

Mendelova
univerzita
v Brně



MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ
ČESKÉ REPUBLIKY

MOŽNOSTI POŠKOZENÍ KOGENERAČNÍCH JEDNOTEK VLIVEM NEČISTOT V BIOPLYNU

Závěrečná zpráva

**Milan Geršl, Tomáš Vítěz,
Jana Šofrová, Jan Mareček**

Brno 2016

Název	MOŽNOSTI POŠKOZENÍ KOGENERAČNÍCH JEDNOTEK VLIVEM NEČISTOT V BIOPLYNU
Objednatel	Ministerstvo zemědělství ČR, Praha 1, Těšnov 17, PSČ 117 05 Odbor bezpečnosti potravin a zemědělsko potravinářského inženýrství IČO: 00020478
Číslo klienta	
Důvěrnost, copyright a kopírování	Tento dokument byl zpracován v rámci Smlouvy o dílo Čj.: 30060/2016-MZE-18111 o poskytnutí prostředků z funkčních úkolů MZe ČR z rozpočtu běžných výdajů pro rok 2016. Obsah nesmí být poskytován třetím stranám za jiných podmínek, než jak je uvedeno ve smlouvě.
Jednací číslo	
Zpráva číslo	
Status zprávy	Vydání 1 50 stran
Zhotovitel	Mendelova univerzita v Brně Agronomická fakulta Ústav zemědělské, potravinářské a environmentální techniky Zemědělská 1, 613 00 Brno

	Jméno	Podpis	Datum
Vypracoval Kolektiv autorů	Mgr. Milan Geršl, Ph.D.		10.11.2016
	Doc. Ing. Tomáš Vítěz, Ph.D. Ing. Jana Šofrová, Ph.D. prof. Ing. Jan Mareček, Dr.Sc. dr.h.c.		
Schválil	prof. Ing. Jan Mareček, Dr.Sc., dr.h.c.		10.11.2016

Mendelova univerzita v Brně
Ústav zemědělské, potravinářské a environmentální techniky
Zemědělská 1, 613 00 Brno

Kolektiv autorů

Mgr. Milan Geršl, Ph.D.
Doc. Ing. Tomáš Vítěz, Ph.D.
Ing. Jana Šofrová, Ph.D.
prof. Ing. Jan Mareček, Dr.Sc., dr.h.c.

Závěrečná zpráva

50 stran

Brno, listopad 2016

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TECHNOLOGIE BIOPLYNU	9
2.1	BIOPLYN A VÝROBA BIOPLYNU	9
2.2	NEČISTOTY V BIOPLYNU	11
2.3	POŽADAVKY NA KVALITU BIOPLYNU	13
3	METODIKA TESTŮ	18
3.1	CHARAKTERISTIKA LABORATOŘE.....	18
3.2	POUŽITÉ PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	18
3.3	POPIS ANALYZOVANÝCH VZORKŮ	21
3.4	POSTUP TESTŮ PRODUKCE BIOPLYNU	23
3.5	GC-MS	26
3.6	XRD	28
3.7	ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE S MIKROSONDOU	29
4	VÝSLEDKY ANALÝZ KVALITATIVNÍHO STANOVENÍ NEČISTOT V BIOPLYNU	30
5	ANALÝZY VZORKŮ Z POŠKOZENÝCH KOGENERAČNÍCH JEDNOTEK BIOPLYNOVÝCH STANIC.....	37
6	ZÁVĚR.....	48
7	LITERATURA	50

Seznam obrázků

Obr. 1: Celorepubliková referenční laboratoř bioplynových transformací, fermentory o objemu 120 dm ³ . Foto: M. Geršl.....	19
Obr. 2: Celorepubliková referenční laboratoř bioplynových transformací, detail přípravku pro odběr vzorků z fermentorů o objemu 120 dm ³ . Foto: M. Geršl	19
Obr. 3: Celorepubliková referenční laboratoř bioplynových transformací, pohled na fermentory o objemu 5 dm ³ . Foto: M. Geršl.....	20
Obr. 4: Celorepubliková referenční laboratoř bioplynových transformací, speciální fermentor o objemu 1 000 dm ³ . Foto: M. Geršl.....	20
Obr. 5: Dokumentace odběru vzorků novotvořených minerálů z válců KGJ. Foto: M. Geršl.	22
Obr. 6: Dokumentace odběru vzorků novotvořených minerálů z čerpadla. Foto: M. Geršl. ...	22
Obr. 7: Odběr vzorků čistírenského kalu v ČOV Brno Modřice. Foto: M. Geršl.	24
Obr. 8: Pohled na dva z laboratorních fermentorů o objemu 120 dm ³ a jejich řídicí a monitorovací jednotku. Foto: M. Geršl.	25
Obr. 9: Příprava testů produkce bioplynu z čistírenských kalů ve fermentorech o objemu 120 dm ³ . Foto: M. Geršl.....	25
Obr. 10: Plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem HP-6890/5973 použitý pro analýzu příměsí v bioplynu. Foto: J. Šofrová.	27
Obr. 11: Příprava laboratorního vzorku pro analýzu GC-MS. Foto: T. Vítěz.	27
Obr. 12: Difraktometr Bruker D8 Advance použitý pro analýzu minerálních fází na poškozených součástkách kogeneračních jednotek. Foto: M. Geršl.	28
Obr. 13: Elektronový mikroskop s mikrosondou FEI použitý pro analýzu minerálních fází. Foto: M. Geršl.	29
Obr. 14: Chromatogram, vzorek RE3z.....	32
Obr. 15: Chromatogram, vzorek RE3k.	32
Obr. 16: Chromatogram, vzorek RE4z.....	34
Obr. 17: Chromatogram, vzorek RE4k.	34
Obr. 18: Chromatogram, vzorek RE6z.....	36
Obr. 19: Chromatogram, vzorek RE6k.	36
Obr. 20: Difraktogram, 140080.....	37
Obr. 21: Difraktogram, 160400.....	38
Obr. 22: Difraktogram, 160401.....	39
Obr. 23 a, b, c: Záznam analýzy z elektronové mikrosondy, 160401.....	40
Obr. 24: Snímek z elektronového mikroskopu, zvětšení 3460x, vzorek 160401.....	41
Obr. 25: Difraktogram, 160402.....	42
Obr. 26: Difraktogram, 160419.....	43
Obr. 27 a, b, c: Záznam analýzy z elektronové mikrosondy, 160419.....	44
Obr. 28: Snímek z elektronového mikroskopu, zvětšení 6000x, vzorek 160419.....	45
Obr. 29: Difraktogram, 160420.....	46
Obr. 30: Difraktogram, 160421.....	47

Seznam Tabulek

Tabulka 1: Složení bioplynu.	10
Tabulka 2: Použití siloxanů a silikonů.	13
Tabulka 3: Nečistoty v bioplynu a jejich důsledky.	15
Tabulka 4: Požadavky na kvalitu bioplynu.	15
Tabulka 5: Seznam analyzovaných vzorků.	21
Tabulka 6: Výsledky základních analýz.	30
Tabulka 7: GC-MS vzorek RE3z.	31
Tabulka 8: GC-MS vzorek RE3k.	31
Tabulka 9: GC-MS vzorek RE4z.	33
Tabulka 10: GC-MS vzorek RE4k.	33
Tabulka 11: GC-MS vzorek RE6z.	35
Tabulka 12: GC-MS vzorek RE6k.	35

1 Úvod

Anaerobní fermentace je jednou z nejstarších zpracovatelských technologií používaných lidstvem. Anaerobní fermentace je základním principem vzniku bioplynu v přirozených systémech i v technologiích bioplynových stanic. V poslední době existuje v oblasti energetiky České republiky i celé Evropy zřetelný odklon od tradičních fosilních paliv. Zejména v posledních letech došlo v České republice k zásadnímu zvýšení počtu provozovaných bioplynových stanic. Důvodem jsou mimo jiné také klesající zásoby fosilních paliv i snaha o energetickou soběstačnost jednotlivých zemí. Hlavní podíl na rozvoji této technologie má zákon č. 180/2005 Sb., o podpoře výroby elektřiny z obnovitelných zdrojů energie a investiční podpora na nová zařízení, která byla součástí programu rozvoje venkova od roku 2007. Tím nastal v České republice prudký nárůst počtu budovaných bioplynových stanic. Zatímco v roce 2007 bylo na území České republiky v provozu 23 zařízení, k 31. 12. 2015 bylo registrováno 507 zařízení na výrobu bioplynu (CZBA, 2016). V evropském měřítku se potom jedná o celkem 17 240 provozovaných bioplynových stanic, ke konci roku 2015 (EBA, 2015). Členské státy Evropské unie se zavázaly k zajištění výroby energií v roce 2020 ze 20 % z obnovitelných zdrojů. Existuje předpoklad, že velká část pro naplnění cílů v oblasti obnovitelných zdrojů energie v EU-27 pro rok 2020 bude pocházet z využití bioenergie. Předpokládá se, že alespoň 25% bioenergie by mohlo být pokryto právě s využitím anaerobních technologií.

S dynamikou vývoje počtu bioplynových stanic neodmyslitelně souvisí také vyšší potřeba vstupních surovin. S požadavky na vyrovnaný výkon, vysokou účinnost a bezporuchovost bioplynových stanic pak souvisí vysoké požadavky na kvalitu vstupních surovin. Větší poptávka po vstupních surovinách často znamená větší spotřebu nehomogenních surovin z různých zdrojů, čím zřetelně stoupá pravděpodobnost obsahu různorodých příměsí ve vstupní surovině. Takovéto příměsi obsažené např. v různých druzích odpadů nemusí být vždy detailně analyzovány a následně mohou znamenat nemalý problém v provozu bioplynových fermentorů i kogeneračních jednotek.

Bylo zjištěno, že energie vyrobená v bioplynových stanicích pochází ze vstupního materiálu, jehož obvyklé složení bývá 86 % cíleně pěstované plodiny pro energetické účely, 9 % chlévská mrva, 3 % biologicky rozložitelné odpady a 2 % ostatní biologicky rozložitelné materiály. Podíl kukuřičné siláže na celkovém zastoupení energetických plodin představoval

76 % hmotnostních, zbytek představovala siláž ze zavadlé píce (senáž) a siláž žita a čiroku (Yadvikaet al., 2004; Weiland, 2006).

Na tuto situaci reagoval energetický regulační úřad zastavením provozní podpory pro nově budovaná zařízení uváděná do provozu od 1. 1. 2014 a byla hledána nová řešení, jak nastavit podporu výroby bioplynu, aby byla tato technologie využívána co nejlépe. Výsledkem jsou nové podmínky podpory bioplynových stanic uvedených do provozu od 1. 1. 2016. Ty stanovují, že minimálně 70 % vstupních materiálů musí tvořit statková hnojiva, vedlejší živočišné produkty nebo biologicky rozložitelný odpad. Projektovaný výkon zařízení je omezen na maximální hodnotu 500 kW a podporováno bude využití teplo, nikoli vyrobená elektrická energie. Lze však očekávat, že provozní omezení mohou v budoucnu potkat také stanice zpracovávající dnes výhradně produkty zemědělské prvovýroby. S očekávanou změnou skladby vstupních surovin logicky dojde také ke změně kvality bioplynu, který bude na bioplynových stanicích produkován. Toto bude mít zcela zásadní dopad na náročnost technologií pro úpravu bioplynu a životnost/spolehlivost spalovacích motorů, které jsou dnes nejčastěji využívaným způsobem využití bioplynu.

Předložená práce podává přehledný popis několika analytických metod, které mohou sloužit k odhalení příměsí v bioplynových technologiích. Součástí práce jsou výsledky získané analýzou vzorků z reálně provozovaných bioplynových stanic nebo z laboratorních bioplynových fermentorů, které dokumentují obsah nečistot v bioplynových technologiích. Bylo zjištěno, že testované laboratorní metody mohou být dobrým a ekonomicky výhodným nástrojem pro včasné odhalení nežádoucích nečistot v bioplynových fermentorech anebo vhodným prostředkem pro vyvětlení příčin havárie motoru kogenerační jednotky, pokud byla způsobena spalováním bioplynu s obsahem nežádoucích příměsí.

Autoři této práce děkují majitelům a provozovatelům bioplynových stanic v Bratčicích, Čejči, Klopíně, Račiněvsi, Suchohrdlech u Miroslavi, Šlapanicích a Třeštině za poskytnuté vzorky, ale také za relevantní informace o daných provozech a za přínosné názory. Autoři děkují za spolupráci firmě Farmtec a.s.

Autoři upozorňují, že se jedná o specifický výzkum a uvedené výsledky analýz nelze použít pro běžné hodnocení bioplynových stanic podle platné legislativy.

2 Technologie bioplynu

2.1 Bioplyn a výroba bioplynu

Bioplyn je v současnosti považován za univerzální obnovitelný zdroj energie, který může být použit pro výrobu elektrické energie a tepla, nebo může být upraven na tzv. biometan, který lze použít jako palivo pro automobily. Bioplyn může být zpracován na místě nebo může být distribuován plynovody k místům spotřeby, případně může být zkapalněn. Pro výrobu tepla a elektřiny v současnosti existuje široká škála technologií. Jedná se například o využití bioplynu v plynových kotlích, spalovacích motorech – kogeneračních jednotkách (KGJ), plynových turbínách nebo palivových článcích. Další, návazné technologie jsou obvykle používány pro úpravu bioplynu s cílem dosáhnout maximálního obsahu metanu a jeho maximální čistoty. Zde se jedná zejména o technologie vodního praní, tlakové adsorpce a membránové technologie, které jsou dnes využívány nejčastěji. Takto upravený plyn je následně plynovody distribuován k místům jeho spotřeby.

