

Mendelova
univerzita
v Brně



MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ
ČESKÉ REPUBLIKY

VLASTNOSTI SÍRNÝCH KOROZIVNÍCH PRODUKTŮ Z RŮZNÝCH TECHNOLOGIÍ PRODUKCE BIOPLYNU

**Milan Geršl, Tomáš Vítěz, Jan Mareček,
Tomáš Koutný, Tomáš Mičola**

Brno 2013

Název	Vlastnosti sirných korozivních produktů z různých technologií produkce bioplynu
Objednatel	Ministerstvo zemědělství ČR, Praha 1, Těšnov 17, PSČ 117 05 Odbor bezpečnosti potravin IČ: 00020478
Důvěrnost, copyright a kopírování	Tento dokument byl zpracován v rámci Smlouvy o dílo č.309-2013-14312. Obsah nesmí být poskytován třetím stranám za jiných podmínek, než jak je uvedeno ve smlouvě.
Jednací číslo	23613/2013-MZE-14312
Status zprávy	Vydání 1 stran 54
Zhotovitel	Mendelova univerzita v Brně Agronomická fakulta Ústav zemědělské, potravinářské a environmentální techniky Zemědělská 1, 613 00 Brno
Vypracoval	Mgr. Milan Geršl, Ph.D.
Kolektiv autorů	Ing. Tomáš Vítěz, Ph.D. prof. Ing. Jan Mareček, DrSc., dr.h.c. Ing. Tomáš Koutný Ing. Tomáš Mičola, DiS.
Schválil	prof. Ing. Jan Mareček, DrSc.

Brno, říjen 2013

Obsah

1. Úvod a současný stav řešené problematiky	7
2. Bioplynové stanice	8
3. Proces anaerobní fermentace	11
4. Rozdělení bioplynových stanic	12
4.1 Podle druhu zpracovávaného materiálu.....	12
4.1.1 Zemědělské bioplynové stanice	13
4.1.2 Čistírenské bioplynové stanice.....	14
4.1.3 Ostatní bioplynové stanice	14
5. Klasifikace substrátů bioplynových stanic podle různých kritérií.....	15
2.1 Členění biomasy používané k produkci bioplynu.....	15
5.2 Členění podle geneze substrátu.....	17
5.3 Rozdělení podle teplotního režimu	17
5.3.1 Mezofilní systémy	18
5.3.2 Termofilní systémy.....	18
5.4 Rozdělení podle počtu procesních stupňů	18
5.5 Způsob plnění.....	19
5.6 Rozdělení podle obsahu sušiny	20
5.6.1 Tekutá fermentace	20
6. Bioplyn	21
7. Sirné mikrokomponenty v bioplynu	23
8. Cyklus síry.....	24
11. Čištění bioplynu	31
11.1 Biologické metody	31
11.2 Chemická absorpce.....	32
11.3 Tlaková vodní vypírka.....	33

11.4 Jednostupňová tlaková vodní vypírka	33
11.5 Regenerační tlaková vodní vypírka.....	34
11.6 Adsorbce při změně tlaku (Pressure swing adsorption)	34
11.7 Kryogenní technologie	35
11.9 Membránové technologie	35
12. Koroze a inkrustace plynokapalnými fluidy.....	36
12.1 Sirovodík.....	37
16.1 Vliv sirovodíku na údržbu kogeneračních jednotek.....	45
17. Ochrana před účinky koroze.....	51
18. Literatura	52

Seznam Tabulek

Tabulka 1: Počet bioplynových stanic ve vybraných evropských zemích

Tabulka 2: Počet bioplynových stanic podle druhu vstupních materiálů.

Tabulka 3: Složení bioplynu.

Tabulka 4: Základní fyzikální vlastnosti bioplynu a jeho hlavních složek.

Tabulka 5: Obsah sirovodíku v bioplynu podle substrátu.

Tabulka 6: Rozsah obsahu sloučenin síry v bioplynu.

Tabulka 7: Rozdělení bioplynu podle obsahu sirovodíku pro potřeby technologií

Seznam obrázků

Obrázek 1: Výroba elektrické energie z obnovitelných zdrojů v České republice.

Obrázek 2: Obecné schéma bioplynové stanice.

Obrázek 3: Znázornění rozkladu organického materiálu na bioplyn.

Obrázek 4: Způsoby využití bioplynu.

Obrázek 5: 38DL PLUS Ultrasonic Thickness Gage: přístroj na měření tloušťky korozivních produktů.

Obrázek 6: Olympus 26 MG: přístroj na měření tloušťky korozivních produktů při praktickém použití.

Obrázek 7: Moderní korozní komora na Mendelově univerzitě v Brně pro zkoušení materiálů v prostředí solí.

Obrázek 8: Moderní korozní komora na Mendelově univerzitě v Brně pro zkoušení materiálů v prostředí s obsahem síry.

Obrázek 9a, b: Měření přírůstkových zón koroze přístrojem UM-2D v poloprovozních reaktorech.

Obrázek 10: Koroze ojnicího ložiska a vložky válce kogenerační jednotky.

Obrázek 11: Sirné usazeniny v kouřovodech.

Obrázek 12: Polymerizace oleje.

Obrázek 13a, b: a) Produkty mezikrystalické koroze způsobené atomárním vodíkem v prostředí oxidu uhličitého a sirovodíku. Elektronová mikroskopie.

Obrázek 14a, b: Uhlíková ocel potrubního vedení s feriticko-perlitickou strukturou bez korozivních produktů.

Obrázek 15: Produkty koroze na uhlíkové oceli s feriticko-perlitickou strukturou.

Obrázek 16: Koroze na uhlíkové oceli s feriticko-perlitickou strukturou

Seznam grafů

Graf 1: Vývoj koncentrace produkovaného sirovodíku v bioplynu ve fermentoru v 5ti sledovaných bioplynových stanicích.

Graf 2: Vývoj koncentrace produkovaného sirovodíku v bioplynu ve dofermentoru v 5ti sledovaných bioplynových stanicích.

Graf 3: Množství vsázkového hnoje v 5ti sledovaných bioplynových stanicích použitého v roce 2011.

Graf 4: Množství vsázkové kejdy v 5ti sledovaných bioplynových stanicích použité v roce 2011.

Graf 5: Množství vsázkové kukuřice v podobě siláže v 5ti sledovaných bioplynových stanicích použité v roce 2011.

Graf 6: Množství vsázkové travní senáže v 5ti sledovaných bioplynových stanicích použité v roce 2011.

Graf 7: Provozní teplota fermentoru v 5ti sledovaných bioplynových stanicích v roce 2011.

Graf 8: Množství dodané elektrické energie z 5ti sledovaných bioplynových stanic za rok.

