www: <http://biom.cz/cz-bioplyn/odborne-clanky/bioplyn-uzitecny-zdroj-energie-nebo-riskantni-zpusob-podnikani>](http://biom.cz/cz-bioplyn/odborne-clanky/bioplyn-uzitecny-zdroj-energie-nebo-riskantni-zpusob-podnikani). ISSN: 1801-2655.
- [6] MUŽÍK, Oldřich, KÁRA, Jaroslav: Možnosti výroby a využití bioplynu v ČR. *Biom.cz* [online]. [cit. 24. dubna 2009]. Dostupné z [www: <http://biom.cz/cz-bioplyn/odborne-clanky/moznost-vyroby-a-vyuziti-bioplynu-v-cr>](http://biom.cz/cz-bioplyn/odborne-clanky/moznost-vyroby-a-vyuziti-bioplynu-v-cr). ISSN: 1801-2655.
- [7] BAČÍK, Ondřej: Bioplynové stanice: technologie celonárodního významu. *Biom.cz* [online]. [cit. 24. dubna 2009]. Dostupné z [www: <http://biom.cz/cz-bioplyn/odborne-clanky/bioplynove-stanice-technologie-celonarodniho-vyznamu>](http://biom.cz/cz-bioplyn/odborne-clanky/bioplynove-stanice-technologie-celonarodniho-vyznamu). ISSN: 1801-2655.
- [8] DVOŘÁČEK, Tomáš: Základní problémy přípravy a provozu bioplynových stanic v České republice. *Biom.cz* [online]. [cit. 27. dubna 2009]. Dostupné z [www: <http://biom.cz/cz-bioplyn/odborne-clanky/zakladni-problemy-pripravy-a-provozu-bioplynovych-stanic-v-ceske-republice>](http://biom.cz/cz-bioplyn/odborne-clanky/zakladni-problemy-pripravy-a-provozu-bioplynovych-stanic-v-ceske-republice). ISSN: 1801-2655.
- [9] BAČÍK, Ondřej: První bioplynová stanice EnviTec Biogas v ČR byla slavnostně spuštěna. *Biom.cz* [online]. [cit. 27. dubna 2007]. Dostupné z [www: <http://biom.cz/cz-bioplyn/odborne-clanky/prvni-bioplynova-stanice-envitec-biogas-v-cr-byla-slavnostne-spustena>](http://biom.cz/cz-bioplyn/odborne-clanky/prvni-bioplynova-stanice-envitec-biogas-v-cr-byla-slavnostne-spustena). ISSN: 1801-2655.
- [10] PROCHÁZKOVÁ A., CIAHOTNÝ K.: Čištění bioplynu pro energetické využití, konference Energetika a biomasa, Praha 2008
- [11] ZÁBRANSKÁ J., JENÍČEK P.: Příčiny vzniku a možnosti odstranění sirných sloučenin z bioplynu, mezinárodní konference Bioplyn, České Budějovice, 2006
- [12] KOVALČÍKOVÁ, Tatiana. *Obecná a anorganická chemie*. 3. doplněné vydání v roce 2004. [s.l.] : Nakl. KLOUDA PAVEL, 2001. 120 s.

- [13] BRANDŠTETR, Jiří, et al. *Chemie pro posluchače Fakulty strojního inženýrství*. 1. Brno : Nakladatelství VUTIUM, 1999. 183 s.
- [14] VODRÁŽKA S., CIAHOTNÝ K., BRANDEJSOVÁ E.: Stanovení siloxanů v bioplynu a možnosti jejich odstraňování, Mezinárodní konference Bioplyn, České Budějovice, 2007
- [15] PROCHÁZKOVÁ A., CIAHOTNÝ K., VRBOVÁ V.: Odstraňování organických sloučenin z křemíku. *Aprochem 2008, Odpadové fórum 2008*
- [16] CIAHOTNÝ K.: Provozní zkušenosti s odsířením bioplynu pomocí speciálního aktivního uhlí, Mezinárodní konference Bioplyn, České Budějovice, 2006
- [17] CIAHOTNÝ K.: Od dýchacích masek k odsíření bioplynu nemusí být daleko [online]. [cit. 1. května 2009]. Dostupné z <http://www.spoluprace.org/cz/moznosti_spoluprace/vybrane_priklady_z_praxe/od_dychacich_masek_k_odsireni_bioplynu_nemusi_byt_daleko/r95>
- [18] SULOFF-jednotka na odsířování bioplynu [online]. [cit. 2. května]. Dostupné z <www.ksklimaservice.cz/?download=suloff.pdf>
- [19] PROCHÁZKOVÁ A., PROKEŠ O., CIAHOTNÝ K., TENKRÁT D., ČERMÁKOVÁ J.: Analýza a možnosti odstraňování siloxanu z biometanu, *Gas PLYN*, 2008, roč. 12, č. 8, s. 264-267.
- [20] ZVU Engineering a.s. [online]. [cit. 3. května 2009]. Dostupné z <<http://www.zvuengineering.cz/showdoc.do?docid=183>>