Bioplyn je produkován mikroorganismy v anaerobních podmínkách z různých biologicky rozložitelných materiálů a v různých prostředích (technologiích). Jedná se o anaerobní stabilizaci čistírenských kalů, zpracování bioodpadů, hnoje a energetických plodin ve fermentorech zemědělských bioplynových stanic a na skládkách odpadů. Složení bioplynu tedy zásadně ovlivňuje technologie, ve které je bioplyn produkován.

Bioplyn je bezbarvý, hořlavý plyn, který vzniká biochemickými procesy při anaerobní fermentaci biologicky rozložitelných materiálů (živočišného, rostlinného nebo průmyslového původu). Majoritní složky bioplynu představuje metan 50-70 % objemových a oxid uhličitý 30-50 % objemových. Bioplyn však obsahuje také další látky, jedná se zejména o sirovodík a další sloučeniny síry, siloxany, aromatické, halogenované a další těkavé organické sloučeniny a amoniak (Tabulka 1).

Tabulka 1: Složení bioplynu.

Sloučenina	Chemický vzorec	Koncentrace
Metan	CH ₄	55–70 [%obj.]
Oxid uhličitý	CO ₂	30–45 [%obj.]
Dusík	N ₂	0–5 [%obj.]
Kyslík	O ₂	<1 [%obj.]
Uhlovodíky	C _n H _{2n+2}	<1 [%obj.]
Sirovodík	H ₂ S	0–0,5 [%obj.]
Amoniak	NH ₃	0–0,05 [%obj.]
Vodní pára	H ₂ O	1–5 [%obj.]
Siloxany	C _n H _{2n+1} SiO	0–50 [mg·m ⁻³]

(Podle Reinhart, 1993, upraveno.)

Bioplyn je v bioplynových stanicích vyráběn v bioplynových reaktorech, resp. fermentorech prostřednictvím tzv. anaerobní fermentace. Anaerobní fermentace zahrnuje komplex biochemických procesů, při kterých dochází k rozkladu organického materiálu v anaerobních podmínkách. V průběhu čtyř základních fází (hydrolýzy, acidogeneze, acetogeneze a metanogeneze) vytváří mikroorganismy rozkladem organické hmoty meziprodukty, které jsou pak spotřebovávány jinými mikroorganismy.

V průběhu hydrolýzy dochází především k hydrolytickému štěpení polysacharidů, proteinů a tuků. Štěpení těchto látek je katalyzováno extracelulárními enzymy a může probíhat i za přítomnosti kyslíku. Produktem této fáze jsou především aminokyseliny, mastné kyseliny a cukry. Během fáze acidogeneze vzniká majoritně kyselina máselná, propionová, mléčná a kyselina octová. Dále vzniká etanol, oxid uhličitý a vodík. Acidogenní bakterie nejsou příliš citlivé na změny prostředí. Výkyvy pH a teplot v této fázi proto nemusí znamenat inhibici procesu. V průběhu acetogeneze jsou organické kyseliny a etanol přeměňovány na kyselinu octovou, oxid uhličitý a vodík. Koncentrace vodíku je důležitým faktorem pro průběh procesu. Syntrofní společenstva bakterií spotřebovávají kyslík, který následně opět produkují při současném ovlivnění vzniku kyseliny octové. Kyselina octová je základem pro poslední fázi metanogeneze. V procesu metanogeneze je kyselina octová přeměněna na metan, méně také na oxid uhličitý, dusík, vodík, sirovodík. Produktem anaerobní fermentace je tedy bioplyn a fermentační zbytek. Spalitelnou složkou bioplynu je především metan. Jeho koncentrace je podstatná pro energetické využití a měla by se pohybovat od 50 % objemových.

2.2 Nečistoty v bioplynu

Ačkoliv množství stopových látek v bioplynu je nízké, v porovnání s obsahem metanu a oxidu uhličitého, mohou mít tyto látky daleko závažnější dopad na životní prostředí a spolehlivost provozu bioplynové stanice. V této souvislosti se nejčastěji jedná o negativním vlivu na ozonovou vrstvu, skleníkový efekt a/nebo zhoršení kvality ovzduší v blízkosti instalovaných zařízení na využití bioplynu.

Prvky obsažené v systému bioplynové technologie v plynokapalných fluidech, resp. v kapalinách, plynech a aerosolech mohou za určitých podmínek vytvářet minerální fáze, a to amorfni nebo krystalické. Inkrustace brání průtoku fluid v plánovaném množství, způsobují poruchovost armatur a pohyblivých prvků.

Síra je přítomna ve všech biologicky rozložitelných materiálech, zejména těch, které obsahují vysoké koncentrace bílkovin. Koncentrace sirovodíku v bioplynu je tedy ovlivněna vstupní surovinou a podmínkami při kterých anaerobní fermentace probíhá. Typické koncentrace sirovodíku v bioplynu zemědělských bioplynových stanic se pohybují v rozmezí od 500 do 3 000 ppm. V případě zpracování odpadů může koncentrace sirovodíku v bioplynu dosáhnout až 30 000 ppm. V anaerobních procesech vzniká sirovodík a další sloučeniny síry několika různými cestami (Wilber and Murray). Například metantiol a dimethylsulfid jsou tvořeny degradací síru obsahujícími aminokyselinami, které jsou přítomny v materiálech, jako je chlévská mrva. V bioplynu, podle původu, mohou být přítomny sulfidy/disulfidy (sirovodík, dimethylsulfid, dimethyldisulfid, diethyldisulfid, aj.) a thioly (methylthiol, ethylmerkaptanu, aj.). Sloučeniny síry obecně způsobují korozi a to zejména v přítomnosti volné vody nebo hmoty vlhkosti, která může být přítomna v motorovém oleji nebo přímo v bioplynu.

Amoniak se vyskytuje především v bioplynu, který je produkován v termofilním teplotním režimu, nebo v bioplynu, kdy vstupní surovina obsahuje značné množství dusíku (odpady s vysokým obsahem bílkovin). Koncentrace amoniaku v bioplynu plyn není obvykle vyšší než několik desítek ppm. Faktory způsobující nárůst koncentrace amoniaku jsou. Vyšší hodnota (pH >8,3). Periodické čerpání do plynového prostoru fermentoru nebo turbulence při dávkování surovin a rychlé míchání, které způsobí uvolňování amoniaku do plynné fáze. Při tomto dochází k uvolňování amoniaku z kapalně do plynné fáze (Schnell 2003).

Mnoho těkavých organických látek bylo v bioplynu detekováno a to zejména v bioplynu vznikajícím na skládkách odpadů. Tyto látky jsou škodlivé pro životní prostředí i lidský organismus. Možnost detekovat tyto látky v bioplynu je zapříčiněna jejich vysokým tlakem par a nízkou rozpustností. Aromatické, heterocyklické sloučeniny, ketony, alifatické uhlovodíky, terpeny, alkoholy a halogenované uhlovodíky se nacházejí zejména ve skládkovém plynu (Alen et al, 1997; Spiegel et al, 1997; Eklund et al, 1998). Mnoho toxických těkavých látek je přítomno nebo emitováno při zpracování komunálního odpadu anaerobními technologiemi. Jedná se zejména o látky obsažené v čisticích prostředcích, pesticidy, farmaceutika, plasty, syntetické textilie a povlaky. Aromatické a halogenované uhlovodíky, jsou široce používány v průmyslu jako rozpouštědla, fluorované uhlovodíky byly použity jako chladicí médium u strojního chlazení, pěnicí přísady, rozpouštědla a hnací plyny (Scheutz et al, 2004). Toluén je sloučenina běžně používaná v průmyslu jako rozpouštědlo, nosič nebo ředidlo barev v gumárenském, tiskařském, kosmetickém, průmyslu a při výrobě lepidel a pryskyřic. Benzen je přirozenou součástí ropy a je široce používán v průmyslu. Zejména bioplyn ze skládek, kde jsou deponovány průmyslové odpady, bude obsahovat vysoké koncentrace těchto sloučenin. Obsah alkanů a aromatických sloučenin jakož i halogenovaných a kyslíkatých sloučenin závisí na složení a stupni rozkladu odpadů (Scheutz et al, 2004).

Organické sloučeniny křemíku (siloxany), jež byly detekovány v bioplynu ze skládek odpadů, jsou organické, lineární nebo cyklické sloučeniny křemíku (Si). Siloxany se používají v mnoha průmyslových odvětvích a jako přísady do spotřebního zboží, jako jsou prostředky denní hygieny, kosmetika, přísady do paliv, auto vosky, detergenty a proti pěnicí přípravky (Tabulka 2). Použití siloxanů neustále roste, například v roce 2001 bylo na trhu více než 14 000 různých výrobků s obsahem siloxanu (Trimborn et al., 2003).

Tabulka 2: Použití siloxanů a silikonů.

Sektor	Výrobky
Zdravotnictví	implantáty, tracheostomické trubice, potahované injekční jehly a zátky lahví
Gumárenský průmysl	Pleny, ochranné krémy, rukavice
Jiné odvětví	Lepidla a barvy, změkčovače, papírenské výrobky, kosmetika, retardéry hoření

Ze stovek různých siloxanů, nejčastěji vyskytující se v bioplynu jsou, Hexamethyldisiloxane, Octamethyltrisiloxane, Hexamethyltetrasiloxane, Dodecamethylpentasiloxane, Hexamethylcyclotrisiloxane, Octamethylcyclotetrasiloxane, Decamethylcyclopentasiloxane, Dodecamethylcyclohexasiloxane.

2.3 Požadavky na kvalitu bioplynu

U plynových kotlů a spalovacích motorů využívajících bioplyn jako palivo, jsou požadavky na kvalitu hodnoceny převážně z pohledu obsahu stopových látek v bioplynu. Různí výrobci mají různé požadavky na kvalitu bioplynu. Obecně lze konstatovat, že je zapotřebí skloubit ekonomickou otázku s otázkou ochrany životního prostředí. Zcela zásadní otázkou při použití bioplynu jako paliva je složení zplodin po spalování bioplynu. V této úrovni je třeba orientovat se zejména na koncentrace:

- oxidů dusíku NO_x,
- oxidu uhelnatého CO,
- aromatických uhlovodíků,
- fluorovodíků a chlorovodíku,
- oxidů síry.

Zároveň je třeba najít vhodné podmínky pro spalování bioplynu tak, aby byly minimalizovány negativní dopady obsahu stopových látek na životnost částí spalovacích motorů a spalinových cest.

Mnohým z problémů lze předejít důsledným dodržováním dnes známým postupům. Jedná se zejména o správné provozování spalovacích motorů, chlazení bioplynu na vstupu do motoru, chlazení spalin na výstupu z motoru, důsledné odvodňování bioplynu, filtrace pevných částic z bioplynu apod. Nicméně najít kompromis mezi účinností motoru, nízkými emisemi a co nejnižším obsahem stopových látek v bioplynu, který vstupuje do spalovacího motoru je složitý úkol. Vztah mezi stopovými látkami v bioplynu a jejich důsledky uvádí tabulka 3. Obecné požadavky na kvalitu bioplynu při jeho využití v různých, dnes obvyklých technologiích jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 3: Nečistoty v bioplynu a jejich důsledky.

Látka	Možný dopad
Voda	Koroze kompresorů, plynojemů a motorů, díky reakcím s H_2S , NH_3 , a CO_2 za vzniku kyselin.
Prach	Zanášení kompresorů, potrubí a plynojemů.
Sirovodík (H_2S)	Koroze kompresorů, plynojemů a motorů SO_2 a SO_3 vznikající při spalování jsou více toxické než H_2S , v přítomnosti vody způsobují korozi.
Oxid uhličitý (CO_2)	Snižování výhřevnosti bioplynu
Siloxany	Při spalování vzniká SiO_2 a mikrokrytalický křemík (Si). Usazeniny na zapalovacích svíčkách, vložkách válců, hlavách motorů, ventilech, sedlech ventilů a mezichladičích.
Uhlovodíky	Produkty spalování způsobují korozi.
Amoniak (NH_3)	Ve vodném prostředí způsobuje korozi.

Tabulka 4: Požadavky na kvalitu bioplynu.

Parametr	spalovací motor	turbína	mikroturbína	palivový článek	Stirlingův motor
Vstupní tlak [MPa]	0,02–0,14	1,4–2,4	0,35–0,5		0,014
Sirovodík [ppm]	545–1742	<10 000	25–70 000	<1	280
Křemík [ppm]	9–44	0,087	< 0,01	<0,01	0,42
Halogeny [ppm]	60–491	1500	200	<5	232 (jako HCl)

Sirovodík obsažený v bioplynu způsobuje při spalování chemickou korozi a následné snížení životnosti zařízení. Obvyklá koncentrace sirovodíku v bioplynu se pohybuje od 0–6000 ppm a více, v závislosti na původu bioplynu, resp. Složení vstupních surovin. Při koncentracích sirovodíku 500 ppm a více je nutné sirovodík z bioplynu některou z běžně používaných metod

odstranit. Výrobci motorů doporučují dlouhodobě udržovat koncentraci sirovodíku v bioplynu <100 ppm. Sirné sloučeniny v bioplynu způsobují snižování hodnoty pH motorových olejů.