1. Úvod a současný stav řešené problematiky

Anaerobní fermentace je jedna z nejstarších zpracovatelských technologií používaných lidstvem. Do 30. let dvacátého století byla tato technologie běžně využívána zejména na čistírnách odpadních vod ke stabilizaci čistírenských kalů, které obsahovaly velké množství organických látek. Vznikající bioplyn byl nazýván kalový plyn a byl následně využíván pro ohřev vody, případně vytápění objektů na čistírně odpadních vod. Od 30. let dvacátého století začíná intenzivní výzkum procesu anaerobní fermentace. Díky vědeckotechnickému pokroku v oblasti anaerobních technologií spojených s výrobou a využitím bioplynu se začaly používat k jeho výrobě mimo čistírenských kalů například i odpady ze zemědělství a potravinářství. Od 70. let 20. století se technologie anaerobní fermentace neomezuje pouze na zpracování odpadů, ale jsou již využívány také cíleně pěstované energetické plodiny (Straka *et al.*, 2006). Politický, hospodářský, ekonomický a environmentální vývoj posledních let s sebou přinesl řadu změn, které měly za následek vyšší výrobu energie z nekonvenčních zdrojů, které jsou označovány jako obnovitelné. Mezi tyto zdroje patří mimo jiné i biomasa, kterou je možno zpracovávat různými technologiemi. Jednou z nich je i technologie anaerobní fermentace, která probíhá ve speciálně navrhovaných a provozovaných zařízeních, které označujeme jako bioplynové stanice.

V České republice je v současnosti v provozu 481 bioplynových stanic s instalovaným elektrickým výkonem 363 MW a podílem na výrobě energie z obnovitelných zdrojů ve výši 15,9 %. Rozmach bioplynových stanic je možné přiblížit srovnáním jejich počtu dnes a v roce 2007, kdy bylo v České republice v provozu pouhých 23 bioplynových stanic. S dynamikou vývoje počtu bioplynových stanic neodmyslitelně souvisí také vyšší potřeba kvalitní cíleně pěstované biomasy, která je zcela zásadní surovinou pro tento typ zařízení. Přibližně 75 % z celkového počtu bioplynových stanic zpracovává produkty pocházející ze zemědělské prvovýroby. Je nutné si uvědomit, že výroba bioplynu je klíčovou technologií pro udržitelné využívání zemědělské biomasy jako obnovitelného zdroje energie. Díky výrobě bioplynu může být dosaženo vysoké energetické produkce vztahené na jednotku plochy zemědělské půdy. Bioplyn lze vyrábět ze široké škály energetických plodin a biologicky rozložitelných odpadů. Jedná se zejména o tekuté odpady z živočišné výroby a cíleně pěstované energetické plodiny, zejména speciální odrůdy kukuřice, které jsou

v bioplynových stanicích zpracovávány ve formě kukuřičné siláže. Trend zvyšování výroby energií v bioplynových stanicích s sebou logicky přináší potřebu umět přesněji predikovat vývoj při pěstování a tvorbě zásob energetických plodin pro provoz bioplynových stanic. Klíčovou roli k dosažení maximální produkce bioplynu sehrávají vhodně zvolené druhy energetických plodin, doba sklizně, způsob skladování a přepravy biomasy před procesem silážování, ale i obsah živin obsažených v energetických plodinách (Amon et al., 2006). Z těchto důvodů je velmi nutné rozvíjet podmínky k optimální produkci energetických plodin, doby sklizně, obsahu živin a technologie konzervace biomasy (Cioabla et al., 2013). Za zvlášť významné považují různí autoři schopnost stanovit přibližnou produkci bioplynu z energetických plodin. Jedině tak je možné včas rozhodnout a následně provést vhodná opatření k následným operacím při zpracování energetických plodin. Pokud bychom měli k dispozici jasně definovanou produkci bioplynu vztaženou na některou z měřitelných veličin, například obsah živin, sušinu ve vzorku energetické plodiny, bylo by možné s využitím moderních analytických metod stanovit in situ předpokládané množství bioplynu, který bude vyroben z této energetické plodiny v bioplynové stanici. Tyto poznatky a předpoklad rozvoje technologií pro výrobu bioplynu by pomohly predikovat potřebu cíleně pěstovaných energetických plodin nezbytných k provozu bioplynových stanic a zefektivnit tak hospodaření s jednou ze základních vstupních surovin pro výrobu bioplynu.

Podobná situace je i u sirných sloučenin, které zatím zůstávají v tomto výzkumu zatím v pozadí. Jako zajímavé se jeví nalezení vhodných měřitelných parametrů, které budou sloužit jako ukazatele možného vzniku sloučenin síry, jejich množství a charakteru vazeb.

2. Bioplynové stanice

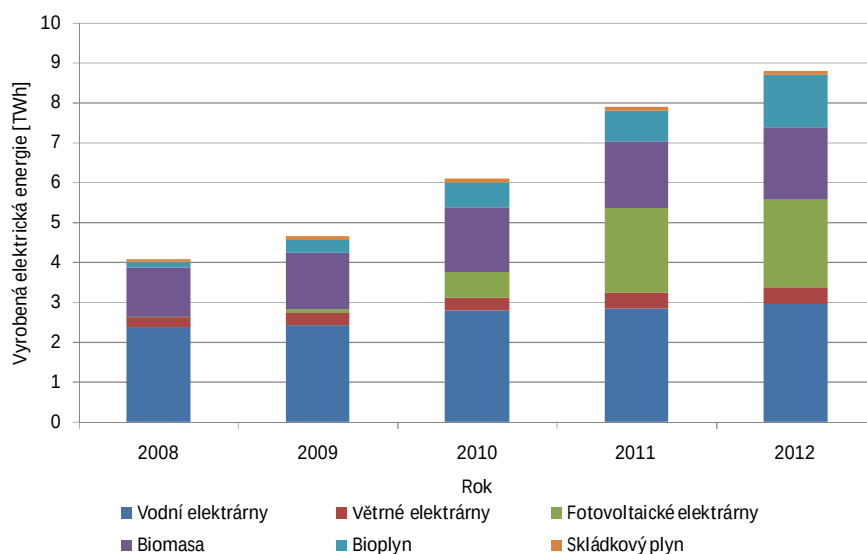
Bioplynové stanice (BPS) jsou dnes rozšířenou biotechnologií využívající procesu anaerobní fermentace pro řízenou konverzi organického uhlíku obsaženého v biologicky rozložitelných materiálech za nepřístupu vzduchu (anaerobní podmínky) na finální produkty, kterými jsou bioplyn a fermentační zbytek. Rozmach bioplynových technologií,

využívajících proces anaerobní fermentace, s sebou přináší v posledních desetiletích rostoucí počet bioplynových stanic ve většině evropských zemí. V tabulce 1 je uveden počet instalovaných bioplynových stanic ve vybraných evropských zemích.