Halogenované sloučeniny obsahujících chlor, brom a fluor (vyskytujících se jako tetrachlormethan, chlorbenzen, chloroform a trifluormetan) vytvářejí při spalování bioplynu kyselé spaliny obsahující HCl a HF, a to za předpokladu přítomnosti hmoty vody (vlhkosti). Tyto sloučeniny způsobují chemickou korozi potrubí a částí motorů. Spalováním halogenovaných sloučenin v přítomnosti uhlovodíků může způsobit vznik sloučenin, jako jsou PCDD a PCDF, zejména pokud jsou spaliny ochlazeny pod 400 °C. Navíc přítomnost těchto sloučenin v bioplynu způsobuje snižování hodnoty pH motorových olejů. Při spalování bioplynu s obsahem amoniaku vzniká oxid dusný (N₂O), který může následně v atmosféře vytvářet další oxidy dusíku.

Prach může vstupovat do motoru buď společně s bioplynem, nebo jako součást nasávaného vzduchu. Je zcela nezbytné eliminovat množství prachových částic vstupujících do motoru. Dnes jsou běžně dostupné různé druhy filtračních zařízení, kterými jsou potrubí bioplynu nebo vzduchu osazovány. Zvláštní pozornost by měla být věnována lokalitě, ve které je technologie instalována. V případě blízkosti průmyslu se zvýšenou prašností (např. cementáren) je nutno přijmout odpovídající opatření pro filtraci nasávaného vzduchu. Prachové částice mohou ve spalovacím prostoru způsobovat abrazivní opotřebení.

Siloxany jsou částečně těkavé sloučeniny. V plynné fázi nejsou reaktivní ani nezpůsobují korozi. Siloxany tvoří povlak na všech površích motorů, které jsou v kontaktu s olejem, tím může dojít ke změně vlastností povrchu, např. vložek válců. Při spalování bioplynu obsahujícího organické sloučeniny křemíku (siloxany) dochází k oxidaci těchto sloučenin na oxidy křemíku (SiO₂ a SiO₃), dále může vznikat mikrokrystallický křemík. Usazeniny, které vznikají, mohou mimo oxidů křemíku obsahovat také vápník, měď, sodík, síru a zinek. Usazeniny, které vzniknou při spalování bioplynu s obsahem siloxanů jsou špinavě bílé až světle hnědé barvy a mají různou strukturu, některé velmi hladký povrch, zatímco jiné jsou hrubé a zrnité. Tyto usazeniny mohou v konečném důsledku vytvořit vrstvu tloušťky několika milimetrů a je obtížné je odstranit chemickými nebo mechanickými prostředky. Sklon k tvorbě usazenin závisí zejména na konstrukci motoru a provozních parametrech motoru.

Usazeniny způsobují opotřebení pohyblivých součástí motorů (Wellingerand a Linberg, 2000). Vrstva oxidu křemičitého působí také jako tepelný izolátor, čímž také negativně ovlivňuje funkci zapalovacích svíček. Nejčastěji byly defekty spojované s usazeninami oxidů křemíku zaznamenány na zapalovacích svíčkách, ve vložkách válců, hlavách válců, ventilech, mezichladičích a spalinových cestách. Vzhledem k velmi problematickému odstraňování usazenin z motorů a vysokým nákladům na generální opravy motorů, zavedlo mnoho výrobců nízké limity pro obsah siloxanů v bioplynu. Těmito limity potom podmiňují ustanovení o záruce.

3 Metodika testů

3.1 Charakteristika laboratoře

Testy produkce bioplynu a jeho složení byly provedeny v **laboratoři BAT** a v **Celorepublikové referenční laboratoři bioplynových transformací** Ústavu zemědělské, potravinářské a environmentální techniky Mendelovy univerzity v Brně.

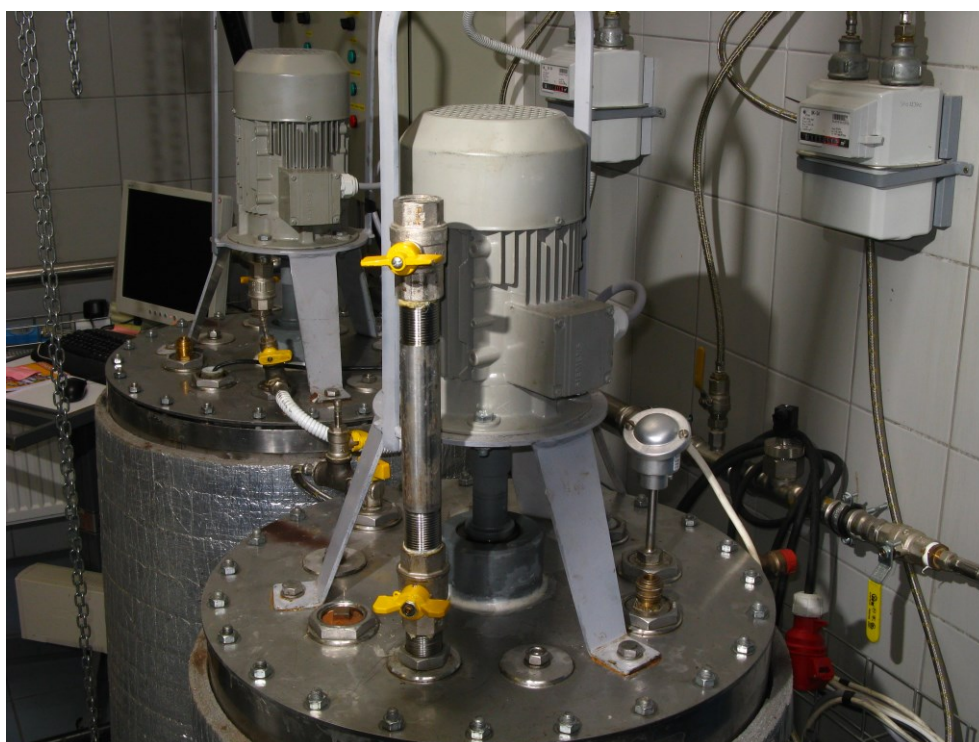
Laboratoř byla vybudována s cílem provádět nezávislá měření a analýzy zaměřené na problematiku zpracování biologicky rozložitelných materiálů především anaerobním způsobem, kde je hlavním cílem produkce bioplynu. K tomuto účelu byly pro laboratoř vyrobeny unikátní bioreaktory – fermentory, které umožňují pomocí automatických řídicích prvků simulovat provozní podmínky bioplynových stanic. V laboratoři je k dispozici 8 velkoobjemových fermentorů (objem 120 dm³), 56 fermentorů v maloobjemovém provedení (objemy 1–5 dm³) a pro speciální testy 2 fermentory o objemu 1 000 dm³.

3.2 Použité přístrojové vybavení

- Bioreaktory (fermentory) umožňující testování substrátů pro výrobu bioplynu vybavené automatizovaným řízením míchání a vyhřívání, umožňující analýzu chemického složení bioplynu, měření pH, ORP, konduktivity a odběr vzorku bez narušení probíhajícího testu pro další analýzy.
- Analyzátor plynů Combimass GA-m : měření kvality bioplynu CH₄, CO₂, H₂S, O₂
- Analyzátor plynů Dräger X-am 7000: měření kvality bioplynu CH₄, CO₂, H₂, H₂S, O₂
- Plynový chromatograf Thermo Scientific™ TRACE™ Ultra: přesná analýza plynů
- Plynoměr BK G4: měření kvantity vznikajícího bioplynu
- Multimetr WTW: pH, ORP, konduktivita, DO, teplota
- Elektrická sušárna KBS G 100: stanovení sušiny
- Muflová pec LMH 07/12: stanovení organické sušiny
- Laboratorní váhy RADWAG AS 220/C/2: vážení vzorku při stanovení sušiny



Obr. 1: Celorepubliková referenční laboratoř bioplynových transformací, fermentory o objemu 120 dm³. Foto: M. Geršl.



Obr. 2: Celorepubliková referenční laboratoř bioplynových transformací, detail přípravku pro odběr vzorků z fermentorů o objemu 120 dm³. Foto: M. Geršl



Obr. 3: Celorepubliková referenční laboratoř bioplynových transformací, pohled na fermentory o objemu 5 dm³. Foto: M. Geršl.



Obr. 4: Celorepubliková referenční laboratoř bioplynových transformací, speciální fermentor o objemu 1 000 dm³. Foto: M. Geršl.

3.3 Popis analyzovaných vzorků

V rámci projektu byly prováděny analýzy s cílem

A) Kvalitativní stanovení nečistot v bioplynu

B) Kvalitativní a kvantitativní stanovení minerálních povlaků z KGJ

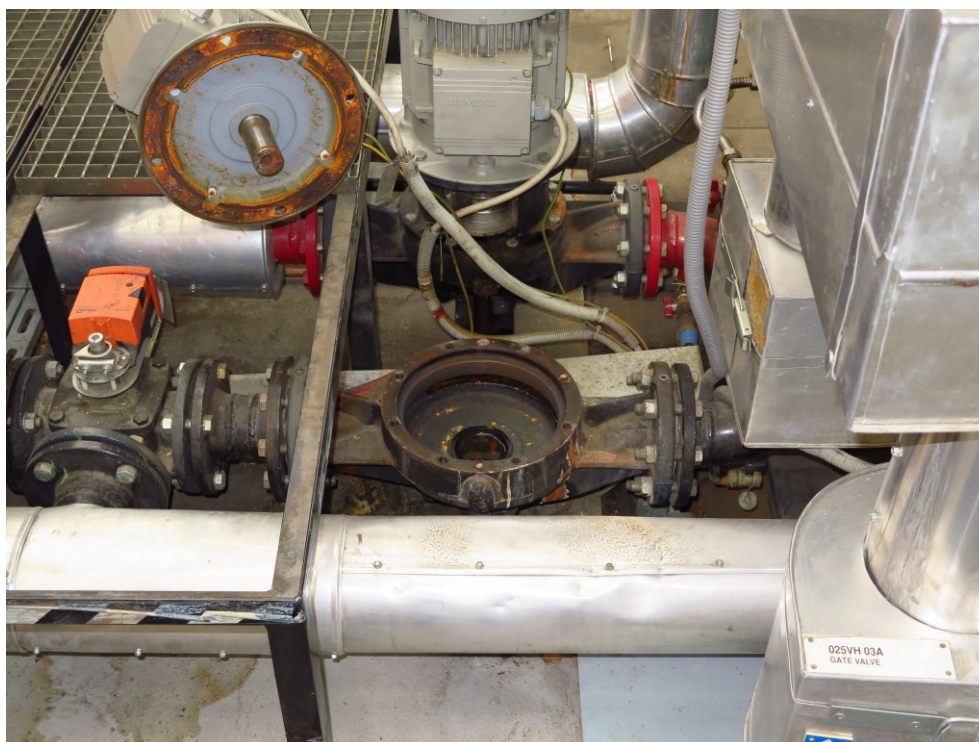
Tabulka 5: Seznam analyzovaných vzorků.

A) Kvalitativní stanovení nečistot v bioplynu		
Číslo vzorku	Popis	Detailní informace
RE3z	Bioplynová stanice Čejč	Začátek fermentace
RE3k	Bioplynová stanice Čejč	Konec fermentace
RE4z	ČOV Modřice kal	Začátek fermentace
RE4k	ČOV Modřice kal	Konec fermentace
RE6z	Bioplynová stanice Čejč+tráva	Začátek fermentace
RE6k	Bioplynová stanice Čejč+tráva	Konec fermentace
B) Kvalitativní a kvantitativní stanovení minerálních povlaků z KGJ		
Číslo vzorku	Popis	Detailní informace
140080	KGJ, motor – válec	WLLK, KJ-7
160400	KGJ, motor – hlava válců	WLLK, KJ-7
160401	KGJ, klapka spalín	WLLK, KJ-7
160402	KGJ, motor – hlava válců	WLLK, KJ-1
160419	KGJ, motor – hlava válců	WLLK, KJ-1
160420	KGJ, motor – hlava válců	WLLK, KJ-1
160421	KGJ, motor – hlava válců	WLLK, KJ-1

Vzorky série A) byly odebírány z laboratorních fermentorů, viz kap. 3.4. Vzorky série B) byly odebírány z poškozených kogeneračních jednotek bioplynových stanic při jejich opravách servisní organizací.



Obr. 5: Dokumentace odběru vzorků novotvořených minerálů z válců KGJ. Foto: M. Geršl.



Obr. 6: Dokumentace odběru vzorků novotvořených minerálů z čerpadla. Foto: M. Geršl.

3.4 Postup testů produkce bioplynu

Jako testované materiály byl vybrán substrát z fermentoru zemědělské bioplynové stanice. Tento substrát byl zároveň inokulačním materiálem. Inokulační substrát je materiál, který slouží při zahájení testu jako prvek dodávající potřebné mikroorganismy. Výběr vhodného inokulačního materiálu se dlouhodobě ukazuje jako významný faktor při designování celého testu. Aby byl materiál vhodný pro laboratorní testy, měl by obsahovat pouze přirozené kultury mikroorganismů a přirozené enzymy. Pro tyto účely nejlépe složí materiál z provozní bioplynové stanice, kde nejsou používány bioenzymatické přípravky na podporu procesu tvorby bioplynu. Dalším důležitým faktorem je sušina a obsah organických látek v inokulátu. Čím je sušina vyšší, tím je náročnější zabezpečit homogenitu materiálu při dávkování do reaktoru a výsledná produkce bioplynu a jeho složení pak může být významně ovlivněna. Z těchto důvodů je již dlouholetou praxí osvědčen jako inokulační materiál substrát z druhého stupně fermentace zemědělské bioplynové stanice v Čejči. Inokulum použité při testování pocházelo ze zemědělské bioplynové stanice Čejč, zpracovávající silážní kukuřici a kejdu prasat v mezofilním teplotním režimu.. Substrát byl odebrán v množství dostatečném pro všechny reaktory, aby byly zajištěny stejné výchozí podmínky pro všechny testy.