Tabulka 1: Počet bioplynových stanic ve vybraných evropských zemích.

	Celkový počet	Z toho zemědělských
Česká republika	481	360
Dánsko	187	86
Finsko	73	32
Francie	440	57
Holandsko	180	69
Německo	6388	5905
Norsko	185	76
Rakousko	586	350
Švédsko	229	32
Švýcarsko	119	73
Velká Británie	219	65

(podle Euroobserver, 2012)



Obrázek 1:
Výroba
elektrické energie
z obnovitelných
zdrojů v České
republice.

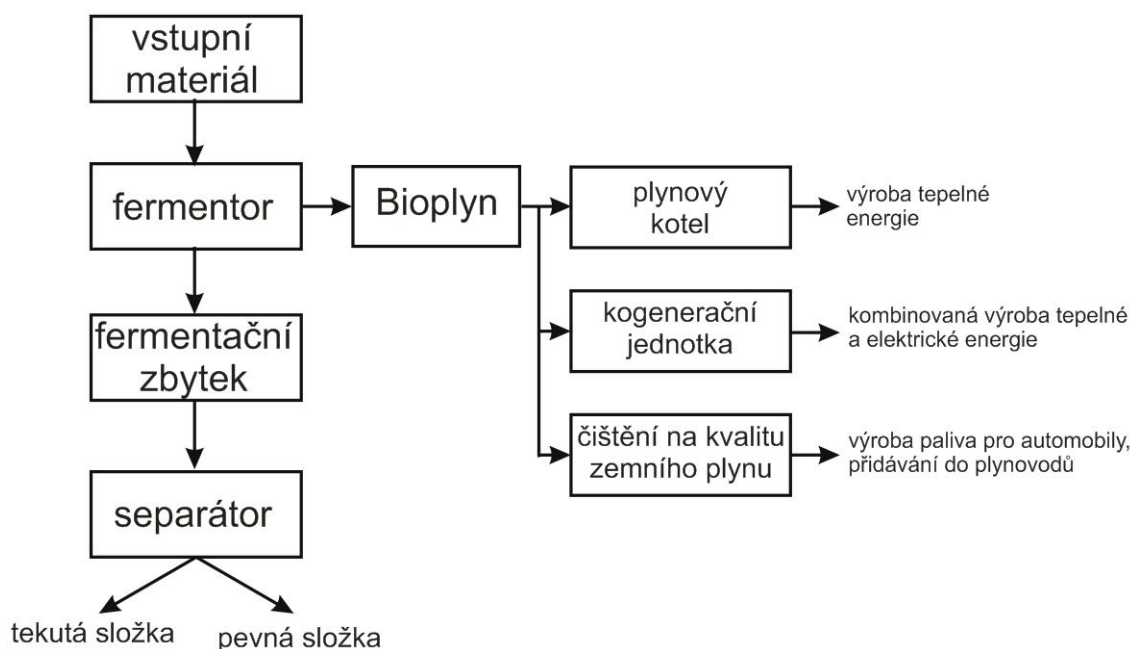
(podle ČSÚ, 2013)

Počet bioplynových stanic v České republice je, jak již bylo uvedeno, v současnosti 481. Tento počet zahrnuje veškeré bioplynové stanice v provozu. Jedná se tedy nejen o zemědělské bioplynové stanice a bioplynové stanice zpracovávající biologicky rozložitelný odpad, označované často jako komunální, ale i bioplynové stanice zpracovávající čistírenské kaly, průmyslový odpad a bioplynové stanice instalované na skládkách odpadů pro zpracování bioplynu vznikajícího v tělese skládky. Bioplynové

stanice se také poměrně významně podílejí na výrobě elektrické energie z obnovitelných zdrojů v České republice, obrázek 1.

Jak již bylo zmíněno, bioplynové stanice můžeme považovat za biotechnologii, ve které je proces výroby bioplynu závislý na interakci mezi různými druhy mikroorganismů. K tomu, aby bylo dosaženo funkčního a stabilního procesu s co nejvyšší produkcí metanu, je důležité vytvořit a udržovat vhodné prostředí pro činnost mikroorganismů (Amon et al., 2006). Díky vhodně nastavené a zvolené technologii bioplynové stanice můžeme maximalizovat výrobu bioplynu jako konečného produktu procesu anaerobní fermentace. V praxi je používáno mnoho technologií pro výrobu bioplynu, v České republice jsou to desítky technologií pro anaerobní zpracování různých druhů materiálů. Tyto systémy se liší zejména v provozních parametrech, přičemž použitá technologie a konstrukce fermentoru závisí primárně na vstupní surovině, která má být zpracována.

Obecně lze říci, že se technologie bioplynových stanic skládá z několika na sebe navazujících technologických celků, které tvoří celek. Obecné schéma bioplynové stanice je znázorněno na obrázku 2.



Obrázek 2: Obecné schéma bioplynové stanice.

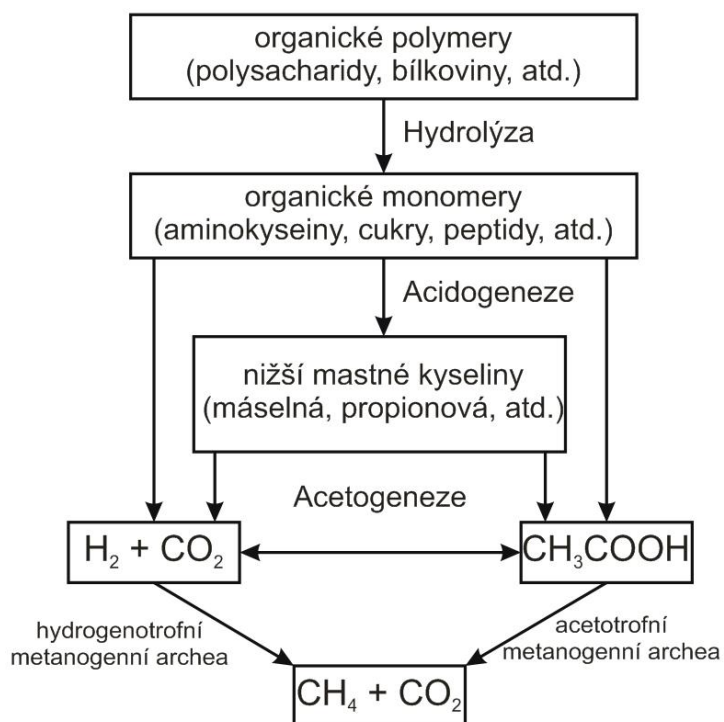
(podle Hobson et al., 1981, upraveno)

3. Proces anaerobní fermentace

Proces anaerobní fermentace je složitý biochemický proces, při kterém dochází v několika na sebe navazujících krocích, hydrolýze, acidogenezi, acetogenezi a metanogenezi díky činnosti mikroorganismů k rozkladu organických látek obsažených ve vstupních surovinách (Stams et al., 2003). Meziprodukty jednotlivých skupin mikroorganismů v jednotlivých krocích jsou spotřebovávány v dalších krocích vzniku bioplynu mikroorganismy jinými. Absence jedné skupiny mikroorganismů může mít negativní dopad na průběh procesu jako celku (Lee et al., 2009; Weiland, 2010).

Mikrobiální diverzita v bioplynových fermentorech je stejně rozsáhlá jako mikrobiální diverzita v trávicím traktu přežvýkavců, kde bylo identifikováno sedmnáct základních kmenů anaerobních mikroorganismů. Tyto mikroorganismy hrají zásadní roli při výrobě bioplynu (Stieb a Schink, 1987). Důležitou roli v tom, které z kmenů anaerobních mikroorganismů budou přítomny ve fermentoru, samozřejmě sehrává povaha vstupního materiálu, který má být zpracováván v bioplynové stanici (Hattori et al., 2001). Druh vstupního materiálu určuje, zdali budou ve fermentoru převládat proteolytické mikroorganismy nebo amylolytické mikroorganismy. Mezi nejčastěji se vyskytující se druhy anaerobních mikroorganismů ve fermentorech bioplynových stanic patří *Bacteroides succinogens*, *Butyrivibrio fibrisolvens*, *Clostridium cellobioparum*, *Ruminococcus albus*, *Ruminococcus flavefaciens*, *Eubacterium cellulosolvens*, *Clostridium cellulosolvens*, *Clostridium cellulovorans*, *Clostridium thermocellum*, *Bacteroides cellulosolvens* a *Acetivibrio cellulolyticus* (Stieb a Schink, 1987). Je nutné si uvědomit, že existuje jasný rozdíl v druzích celulolytických mikroorganismů přítomných v trávicím traktu přežvýkavců a v bioplynové stanici. Zatímco v trávicím traktu přežvýkavců představovali zástupci rodu *Ruminococcus* sp. 60 % z celkového počtu kolonií, ve fermentoru bioplynové stanice převládaly rody *Bacteroides* a *Clostridium* (Switzenbaum et al., 1990).

Zjednodušené schéma průběhu rozkladu biologicky rozložitelných materiálů je znázorněno na obrázku 3 (Pohland a Gosh, 1971).



Obrázek 3: Znázornění rozkladu organického materiálu na bioplyn.

Obecně lze bioplynové stanice rozdělit do tří kategorií v závislosti na zpracovávaných substrátech do tří základních kategorií. Jedná se o zemědělské, čistírenské a ostatní, neboli průmyslové.

4. Rozdělení bioplynových stanic

4.1 Podle druhu zpracovávaného materiálu

Bioplynové stanice dělíme podle druhu zpracovávaného materiálu a v souladu s metodickým pokynem Ministerstva životního prostředí, k podmínkám schvalování bioplynových stanic před uvedením do provozu na:

- zemědělské bioplynové stanice,
- čistírenské bioplynové stanice,
- ostatní bioplynové stanice.

4.1.1 Zemědělské bioplynové stanice

Tyto BPS zpracovávají materiály rostlinného charakteru a statkových hnojiv, resp. podestýlky. Na těchto bioplynových stanicích není možné zpracovávat odpady podle zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech, ani jiné materiály, které spadají pod Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1069/2009 o hygienických pravidlech pro vedlejší produkty živočišného původu a získané produkty, které nejsou určeny k lidské spotřebě.

Na zemědělských bioplynových stanicích je možno zpracovávat zejména následující materiály:

Suroviny živočišného původu

- kejda prasat
- hnůj prasat se stelivem
- kejda skotu
- hnůj skotu se stelivem
- hnůj a stelivo z chovu koní, koz, králíků
- drůbeží exkrementy, včetně steliva

Suroviny rostlinného původu

- sláma všech typů obilovin i olejin
- plevy a odpad z čištění obilovin
- bramborová nat' i slupky z brambor
- řepná nat' z krmné i cukrové řepy
- kukuřičná sláma i jádro kukuřice
- travní biomasa nebo seno (senáže)
- nezkrmitelné rostlinné materiály (siláže, obiloviny, kukuřice)

Cíleně pěstovaná biomasa

- obiloviny v mléčné zralosti (celé rostliny) čerstvé i silážované
- kukuřice ve voskové zralosti (celé rostliny) čerstvá i silážovaná
- kukuřice vyzrálá (celé rostliny) čerstvá i silážovaná
- krmná kapusta (celé rostliny) čerstvá i silážovaná
- dřevní biomasa (štěpky anebo řezanka z listnatých dřevin z rychloobrátkových kultur anebo z průklestů)

4.1.2 Čistírenské bioplynové stanice

Tyto BPS pracovávají pouze kaly z čistíren odpadních vod a jsou nedílnou součástí čistíren odpadních vod (ČOV). Technologie anaerobní fermentace je využívána za účelem anaerobní stabilizace kalu vznikajícího na čistírnách odpadních vod. Tyto technologie nejsou určeny ke zpracování biologicky rozložitelných odpadů a k nakládání s odpady, ale slouží pouze jako součást kalového hospodářství ČOV jako celku. Do tohoto zařízení nevstupují jiné materiály než kaly z ČOV, žump a septiků a odpadní voda. V případě, že jsou do těchto nádrží na anaerobní fermentaci přidávány jiné odpady podle zákona o odpadech, jedná se o ostatní bioplynové stanice. Na tato zařízení se pak vztahují všechny požadavky zákona o odpadech a jeho prováděcích předpisů. U bioplynových stanic pracujících pouze v režimu ČOV nejsou požadovány zásobní nádrže na anaerobně stabilizovaný kal. Tyto technologie pracují v režimu čistíren odpadních vod, které mají ve svém provozním řádu zapracovány podmínky nakládání s aktivovaným kalem a anaerobně stabilizovaným kalem.

4.1.3 Ostatní bioplynové stanice

Bioplynové stanice, zpracovávající ostatní vstupy, mohou zpracovávat bioodpady uvedené v tab. 3 v příloze 2., případně substráty uvedené v odstavci 4.1, 4.2 a 4.3 metodického pokynu Ministerstva životního prostředí k podmínkám schvalování bioplynových stanic před uvedením do provozu. Pokud BPS zpracovávají vedlejší živočišné produkty (VŽP), spadají pod Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1069/2009 a musí plnit podmínky v něm stanovené. Počet bioplynových stanic sestavený podle druhu zpracovávaného materiálu je uveden v tabulce 2.