Před zahájením vlastního testu produkce bioplynu s doprovodnými nečistotami byl nejprve z vybrané zemědělské bioplynové stanice dovezen inokulační materiál. Ten byl dávkován množství 100 kg do reaktoru o objemu 120 dm³. Poté byly reaktory uzavřeny a je zaznamenán aktuální stav plynoměru a provedeny zkoušky těsnosti systému. Po dobu jednoho dne byly v reaktorech udržovány podmínky, které byly stanoveny pro daný test, zejména se jedná o teplotu a intenzitu míchání. Po dvaceti čtyřech hodinách je provedeno měření skladby bioplynu a zaznamenána jeho produkce.

Po kontrole všech reaktorů bylo přistoupeno k dávkování substrátů a k zahájení vlastního testování. Při každém testu byl vybrán jeden reaktor jako kontrolní, který obsahoval pouze inokulační materiál. Znalost produkce bioplynu a jeho složení z čistého inokulačního materiálu je nezbytná pro následnou korekci výsledků získaných z ostatních testovacích reaktorů. Do ostatních reaktorů byl pak přidán testovaný materiál ve stanoveném množství. Testovaným materiálem byly kaly z čistírny odpadních vod- jednalo se o tzv. „kal směsný“ z Čistírny odpadních vod v Brně Modřicích, který byl odebrán z potrubí přivádějící tento kal do bioplynové stanice a tráva z údržby zeleně (Tab. 5).

Po nadávkování testovaného materiálu byl obsah fermentoru důkladně promíchán a fermentory uzavřeny. V průběhu testu byla jedenkrát za den odečítána produkce bioplynu a pomocí přístroje Combimass GA-m měřeno složení.

Procesní podmínky všech reaktorů při prováděných testech odpovídaly mezofilnímu teplotnímu režimu 41,9 °C. Míchání reaktorů probíhalo po dobu 60 sekund v intervalu 15 minut. Aby nedošlo k ovlivnění testu v důsledku výkyvu teploty, jsou údaje o teplotě kontinuálně zaznamenávány řídicím počítačem a v průběhu testu jsou kontrolovány. Testy probíhají po dobu 28 dní. Tato doba zdržení je zvolena na základě denní produkce bioplynu, která byla při ukončení již téměř na hranici meze detekce. Provozní bioplynové stanice pracují převážně s delší dobou zdržení, nicméně v laboratorních podmínkách je zajištěn dokonalý kontakt mikroorganismů s materiálem pomocí intenzivního míchání. Navíc se jedná o vsázkové testy, kdy je čerstvý materiál nadávkován pouze na začátku testu a vyčerpání dostupných organických látek probíhá tedy rychleji.



Obr. 7: Odběr vzorků čistírenského kalu v ČOV Brno Modřice. Foto: M. Geršl.



Obr. 8: Pohled na dva z laboratorních fermentorů o objemu 120 dm³ a jejich řídicí a monitorovací jednotku. Foto: M. Geršl.



Obr. 9: Příprava testů produkce bioplynu z čistírenských kalů ve fermentorech o objemu 120 dm³. Foto: M. Geršl.

3.5 GC-MS

Kvalitativní stanovení nečistot v produkovaném bioplynu bylo provedeno metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC-MS). Vzorky pro analýzu příměsí v bioplynu byly připraveny o objemu 20 ml ve vialkách o objemu 40 ml. V čase mezi odběrem a analýzou byly vzorky zahřívaly na topné desce na teplotu 40 °C. Analytický vzorek byl získán extrakcí z headspace mikroextrakce na vlákno SPME 100 µm PDMS po dobu 30 min.

Instrumentální analýza (GC-MS) byla provedena na plynovém chromatografu HP-6890/5973, kde k separaci analytů byla použita kolona HP-5MS 30 m.

Teplotní program: $T_1 = 40\text{ °C}$, $t_1 = 5\text{ min}$, $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ na $T_2 = 250\text{ °C}$, $t_2 = 5\text{ min}$. Těkavé látky se separovaly při průtoku He $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ bez děliče toku (splitless). Teplota nástriku 250 °C , teplota FID 250 °C . Teplota iontového zdroje detektoru HP-5973 byla 230 °C (elektronová ionizace, urychlující energie 70 eV). Detektor operoval v režimu spektrálního záznamu (scan mode - m/z 35–200).

Kvalitativní analýza byla provedena porovnáním hmotnostních spekter jednotlivých látek. K identifikaci látek sloužila knihovna G1036A NIST. Každý vzorek byl analyzován v trojím opakování.



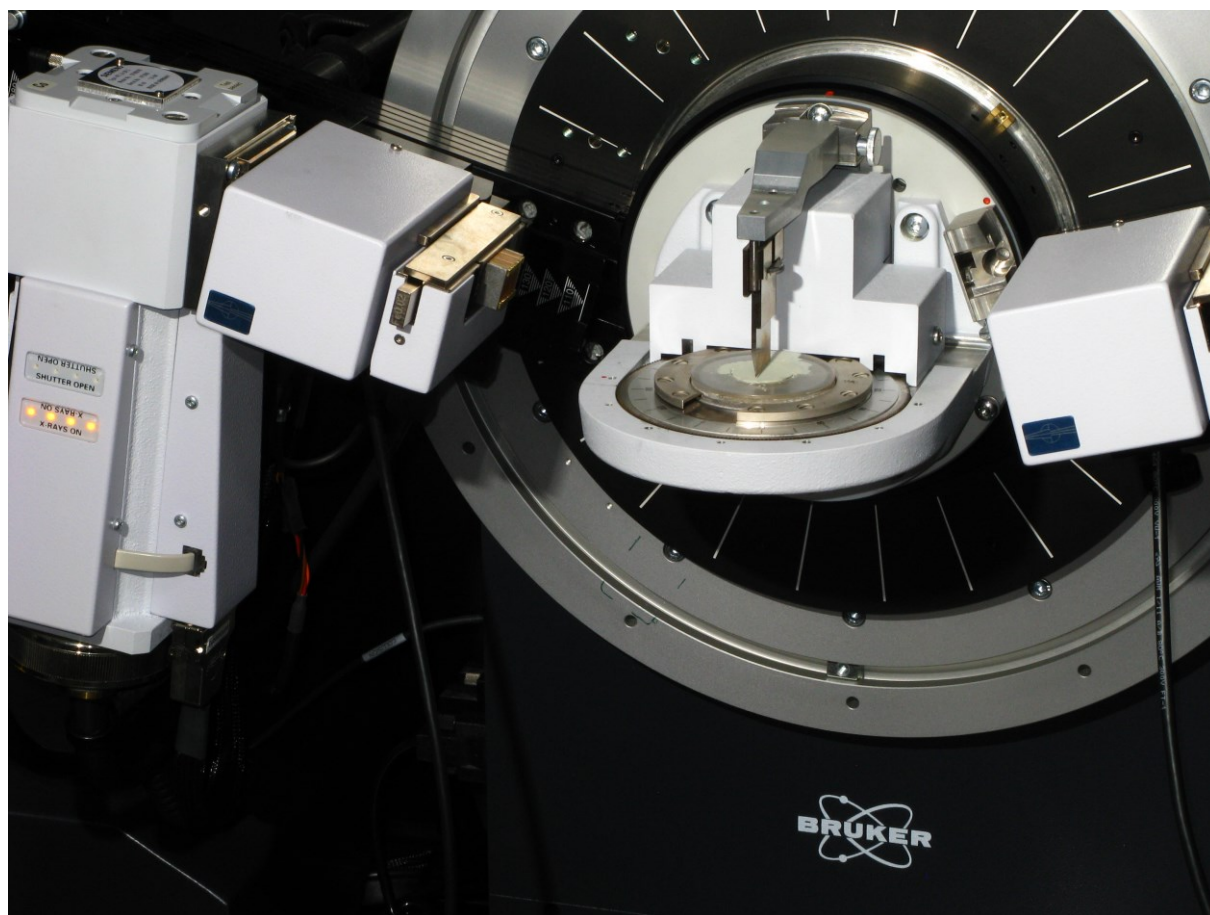
Obr. 10: Plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem HP-6890/5973 použitý pro analýzu příměsí v bioplynu. Foto: J. Šofrová.



Obr. 11: Příprava laboratorního vzorku pro analýzu GC-MS. Foto: T. Vítěz.

3.6 XRD

Stanovení složení minerálních povlaků vytvořených na součástech poškozených kogeneračních jednotek bylo provedeno metodou rentgenové práškové difrakce (XRD). Semikvantitativní fázové analýzy minerálních povlaků byly provedeny metodou XRD na difraktometru Bruker D8 Advance (VŠB-TUO ICT, Ostrava, D. Matýsek), záření CoK α /Fe, 40 kV/40 mA, úhlový interval 5–80° 2 θ , krok 0,014° 2 θ , 0,75 sec., s pozičně citlivým detektorem Lynxeye. Pro analýzu byly použity homogenizované práškové preparáty vzorků s přídavkem interního standardu. Pro interní standardizaci byl použit ZnO v množství cca 6 hm. % přidávaný do vzorku (Mandile – Hutton, 1995). Semikvantitativní fázová analýza byla provedena pomocí Rietveldovy metody (Bish – Post 1993, Bish – Post 1989) za použití programu Topas verze 4.2.



Obr. 12: Difraktometr Bruker D8 Advance použitý pro analýzu minerálních fází na poškozených součástkách kogeneračních jednotek. Foto: M. Geršl.

3.7 Elektronová mikroskopie s mikrosondou

Mikroskopické snímky a mikroanalýzy elektronovou mikrosondou minerálních povlaků byly pořízeny na elektronovém mikroskopu FEI Quanta 650 FEG (VŠB-TUO ICT, Ostrava, D. Matýsek), vybaveném vlnově a energiově disperzním detektorem a detektory EBSD a CL. Mikroskopické snímky byly pořízeny detektorem zpětně odražených elektronů (BSED). Vzorky minerálů nebyly upravovány klasickými metodami, před pozorováním byly pouze čištěny plazmou. Preparáty byly snímány při urychlovacím napětí 15 kV, elektronovým paprskem o průměru 6 μm a při tlaku v komoře 50 Pa.



Obr. 13: Elektronový mikroskop s mikrosondou FEI použitý pro analýzu minerálních fází.
Foto: M. Geršl.

4 Výsledky analýz kvalitativního stanovení nečistot v bioplynu

Kvalitativní stanovení nečistot v bioplynu bylo provedeno metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (viz kap. 3 a 3.5). Při odběru vzorku pro GC-MS analýzu byly vždy stanoveny základní vlastnosti substrátu. K tomuto stanovení bylo použito vybavení laboratoře (viz kap. 3.2). Analyzovány byly vzorky uvedené v kap. 3.3, tabulka 5A. Výsledky analýz jsou uvedeny v tabulkách 6 a 7–12 a na chromatogramech obr. 12–17.

Tabulka 6: Výsledky základních analýz.

Číslo vzorku	Popis	Stav	pH	Vodivost [mS.cm ⁻¹]	ORP _H [mV]
RE3z		Začátek fermentace	7,97	25,21	-264,1
RE3k		Konec fermentace	8,10	22,2	-183,5
RE4z		Začátek fermentace	7,44	8,51	-171,2
RE4k		Konec fermentace	7,62	8,38	-183,2
RE6z		Začátek fermentace	7,82	25,14	-266,7
RE6k		Konec fermentace	7,95	22,4	-184,0

Test produkce bioplynu trval 28 dní. Vzorky byly odebrány při začátku fermentace – 13tý den a při konci fermentace – 28mý den. Mezi odběry uplynulo 15 dní.

RE3z

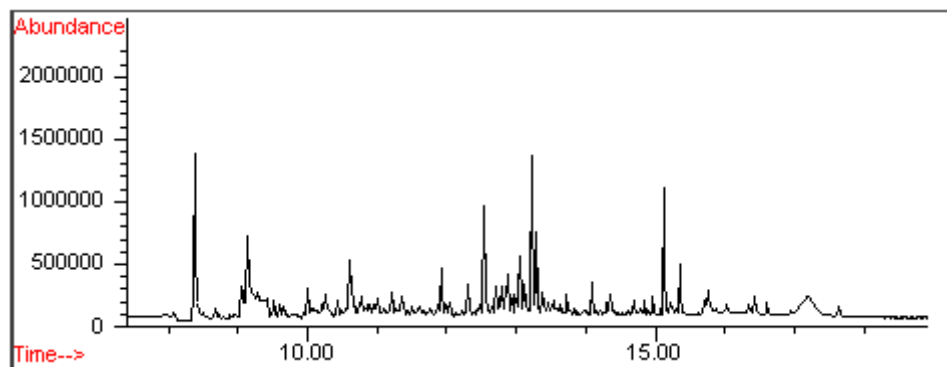
Tabulka 7: GC-MS vzorek RE3z.

	ret.time	analyte	amount	%
5	10,6	Benzoic acid, 2[(trimethylsilyl)oxy]-,trimethylsilyl ester	6637	78
6	12,53	2-Undecanone, 6,10-dimethyl	9979	91
7	12,88	Hexadecane	3663	87
9	13,29	Butylated hydroxytoluene	7609	95
10	15,12	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	12307	95
11	15,35	1-Heptadecene	4389	93
12	16,43	1-Pentadecene	1753	95

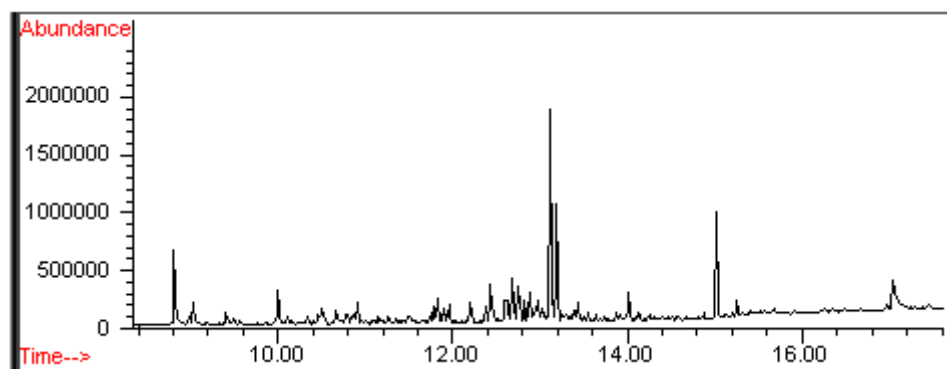
RE3k

Tabulka 8: GC-MS vzorek RE3k.

02bp02_0301_new_30min				
	ret.time	analyte	amount	%
5	9,41	D-Limonene	1380	96
6	10	Cyclotetrasiloxane, hexamethyl-	3053	50
8	10,67	Thiophene, 2-pentyl-	1697	91
12	12,2	Naphtalene, 1,2-dihydro-1,1,6-trimethyl	2231	96
15	12,68	6-Nitro-1-methyl-3-acetylidole	5117	64
16	12,75	Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)	4834	68
19	13,19	Butylated Hydroxytoluene	10067	98
27	15,02	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	10207	99
29	17,04	Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-	11627	97



Obr. 14: Chromatogram, vzorek RE3z.



Obr. 15: Chromatogram, vzorek RE3k.

RE4z

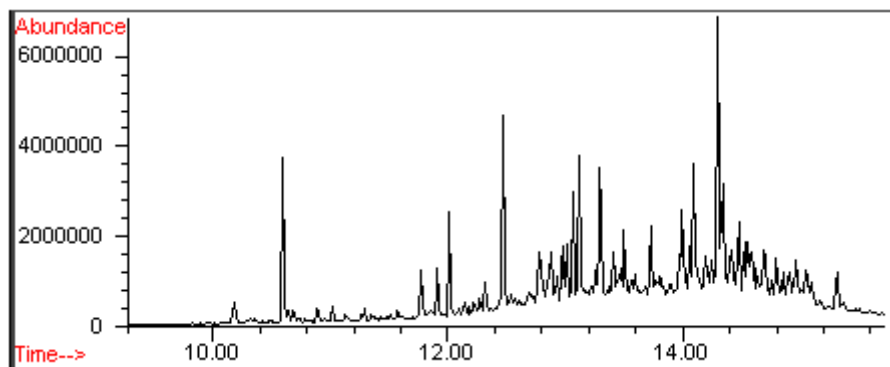
Tabulka 9: GC-MS vzorek RE4z.

ret.time	analyte	amount	%
10,18	3-Octanol, 3,7-dimethyl-	5631	78
10,59	Benzoic acid, 2-[trimethylsilyl]oxy-,trimethylsilyl ester	22854	86
10,89	Menthol	4219	72
11,77	Tridecane	8067	98
12,01	Nonane, 2,2,4,4,6,8,8-heptamethyl-	9843	90
12,47	tetradecane	20549	96
13,12	Pentadecane	14876	97
13,3	Butylated Hydroxytoluene	26490	98
13,99	Benzene, (1-butylheptyl)-	10992	97
14,48	silane, trichloropentyl	13976	90

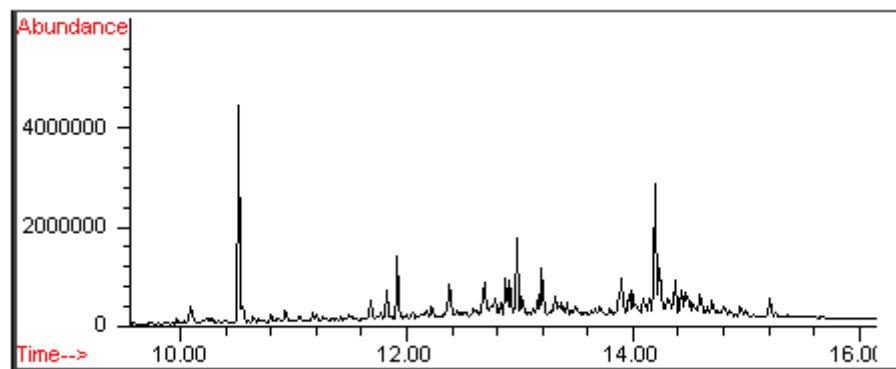
RE4k

Tabulka 10: GC-MS vzorek RE4k.

	ret.time	analyte	amount	%
4	9,42	D-Limonene	1582	90
7	10,51	p-Trimethylsilyloxyphenyl	51537	72
9	10,93	Dodecane	2656	96
10	11,68	Tridecane	5750	98
12	11,92	Nonane, 2,2,4,4,6,8,8-heptamethyl-	13336	90
14	12,22	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	2382	72
16	12,69	Caryophyllene	10884	98
17	12,87	Bicyclo[3.1.0]hexane, 6-isopropylidene-1	8201	70
18	12,91	.alpha.-Caryophyllene	7192	98
20	13,02	Pentadecane	4210	89
22	13,2	Butylated Hydroxytoluene	11823	95
23	13,31	Benzene, (1-butylhexyl)-	5567	90
25	13,9	Benzene, (1-butylheptyl)-	7721	95
26	13,96	Benzene, (1-propyloctyl)-	3520	91
28	14,09	Benzene, (1-ethylnonyl)-	4182	95
33	14,43	Benzene, (1-pentylheptyl)-	6149	95
34	14,46	Benzene, (1-butylloctyl)-	5632	97
36	14,53	Benzene, (1-propylnonyl)-	2085	90
37	14,6	Cyclopropane, 1-methyl-2-pentyl-	6250	83
39	14,86	Benzene, (1-methylundecyl)-	1833	81
40	14,95	Benzene, (1-pentylloctyl)-	2450	93
41	14,99	Benzene, (1-butylnonyl)-	1926	95
42	15,21	7-Acetyl-6-ethyl-1,1,4,4-tetramethyltetra	6102	76
44	17,06	Phenol, 4,4-(1-methylethylidene)bis-	7408	91



Obr. 16: Chromatogram, vzorek RE4z.



Obr. 17: Chromatogram, vzorek RE4k.

RE6z

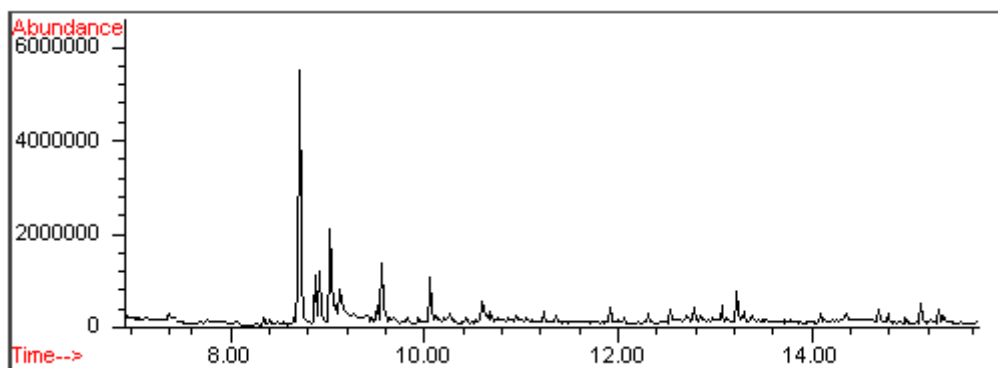
Tabulka 11: GC-MS vzorek RE6z.

	ret.time	analyte	amount	%
2	8,34	a-pinene	2737	96
4	8,87	b-phellandrene	13584	87
5	8,92	b-pinene	20402	97
6	9,03	3-Octanone	34073	94
7	9,13	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	21859	72
8	9,52	D-limonene	4815	96
9	9,56	eucalyptol	21346	99
11	10,6	3-Hydroxymandelic acid, ethyl ester, di-TMS	8130	64
12	13,22	3-Octyne, 2,2,7-trimethyl-	8453	55
13	15,12	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl	5550	91

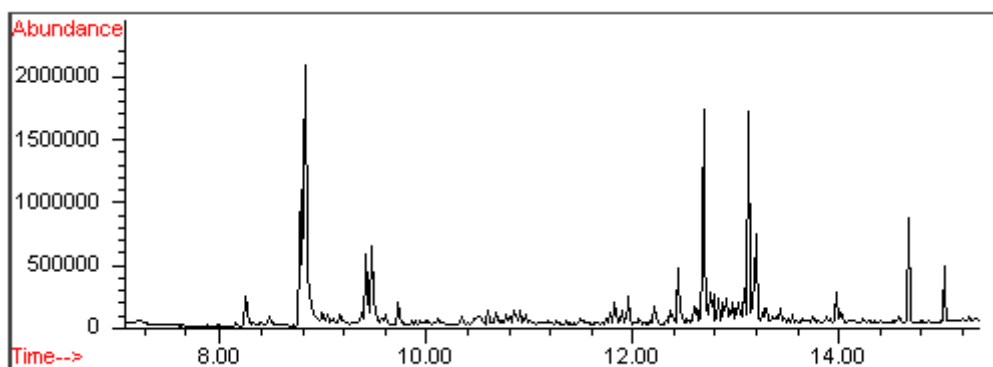
RE6k

Tabulka 12: GC-MS vzorek RE6k.

	ret.time	analyte	amount	
2	8,25	a-pinene	4637	95
3	8,78	Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-1-(1-methylethyl)	19221	95
4	8,82	b-pinene	43413	95
5	9,42	D-limonene	7736	94
6	9,47	eucalyptol	10652	97
7	12,44	2-undecanone, 6,10-dimethyl	5230	83
8	12,69	caryophyllene	19889	99
10	13,2	butylated hydroxytoluene	7523	93
11	13,97	1-Naphthalenol, decahydro-4a-methyl-8-methylene-2-(1-methylethyl)-	3203	95
13	15,02	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl	4440	98



Obr. 18: Chromatogram, vzorek RE6z.



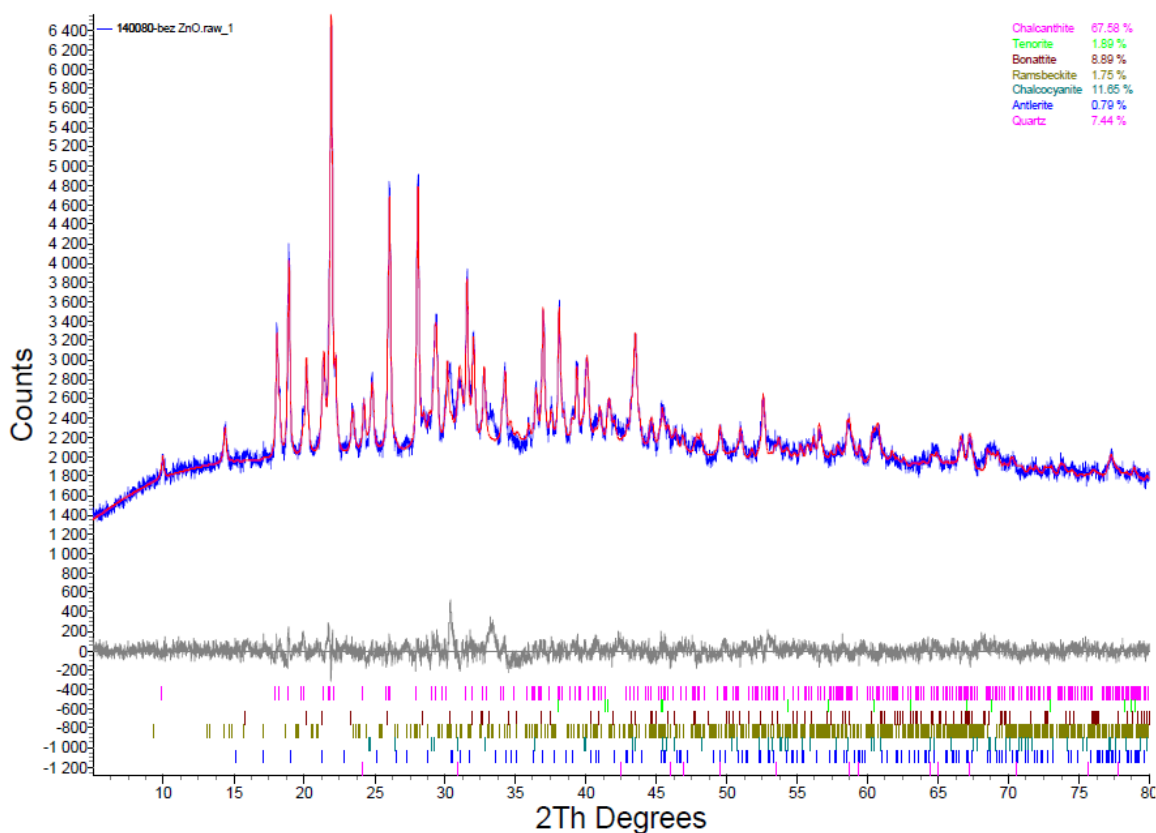
Obr. 19: Chromatogram, vzorek RE6k.