Tabulka 2: Počet bioplynových stanic podle druhu vstupních materiálů.

	Celkový počet
Zemědělské	317
Čistírenské	97
Ostatní	73

(podle České bioplynové asociace)

5. Klasifikace substrátů bioplynových stanic podle různých kritérií

2.1 Členění biomasy používané k produkci bioplynu

Biomasu používanou jako substrát pro bioplynové stanice dělíme na biomasu z cíleně pěstovaných plodin, tedy takovou, kterou nelze považovat za biomasu odpadní a biomasu odpadní. Pro členění bylo využito Přílohy č. 1 k vyhlášce 381/2001 Sb., ve znění pozdějších novel (Vyhlášky č. 503/2004 Sb. (účinnost dnem 1.10.2004), č. 168/2007 Sb. (účinnost dnem 19.7.2007), č. 374/2008 Sb. (účinnost dnem 1.11.2008)).

Cíleně pěstované plodiny

- **energetické plodiny** (kukuřice, čirok, šťovík, tritikale, chrastice rákosovitá, křídlatka, aj.)
- **olejniny** (např. řepka olejná)
- **cukrovka, obilí, brambory**

Odpadní biomasa

- **rostlinné zbytky ze zemědělské prvovýroby** (sláma z kukuřice a obilovin, řepková, nespasené zbytky)
 - o 02 01 Odpady ze zemědělství, zahradnictví, lesnictví, myslivosti, rybářství
- **odpady z živočišné výroby** (exkrementy z chovů hospodářských zvířat, zbytky krmiv, odpady z přidružených zpracovatelských kapacit)
 - o 02 01 06 Zvířecí trus, moč a hnůj (včetně znečištěné slámy), kapalné odpady, soustředované odděleně a zpracováváné mimo místo vzniku
 - o 02 02 Odpady z výroby a zpracování masa, ryb a jiných potravin živočišného původu

- **biologicky rozložitelné komunální odpady** (kuchyňské odpady, organické zbytky z údržby zeleně a podobně)
 - o 20 01 08 Biologicky rozložitelný odpad z kuchyní a stravoven
 - o 20 01 25 Jedlý olej a tuk
 - o 20 02 01 Biologicky rozložitelný odpad
- **organické odpady z průmyslových a potravinářských výro** (odpady z provozů na zpracování a skladování produktů rostlinné výroby, jateční a mlékárenské odpady, odpady z lihovarů a konzerváren, vinařských a dřevařských provozoven)
 - o 02 03 Odpady z výroby a ze zpracování ovoce, zeleniny, obilovin, jedlých olejů, kaka, kávy a tabáku; odpady z konzervářského a tabákového průmyslu z výroby droždí a kvasničného extraktu, z přípravy a kvašení melasy
 - o 02 04 Odpady z výroby cukru
 - o 02 05 Odpady z mlékárenského průmyslu
 - o 02 06 Odpady z pekáren a výroby cukrovinek
 - o 02 07 Odpady z výroby alkoholických a nealkoholických nápojů (s výjimkou kávy, čaje a kaka)
- **Odpady z čištění odpadních vod**
 - o 19 08 01 Shrabky z česlí
 - o 19 08 05 Kaly z čištění komunálních odpadních vod
 - o 19 08 09 Směs tuků a olejů z odlučovače tuků obsahující pouze jedlé oleje a jedlé tuky
 - o 19 08 12 Kaly z biologického čištění průmyslových odpadních vod neuvedené pod číslem 19 08 11

5.2 Členění podle geneze substrátu

Zdroje lze podle produkovaného substrátu rozdělit následovně:

- **Exkrementy hospodářských zvířat** (chlévká mrva, kejda, drůbeží trus, podestýlka, atd.).
- **Fytomasa** - siláže, senáže, vybrané druhy energetických rostlin, ekonomicky neprodejné produkty (např. nezkrmené zbytky krmiv, poškozené produkty)
- **Tříděný domovní a komunální odpad**
- **Kaly a shrabky z čistíren odpadních vod**
- Odpady ze zpracovatelského a potravinářského průmyslu (mlékárenský, masný, lihovarnický, cukrovarnický, škrobárenský).
- Specifické a speciální odpady (např. kafilérní odpady, bioodpady z chemické výroby).

5.3 Rozdělení podle teplotního režimu

Je třeba si uvědomit, že proces tvorby bioplynu je naprosto závislý na mikroorganismech, které celý proces provádí. Právě teplota je jedním z nejdůležitějších stavů prostředí, který má na metabolismus přítomných mikroorganismů a tedy i celý proces tvorby bioplynu zásadní vliv. Proto je cílem provozovatelů přizpůsobit technologické podmínky tak, aby bylo vytvořeno co nejvíce vyhovující prostředí jednotlivým druhům mikroorganismů. Z hlediska provozních teplot rozdělujeme anaerobní procesy, podle optimální teploty pro mikroorganismy na psychrofilní (5-30 °C), mezofilní (30-42 °C), termofilní (45-60 °C) a extrémně termofilní (nad 60 °C). Technologie využívající psychrofilní mikroorganismy není v praxi běžně používána, neboť proces tvorby metanu je velmi pomalý.

5.3.1 Mezofilní systémy

V České republice jsou nejvíce zastoupeny technologie, které jsou provozovány v oblasti horní hranice mezofilních teplot, tedy v intervalu 38-42 °C. **Hlavní výhodou** mezofilního systému patří menší náchylnost na změny teploty. Dokáží pracovat i při výkyvech teploty do 3 °C. Proces je však pomalejší a je třeba projektovat větší reaktory počítající s delší dobou zdržení. Dochází také k nižšímu stupni rozkladu organické hmoty a je tedy vyprodukováno menší množství bioplynu.

5.3.2 Termofilní systémy

Termofilní proces probíhá při teplotách 45-60 °C. Je velmi rychlý, dosahuje vyššího stupně rozkladu, ale produkovaný bioplyn má nižší obsah metanu. Termofilní bakterie jsou velmi citlivé na změny teploty, snáší denní výkyvy pouze do 1 °C. Toto může být velký problém při dávkování substrátu. Celý proces je tedy z hlediska udržení stálé teploty velmi náročný na řízení. Potřebná vysoká teplota také zvyšuje energetické nároky procesu metanogeneze. **Výhodou** vysoké teploty procesu je zajištění hygienizace substrátu.