5 Analýzy vzorků z poškozených kogeneračních jednotek bioplynových stanic

Výsledky analýzy vzorku: 140080 KGJ, motor – válec WLLK, KJ-7

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Chalcantite	67.58 %
Phase 2 : Tenorite	1.89 %
Phase 3 : Bonattite	8.89 %
Phase 4 : Ramsbeckite	1.75 %
Phase 5 : Chalcocyanite	11.65 %
Phase 6 : Antlerite	0.79 %
Phase 7 : Quartz	7.44 %

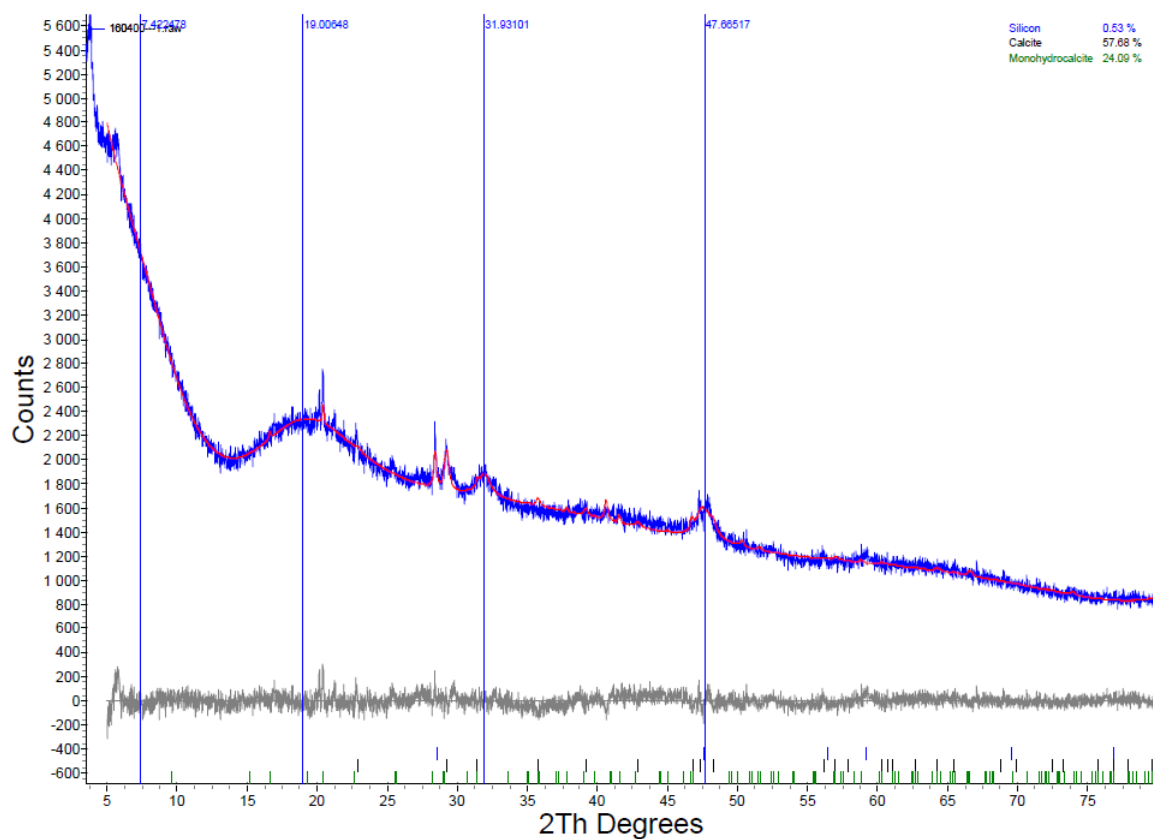


Obr. 20: Difraktogram, 140080.

Výsledky analýzy vzorku: 160400 KGJ, motor – hlava válců WLLK, KJ-7

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Silicon	0.527 %
Phase 2 : Calcite	57.682 %
Phase 3 : Monohydrocalcite	24.092 %

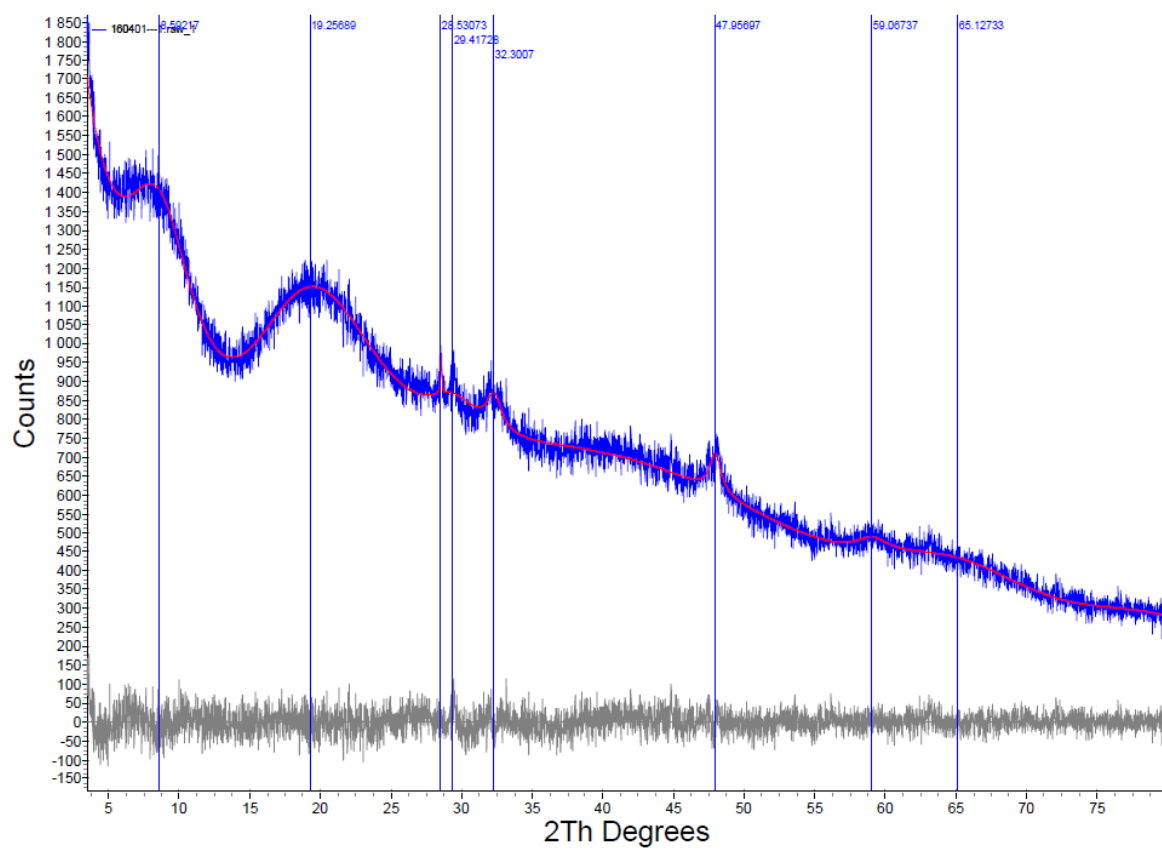


Obr. 21: Difraktogram, 160400.

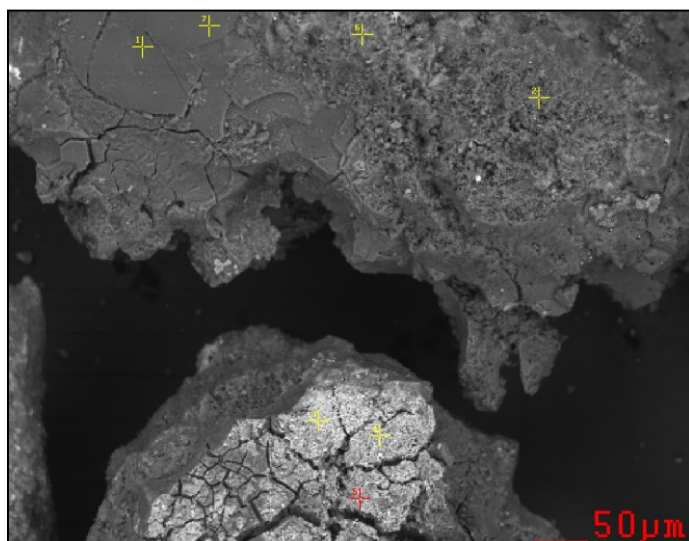
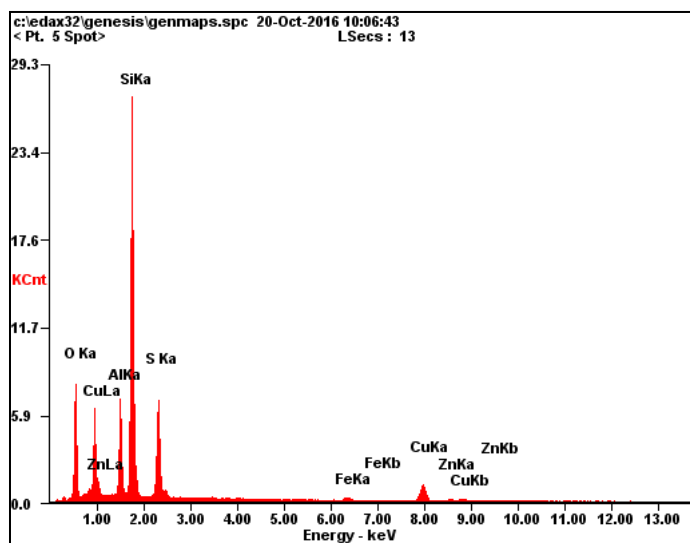
Výsledky analýzy vzorku: 160401 KGJ, klapka spalin WLLK, KJ-7

Quantitative Analysis - Rietveld

Amorfní struktura materiálu, ve které nebylo možno minerální fáze rozpoznat a kvantifikovat.

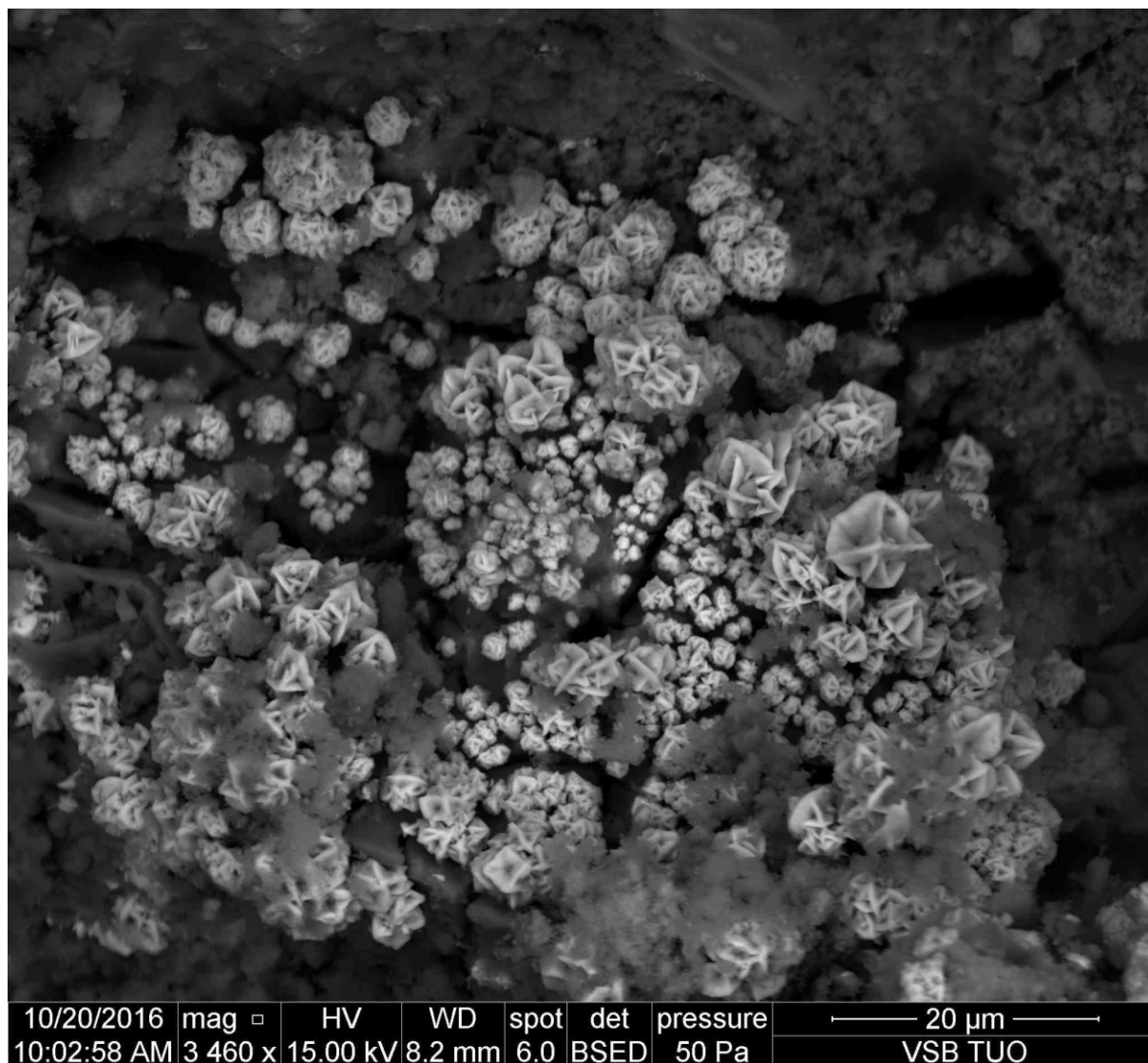


Obr. 22: Difraktogram, 160401.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	24.83	40.06
<i>AlK</i>	08.78	08.39
<i>SiK</i>	38.28	35.18
<i>SK</i>	12.30	09.90
<i>FeK</i>	01.12	00.52
<i>CuK</i>	12.84	05.22
<i>ZnK</i>	01.85	00.73
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Obr. 23 a, b, c: Záznam analýzy z elektronové mikrosondy, 160401.

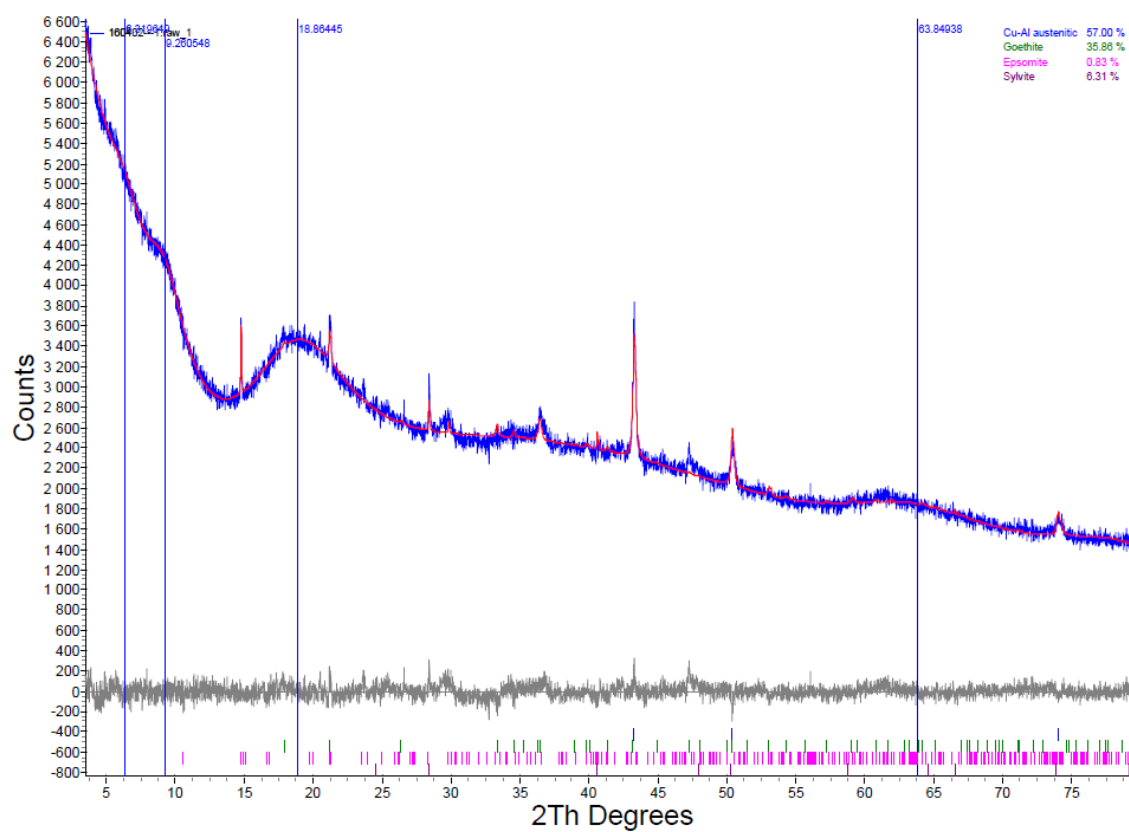


Obr. 24: Snímek z elektronového mikroskopu, zvětšení 3460x, vzorek 160401.

Výsledky analýzy vzorku: 160402 KGJ, klapka spalín WLLK, KJ-7

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : "Cu-Al austenitic"	57.000 %
Phase 2 : Goethite	35.859 %
Phase 3 : Epsomite	0.827 %
Phase 4 : Sylvite	6.314 %



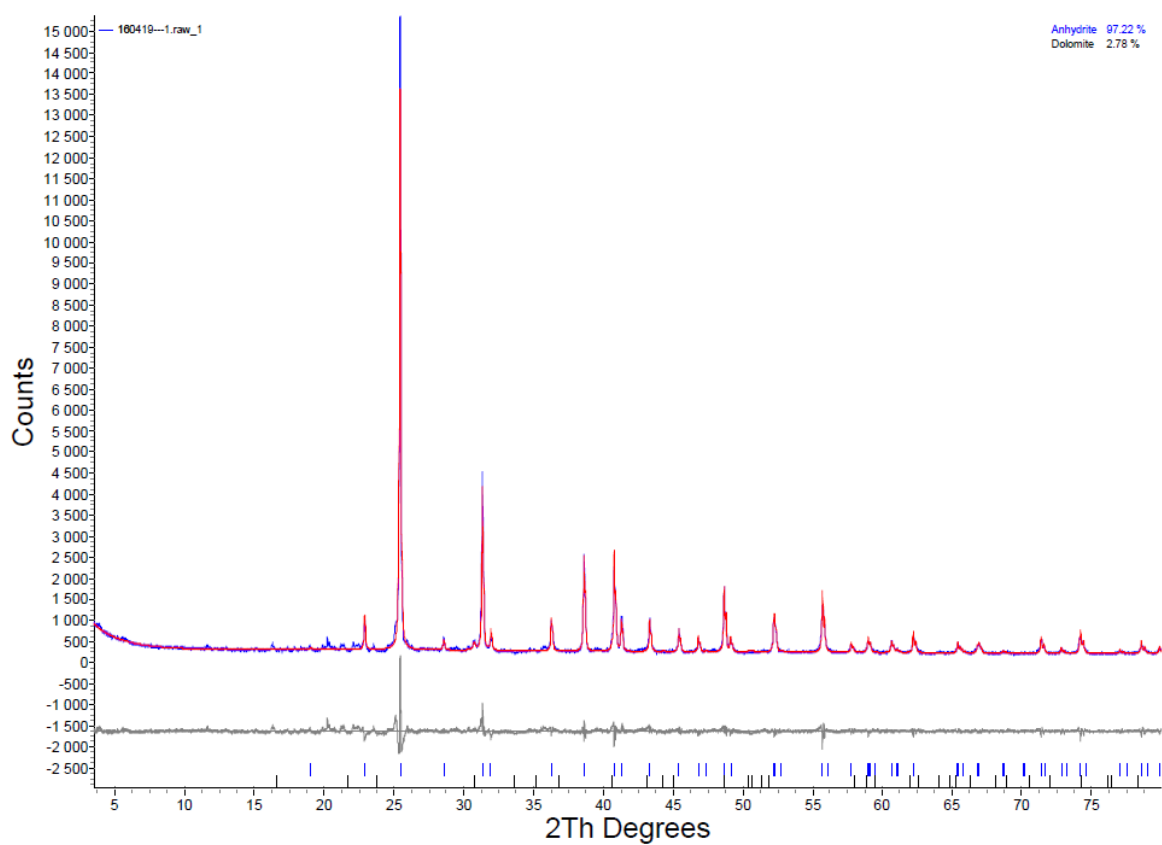
Obr. 25: Difraktogram, 160402.

Výsledky analýzy vzorku: 160419 KGJ, klapka spalin WLLK, KJ-7

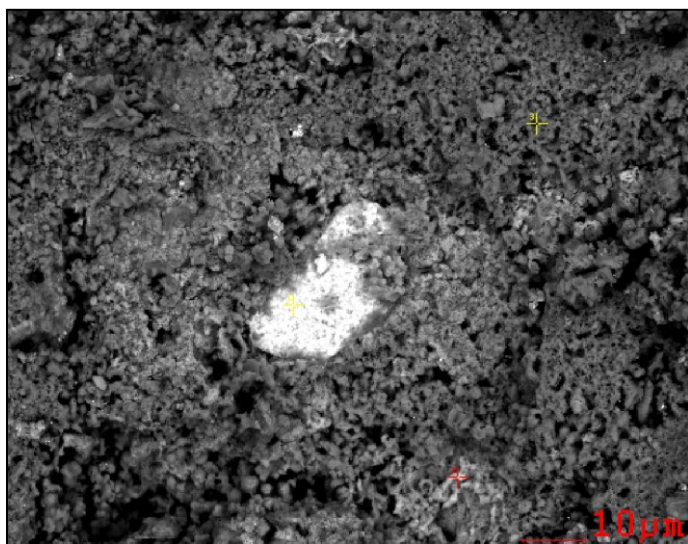
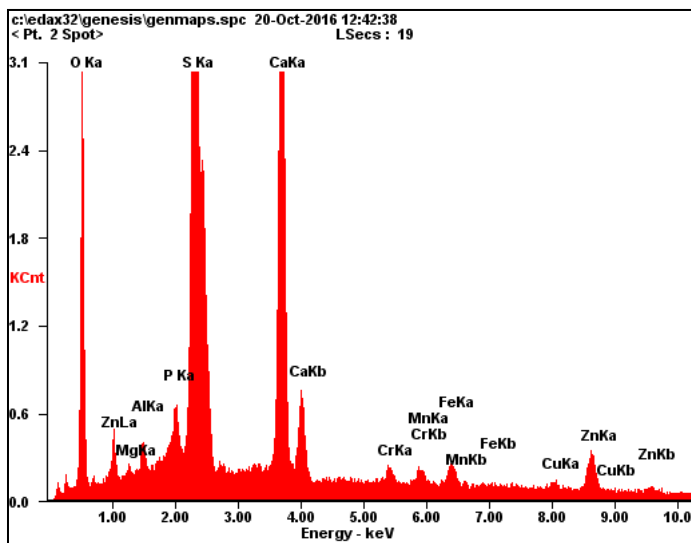
uantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Anhydrite 97.22 %

Phase 2 : Dolomite 2.78 %

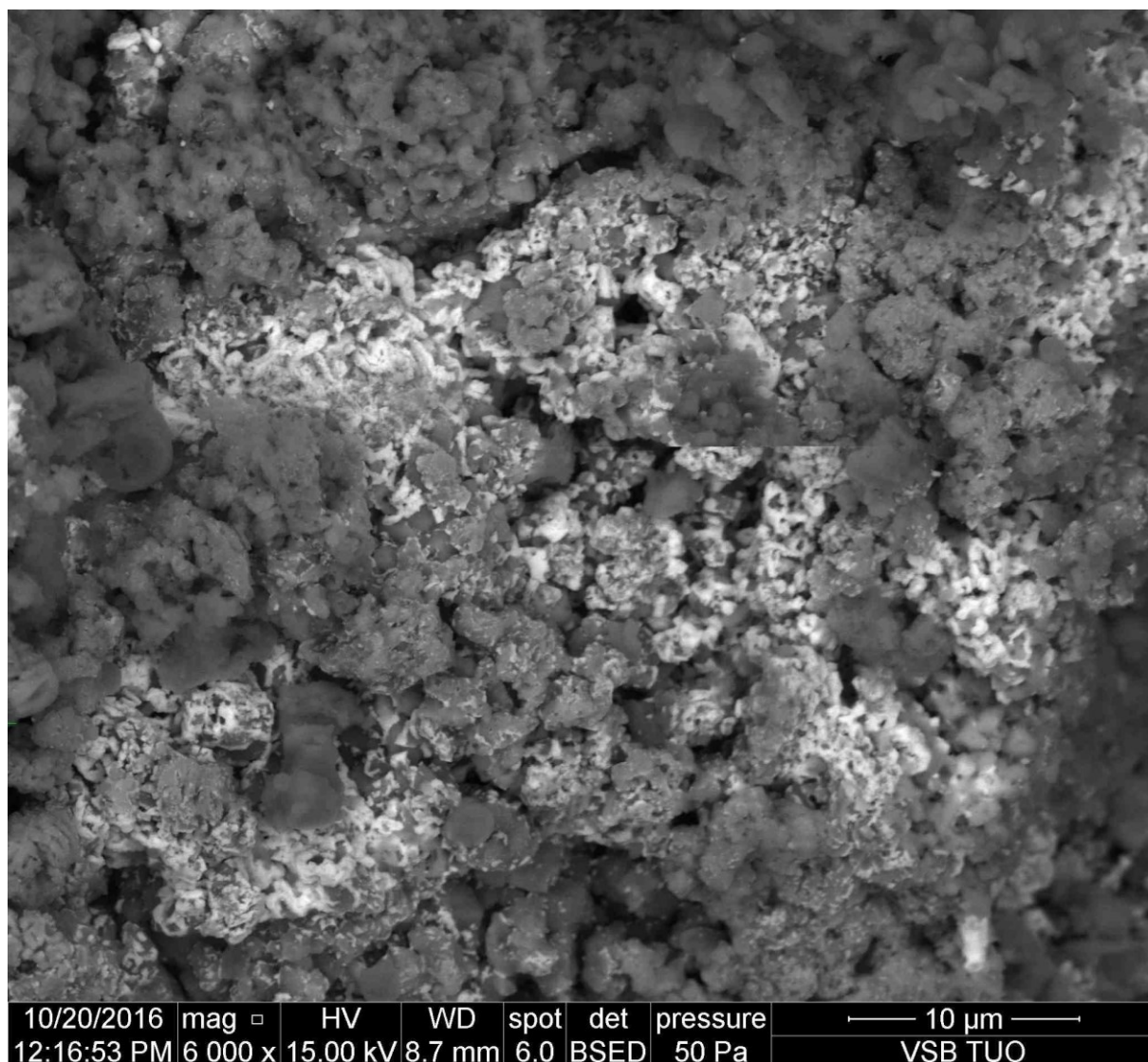


Obr. 26: Difraktogram, 160419.