5.4 Rozdělení podle počtu procesních stupňů

Tvorba metanu probíhá obecně ve čtyřech fázích rozkladu organické hmoty. Jednotlivé fáze jsou zajišťovány různými druhy mikroorganismů, které mají rozdílné nároky na optimální podmínky metabolismu. Patří sem zejména pH, teplota a obsah kyslíku.

V případě jednostupňového systému probíhají všechny fáze transformace v jednom reaktoru. Vzhledem k tomu, že jednotlivé metanogenní fáze probíhají za různých optimálních podmínek, je uplatněn kompromis, jehož důsledkem je nižší výkonnost bioplynové stanice, než v případech vícestupňových technologií. Tyto stanice mají menší pracovní objem fermentoru vztažený na výkon kogenerační jednotky. Vyšší produkce bioplynu je dosaženo zkrácením doby zdržení přibližně na 35 až 40 dní. V procesu transformace energie jsou tak využity pouze snadno rozložitelné látky, jejichž dostatek je zajištěn intenzivním přidáváním čerstvého materiálu. Na jednostupňových bioplynových stanicích je také často použita technologie dezintegrace, kdy je materiál před vstupem do

reaktoru rozmělněn. Zvýšením reakčního povrchu tak dochází k rychlejšímu rozkladu, což vede k částečné kompenzaci kratší doby zdržení.

Vícestupňové systémy fermentace respektují rozdílné potřeby mikroorganismů zabezpečujících jednotlivé fáze procesu produkce bioplynu. Hlavní část procesu probíhá v prvním stupni fermentace, kdy jsou využity především snadno rozložitelné látky. Poté je materiál veden do dofermentoru, kde dochází k rozkladu hůře rozložitelných organických látek. Optimální doba zdržení pro rozklad nejpoužívanějšího materiálu - kukuřičné siláže, je 90 dní. V současné době však většina provozovatelů zkracuje tuto dobu zdržení na 50 až 60 dní. Důvodem je požadavek na stabilní dosahování maximálního elektrického výkonu kogenerační jednotky a zároveň na úsporu investičních a provozních nákladů spojených s výstavbou a provozem větších fermentorů. Ve fermentačním zbytku tak stále zůstává část energie vázaná ve formě organických látek, které jsou ovšem špatně rozložitelné a produkce metanu z těchto látek je velmi pomalá.

5.5 Způsob plnění

V závislosti na způsobu plnění rozlišujeme technologie diskontinuální, kontinuální a semikontinuální. Pro diskontinuální, neboli vsázkové technologie platí, že materiál je navezen do reaktoru, ten se následně uzavře a fermentace probíhá bez dalšího přidávání materiálu. Pro ustálenou produkci bioplynu se používá více průběžně plněných fermentorů. Tento způsob plnění je nejčastěji využíván při netekuté anaerobní fermentaci.

Nejvíce používanou technologií je semikontinuální. Do fermentoru je dávkováno průběžně menší množství materiálu v součtu odpovídající denní vsázce. Interval dávkování bývá nejčastěji jedenkrát za hodinu. Dávkování tekutých složek (kejda, odpadní vody) se provádí pomocí kalových čerpadel, netekuté složky (siláž, senáž) jsou dákovány pomocí šnekových dopravníků. Zfermentovaný materiál je z reaktoru průběžně odváděn v takovém množství, aby zůstal fermentor stále naplněn. Méně často využívaným je kontinuální způsob plnění, kdy je materiál přiváděn do reaktoru nepřetržitě. Ten je využíván především při zpracování materiálu s velmi nízkou sušinou.

5.6 Rozdělení podle obsahu sušiny

Z pohledu mechanických vlastností substrátu má obsah sušiny významný vliv na jeho čerpatelnost. Mezní hodnota, kdy lze pro dopravu organického materiálu využít čerpadla je přibližně 15 % obsahu sušiny. Podle konzistence zpracovávaného substrátu dělíme anaerobní technologie na tekuté a netekuté. V současné době jsou téměř všechny bioplynové stanice v České republice provozovány v systému tekuté fermentace.

5.6.1 Tekutá fermentace

Směs zpracovávaných substrátů má výslednou sušinu 6-15 %. Výhodou této technologie je, že se dá plně automatizovat, dávkovat pomocí kalových čerpadel a mícháním zajišťovat homogenitu a dobré podmínky pro kontakt bakterií se substrátem. Bývá zpravidla využita pro kontinuální a semikontinuální systém. Nevýhodou je složitost zařízení a možnost poškození pohyblivých součástí. Vzhledem k použití čerpadel je také nutné materiál nejprve rozmělnit, což zvyšuje technologickou náročnost, na druhou stranu dochází při rozmělnění k lepší homogenizaci a zvětšení kontaktní plochy pro mikroorganismy.

5.6.2 Netekutá fermentace

Vyšší sušina materiálu přináší výhodu většího energetického potenciálu vztaženého na jednotku hmotnosti. Ovšem i u těchto technologií je třeba brát ohled na potřeby mikroorganismů, které pro svůj metabolismus potřebují dostatek vody. Obsah sušiny by neměl přesáhnout 50 %. Zpravidla se používají substráty s ještě nižším podílem sušiny, asi 30-35 %. Nevýhodou tohoto zařízení je náročnost manipulace s tuhým odpadem a náročné míchání. Bývají zpravidla využity pro diskontinuální typy fermentorů. Konstrukce fermentoru je boxového typu s plynotěsnými vraty, kam je materiál jednorázově nadávkován. Poté je po dobu jednoho měsíce vyhříván na požadovanou teplotu a v pravidelných intervalech je zkrápěn perkolátem. Perkolát je kapalná fáze fermentovaného materiálu, která prosakuje na dno fermentoru a odtud je čerpadlem odváděna do zásobní nádrže. Tato technologie je vhodná především pro využívání biologicky rozložitelné složky komunálního odpadu a gastronomických odpadů, protože je méně citlivá na obsah nežádoucích příměsí než tekutá fermentace.