Element	Wt%	At%
OK	20.43	39.73
MgK	00.17	00.22
AlK	00.66	00.76
PK	01.49	01.50
SK	26.69	25.91
CaK	23.82	18.50
CrK	01.58	00.94
MnK	01.89	01.07
FeK	03.21	01.79
CuK	02.71	01.33
ZnK	17.35	08.26
Matrix	Correction	ZAF

Obr. 27 a, b, c: Záznam analýzy z elektronové mikrosondy, 160419.

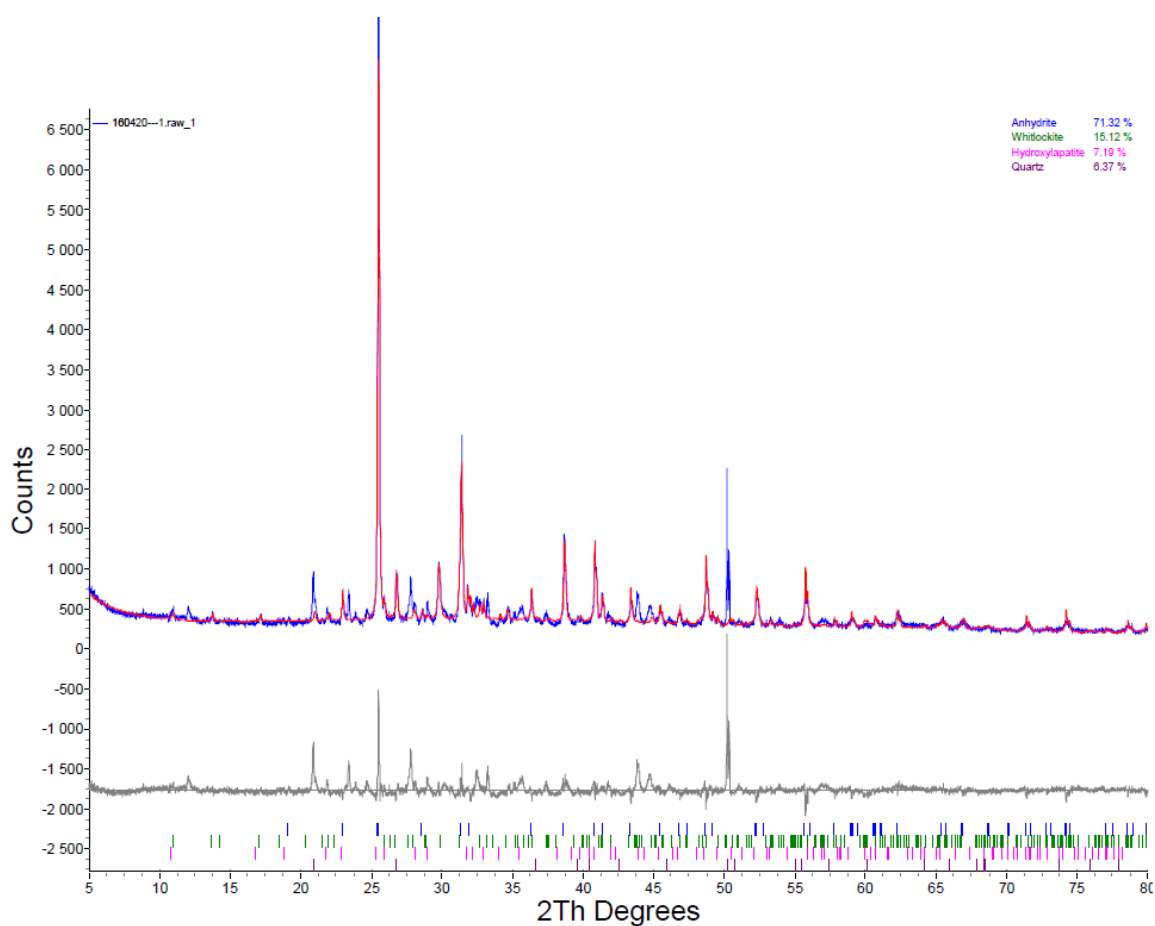


Obr. 28: Snímek z elektronového mikroskopu, zvětšení 6000x, vzorek 160419.

Výsledky analýzy vzorku: 160420 KGJ, klapka spalin WLLK, KJ-7

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Anhydrite	71.318 %
Phase 2 : Whitlockite	15.123 %
Phase 3 : Hydroxylapatite	7.193 %
Phase 4 : Quartz	6.366 %



Obr. 29: Difraktogram, 160420.

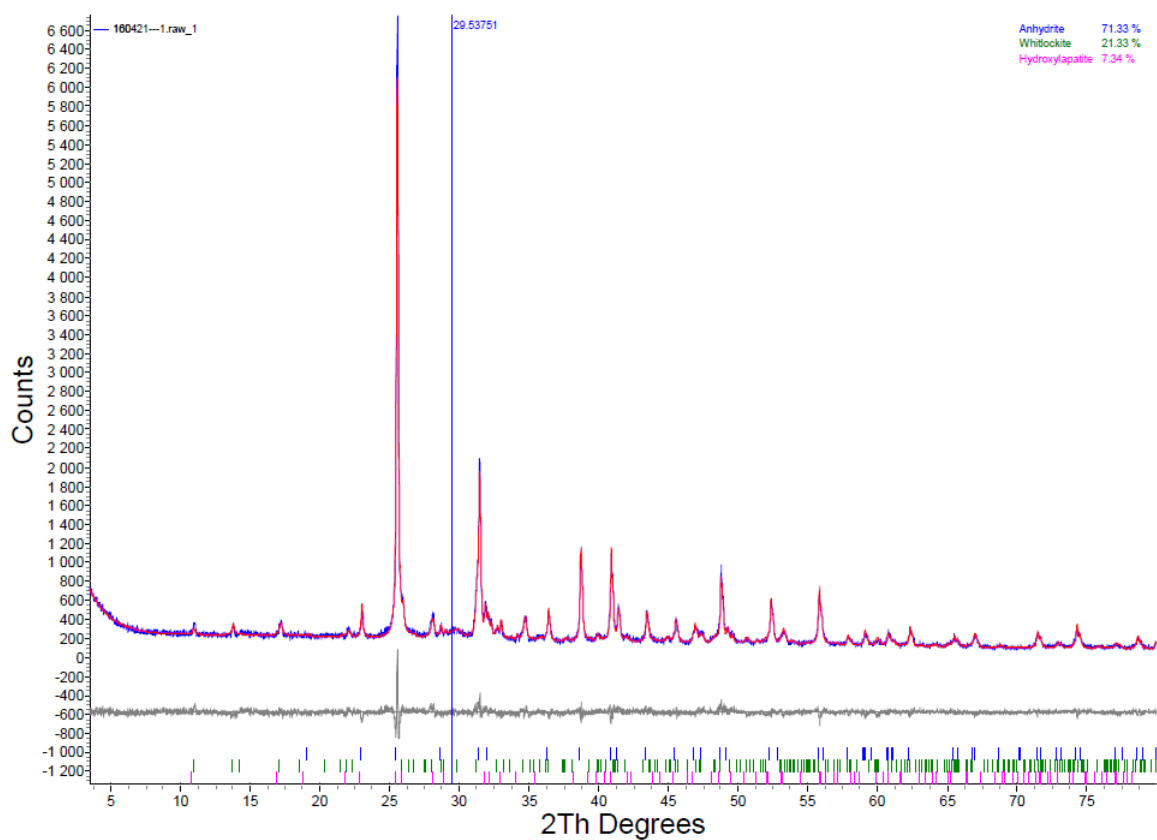
Výsledky analýzy vzorku: 160421 KGJ, klapka spalin WLLK, KJ-7

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Anhydrite 71.33 %

Phase 2 : Whitlockite 21.33 %

Phase 3 : Hydroxylapatite 7.34 %



Obr. 30: Difraktogram, 160421.

6 Závěr

V úvodní části práce jsou přehledně uvedeny nečistoty, které mohou být obsaženy v produkovaném bioplynu v závislosti na používaných surovinách a technologiích výroby. Navazuje výčet možných problémů, které tyto nečistoty mohou v provozu kogeneračních jednotek představovat. Se stále rostoucím rozšířením bioplynových stanic včetně nejužívanější koncovky, a to kogeneračních jednotek se do popředí dostává otázka kvality bioplynu. V moderním prostředí již výkon nemůže být odvozován pouze od množství vznikajícího bioplynu a obsahu metanu v něm. Do popředí zájmu se dostává otázka dalších nečist obsažených v plynu. Jejich obsah je mimo jiné zvyšován také používáním netradičních, dosud ne zcela uspokojivě popsaných substrátů, včetně různých odpadů, kde je z pohledu jejich heterogenity často nemožné kvalitně chemické složení popsat.

V praktické části práce byly ve třech různých substrátech pro výrobu bioplynu stanoveny plynné nečistoty metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. Výsledky ukázaly na velkou různorodost chemických sloučenin, které jsou v bioplynu obsaženy. Mezi jinými byly zjištěny i v současnosti nejobávanější škodlivinu – sloučeniny křemíku. Metoda GC-MS se vzorkováním prostřednictvím SPME se ukázala jako rychlá a spolehlivá moderní metoda, která je schopna příměsi v bioplynu diagnostikovat. Včasné zjištění nečistot v bioplynu je zásadní pro správnou technologii filtrace a pro následnou produkci čistého bioplynu, které podpoří delší životnost a bezporuchovost kogenerační jednotky.

Z kogeneračních jednotek, které v čase řešení práce prodělaly havárii byly odebrány vzorky novotvořených minerálních povlaků. Tyto vzorky byly analyzovány metodou rentgenové práškové difrakce s cílem zjistit, jaké minerály byly v době provozu vytvářeny ve spalovacích prostorech motorů a co jaké příměsi vedly k jejich růstu. Vybrané vzorky byly analyzovány elektronovou mikrosondou s elektronovým mikroskopem s cílem popsat jejich prvkové složení a morfologii vrstvy, která se ve spalovacím prostoru motorů vytvořila. Tyto analýzy lze provádět v případě havárie kogenerační jednotky. Zpravidla je však možný odběr vzorku také při plánované servisní údržbě. Výsledky analýz a jejich interpretace pak ukazují přímo na kvalitu přiváděného bioplynu a na funkčnost instalovaných filtrů. Jsou-li analýzy prováděny včas, můžou při servisních prohlídkách při správné interpretaci jejich výsledky zamezit havárii kogenerační jednotky.

Vzhledem ke krátkému času, který byl pro řešení tohoto úkolu vymezen bylo prakticky nemožné provádět komplexní analýzy systému ve smyslu analýza nečistot v bioplynu a v případě havárie kogenerační jednotky analýza novotvořených minerálních povlaků na součástkách ve spalovacím prostoru KGJ. Do jisté míry lze havárii KGJ stále označovat jako jev náhodný, nebo při nejmenším ne zcela dobře předvídatelným. Kvalitních výsledků by bylo možno dosáhnout jen opakovaným a dlouhodobým vzorkováním substrátu pro výrobu bioplynu, resp. přímo bioplynu určeného pro provoz konkrétní kogenerační jednotky a v případě havárie pak vzorkováním nečistot vzniklých v době provozu na vnitřních površích.

7 Literatura

- Allen, M.R., Braithwaite A., Hills, CC. (1997): Trace organic compounds inlandfill gasatseven UK waste disposalsites. – *EnvironSciTechnol.* 31:1054–61.
- Bish, D. L., Post, J. E. (1993): Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full pattern fitting method. – *Am. Mineral.* 78, 932–940.
- Bish, D. L., Post, J. E. (Eds.) (1989): *Modern Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy.* – Vol. 20, 369 p. Mineralogical Society of America
- Eklund B, Anderson EP, Walker BL, Burrows DB. (1998): Characterization of landfill gas composition at the fresh kills municipal solid-wastelandfill. – *EnvironSciTechnol* 1998;32:2233–7.
- EPRI (2006): *Assessment of Fuel Gas Cleanup Systems for Waste Gas Fueled Power Generation.* – Electric Power Research Institute 1012763, Technical Update, December 2006. 117 p.
- Mandile, A. J., Hutton, A. C. (1995): Quantitative X-ray diffraction analysis of mineral and organic phases in organic-rich rocks. – *International Journal of Coal Geology*, 28, 1, October 1995, 51-69.
- Reinhart, D. R. (1993): A review of recent studies on the sources of hazardous compounds emitted from solid waste landfills. A U.S. experience. – *Waste Management and Research*, 11, 257-268, ISSN: 1096-3669.
- Scheutz, C., Mosbaek, H., Kjeldsen, P. (2004): Attenuationofmethane and volatileorganiccompounds in landfillsoilcovers. – *J. Environ. Qual.* 33:61–71.
- Spiegel, R.J., Preston, J.L., Trocciola, J.C. (1997): Test resultsforfuel-celloperation on landfillgas. – *Energ.* 22, 777–86.
- Trimborn, M., Nellessen, U., Roth, M. (2003): Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens von Silicium-verbindungenam Beispiel der KläranlageZülpich-Bessenich (Erft River Association) KA: *Abwasser, Abfall*, 50(7), 908–913.
- Weiland, P. (2010): Biogas production. current state and perspectives, *Appl Microbiol Biotechnol* 85, 849–860, ISSN: 0175-7598.
- Wilber C, Murray C. (1990): Odour source evaluation. – *Biocycle.* 68–72.
- Wellinger, A., Linberg, A. (2000): *Biogasupgrading and utilization—IEABioenergyTask*, 24. Paris, France: International EnergyAssociation.
- Yadvika, Santosh, Sreekrishnan, T.R., Kohli, S., Rana, V. (2004): Enhancement of biogas production from solid substrates using different technique. *Bioresource Technology*, 95, 1-10, ISSN: 0960-8524.