6. Bioplyn

Primárním výstupním produktem anaerobního rozkladu biologicky rozložitelných materiálů je bioplyn. Bioplyn můžeme považovat za celosvětově uznávaný obnovitelný zdroj energie získaný z biologicky rozložitelných materiálů. Bioplyn je považován za jednu z nejlepších alternativ k fosilním palivům. Bioplyn je bezbarvý, hořlavý plyn, který vzniká biochemickými procesy při anaerobní fermentaci biologicky rozložitelných materiálů (živočišného, rostlinného nebo průmyslového původu). Jeho majoritní složky tvoří metan 50-70 % objemových a oxid uhličitý 30-50 % objemových. Kromě majoritních složek obsahuje bioplyn také sirovodík, vodík, vodní páru, siloxany, aromatické a halogenové sloučeniny (tabulka 2). Obsah minoritních složek v bioplynu, z nichž některé můžeme považovat za rizikové, je významně ovlivněn druhem zpracovávaného vstupního materiálu. V plynu vznikajícím na skládkách odpadů byly například diagnostikovány aromatické heterocyklické sloučeniny, ketony alifatických sloučenin, terpeny, alkoholy, halogenované alifatické sloučeniny (Allen et al., 1997; Eklund et al., 1998; Shin et al., 2002). Odpad z domácností a průmyslu, který může obsahovat čisticí prostředky, pesticidy, farmaceutika, plasty, syntetické textilie, nátěrové hmoty apod., velmi negativně ovlivňuje koncentraci rizikových sloučenin v bioplynu. Naopak bioplyn vyráběný ze zemědělsky cíleně produkovaných plodin obsahuje nejmenší množství potenciálně rizikových sloučenin (Reinhart, 1993). Základní fyzikální vlastnosti bioplynu jsou uvedeny v tabulce 4. Způsoby využití bioplynu jsou znázorněny na obrázku 4.

Tabulka 3: Složení bioplynu.

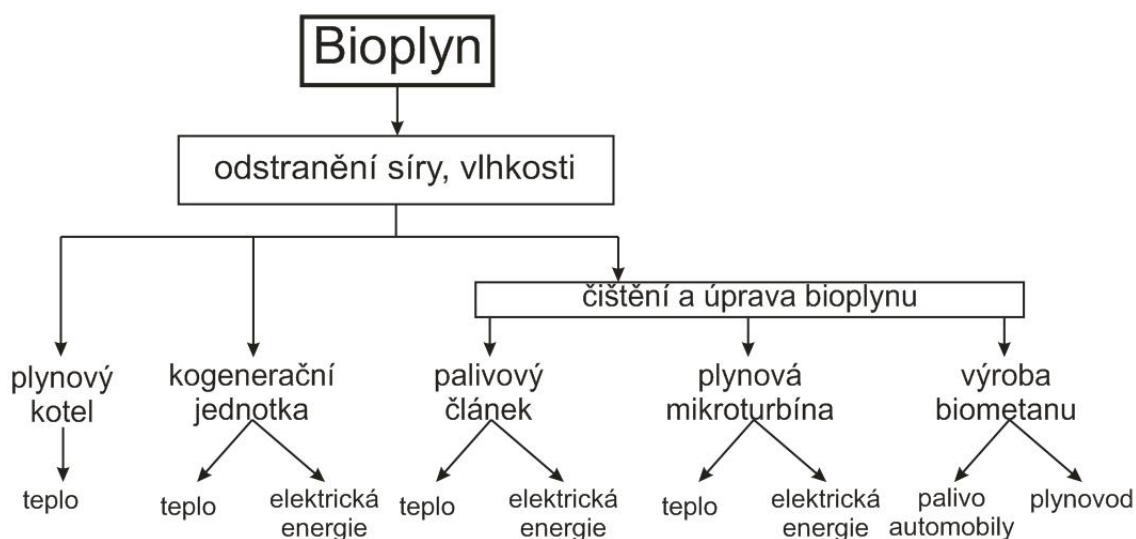
Sloučenina	Chemický vzorec	Koncentrace
Metan	CH ₄	55-70 [% obj.]
Oxid uhličitý	CO ₂	30-45 [% obj.]
Dusík	N ₂	0-5 [% obj.]
Kyslík	O ₂	<1 [% obj.]
Uhlovodíky	C _n H _{2n+2}	<1 [% obj.]
Sirovodík	H ₂ S	0-0,5 [% obj.]
Amoniak	NH ₃	0-0,05 [% obj.]
Vodní pára	H ₂ O	1-5 [%obj.]
Siloxany	C _n H _{2n+1} SiO	0-50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

(podle Reinhart, 1993, upraveno)

Tabulka 4: Základní fyzikální vlastnosti bioplynu a jeho hlavních složek.

Parametr	jednotka	bioplyn	metan	oxid uhličitý	vodík	sirovodík
Výhřevnost	[MJ·m ⁻³]	18-25	33-35	-	10-11	11-12
Práh vzplanutí	[% obj.]	6-12	5-15	-	4-80	4-45
Zápalná teplota	[°C]	650-750	650-750	-	585	270
Kritický tlak	[MPa]	4,7	4,7	7,4	1,3	8,9
Kritická teplota	[°C]	-82,5	-82,5	31	-239,9	100,4
Měrná hmotnost	[kg·m ⁻³]	1,2	0,714	1,977	0,09	1,536

(zdroj: Hobson et al., 1981, upraveno)



Obrázek 4: Způsoby využití bioplynu.

(zdroj: Reinhart, 1993, upraveno)

Jak vyplývá z obrázku 4, bioplyn je možno využívat v mnoha aplikacích a průmyslových odvětvích. Často je však toto využití spojeno s nutností čištěním bioplynu, tak aby bylo dosaženo co nejvyššího objemového procenta metanu (CH₄) v bioplynu. Čištění bioplynu zahrnuje několik dílčích kroků, odstranění nečistot (především sloučenin síry), odstranění vlhkosti a případné odstranění oxidu uhličitého (CO₂). Standardně bývá jako první sloučenina odstraňován z bioplynu sirovodík (H₂S), dále potom voda (H₂O) a oxid uhličitý (CO₂). V případě bio-metanu by se mělo maximální množství oxidu uhličitého (CO₂) pohybovat v rozpětí 2–4 %.

7. Sirné mikrokomponenty v bioplynu

Mimo požadovaného metanu (CH_4) a jsou v bioplynu obsaženy makro- a mikrokomponenty, které lze označit také jako balastní látky. Patří mezi ně oxid uhličitý, dusík, kyslík (do 1 %), u vysoce zatížených anaerobních reaktorů 3 % vodíku a v neposlední řadě sloučeniny síry. Tyto látky buď negativně ovlivňují využití získaného bioplynu, nebo jeho využití přímo brání. Typickým představitelem sirných sloučenin v plynech je H_2S , který může dosahovat i značně vysokých koncentrací pohybujících se v jednotkách až desítkách g/m^3 plynu. Bioplyn může dále obsahovat i malé množství organických sloučenin síry, například thioly. V závislosti na složení substrátu (např. také krmiv hospodářských zvířat) obsahuje bioplyn sirovodík v množství 0,1 až 1 objemových procent. Při provozním sledování bioplynových stanic bylo v bioplynu maximálně 0,7 % sirovodíku (průměrně 0,3 až 0,35 %), tedy asi trojnásobné množství v porovnání s bioplynem z městských čistíren.

Tabulka 5: Obsah sirovodíku v bioplynu podle substrátu (podle Straka et al., 2006).

Druh substrátu	Koncentrace H_2S [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
potravinařské odpady s vysokým obsahem proteinů	

Tabulka 6: Rozsah obsahu sloučenin síry v bioplynu (podle Straka et al., 2006).

Složka	Koncentrace [mg/m^3]
methylmerkaptan	0,1 - 30
ethylmerkaptan	0 - 20
dimethylsulfid	1,6 - 4
diethylsulfid	0,02 - 40
sirouhlík	< 0,5 - 20
karbonylsulfid	< 0,1 - 1,9

Síra je v bioplynu přítomna v nejjednodušší sirné sloučenině - v sirovodíku (sulfan, H_2S) nebo jako síra organicky vázaná v podobě merkaptanů, organických sulfidů či disulfidů (Jeníček et al., 2007).

Tabulka 7: Rozdělení bioplynu podle obsahu sirovodíku pro potřeby technologií (podle Straka et al., 2006):

Obsah sirovodíku slovně	Koncentrace [mg/m^3]
nevýznamný obsah	do 50
nízký obsah	50-250
střední obsah	250-1500
vysoký obsah	nad 1500

Sirovodík při spalování vytváří oxid siřičitý, který znečišťuje ovzduší a ve spojení s vodou má korozivní účinky. Odsiřování je proto důležité při použití bioplynu jako paliva kogeneračních jednotek, kdy výrobci požadují maximální obsah sulfanu v bioplynu do 500 mg/m^3 . Instalace a provoz odsiřovací technologie znamená zvýšení investičních a provozních nákladů. Podle našich zkušeností však někteří provozovatelé považují za levnější častou výměnu oleje, častější servis s výměnou poškozených částí kogeneračních jednotek, než investici do odsiřovacího zařízení.

V bioplynu obecně je síry podstatně méně, než ve všech ostatních fosilních palivech. Hnědé uhlí obsahuje např. 2 až 4 % síry, těžké topné oleje a mazut asi 2 % a lehký topný olej až 1 % síry. Vedle zemního plynu je proto bioplyn palivo, které znečišťuje ovzduší oxidem siřičitým nejméně.

8. Cyklus síry

Přestože sloučeniny síry představují v koloběhu prvků na planetě Zemi relativně malé množství hmoty, jedná se o velmi významné složky živé biomasy i neživé přírody. Cyklus síry se tak stává jedním z nejvýznamnějších biogeochemických fenoménů.

Jedním z hlavních činitelů v cyklu síry jsou bakterie oxidující sulfidy a fototrofní sirné bakterie, které v metabolických procesech přeměňují síru ve formě sulfidů na sírany. Druhým, neméně významným činitelem je činnost bakterií, které využívají sírany jako oxidační činidlo pro dýchání. Naprostá většina mikroorganismů a rostlin využívá k produkci biomasy sírany a tím je současně redukuje v procesech asimilační redukce síranů. Živočiškové obecně přijímají síru ve formě redukováných sloučenin, především aminokyselin. Nejhojnější skupinou bakterií z hlediska tzv. cyklu síry jsou bakterie redukující sírany a bakterie oxidující sulfidy. Bakterie redukující sírany používá sírany jako oxidační činidla a tím získává energii na přeměnu organického uhlíku. V tomto procesu, tzv. disimilační redukci síranů se jako vedlejší produkt uvolňuje sirovodík. Druhou významnou skupinou jsou bakterie, které svou činností oxidují sulfidy využitím chemolitotrofních nebo fototrofních procesů s využitím oxidu uhličitého a žijí syntropicky s bakteriemi redukujícími sírany (Khun et al., 2008). Biochemický cyklus síry a uhlíku je v tomto smyslu velmi provázaný.

Síra je obsažena v řadě molekul podílejících se na fungování živých organismů (např. methionin, cystein aj.). Sírany jsou obecně považovány za účinný detoxikační prostředek v metabolických procesech. Metabolické produkty často reagují se sirnými sloučeninami za vzniku netoxických látek, např. esterů organických kyselin. Rostliny přijímají síru v podobě síranů, z nichž je využívána síra pro syntézu aminokyselin a bílkovin.

Všechny tyto procesy se uplatňují nebo mohou uplatňovat při vzniku sirných škodlivin při výrobě bioplynu, anebo naopak při eliminaci těchto škodlivin mikrobiální cestou.

9. Aminokyseliny jako původci síry v substrátech bioplynových stanic

Obecným substrátem pro výrobu bioplynu jsou látky organického původu, a o rostlinného i živočišného. Podle zaměření bioplynové stanice, geografické pozice a technologických postupů jsou tak substráty skládány z proměnlivých množství základních skupin látek tvořících živé organismy. Polární organické látky, důležité pro organismy jsou sacharidy,

organické kyseliny, aminokyseliny a nukleotidy. Sloučeniny síry jsou v průmyslovém bioplynu zpravidla minoritní složkou. V případě, že vstupní substrát obsahuje vysoké množství tzv. prekurzorů síry, které se v důsledku činnosti mikroorganismů při výrobě bioplynu mění na sirovodík (sulfan, H_2S). Jedná se především o bílkoviny s vysokým podílem aminokyselin s obsahem sirných funkčních skupin.

Přirozené aminokyseliny obsažené v bílkovinách (proteinech) mají aminoskupinu v poloze alfa. V neutrálním prostředí jsou přítomny prakticky výhradně ve formě obojetných iontů, postranní řetězec R, kterým jsou jednotlivé aminokyseliny odlišovány může být polární nebo nepolární. Polarita postranních řetězců je důležitá pro některé vlastnosti bílkovin, do nichž jsou aminokyseliny zabudovány. Např. cystein je poměrně málo polární; jeho skupina -SH je velmi reaktivní, dva cysteiny se mohou spojit disulfidovou vazbou -S-S- na cystin. Volné aminokyseliny se v organizmech vyskytují v malém množství, jsou to substráty pro syntézu bílkovin. Bílkoviny všech organismů obsahují dvacet základních aminokyselin. Jejich seřazení v molekule daného druhu je charakteristické a geneticky určené, nazývá se primární struktura bílkoviny. Bílkoviny tvoří charakteristické koloidní roztoky. Bílkovinu charakterizuje nejen primární struktura, ale také uspořádání polypeptidového řetězce ovlivněné vodíkovými vazbami a často také kovalentní disulfidová vazba -S-S-. Disulfidová vazba vzniká spojením, resp. oxidací sulfhydrylových skupin dvou zbytků cysteinu.

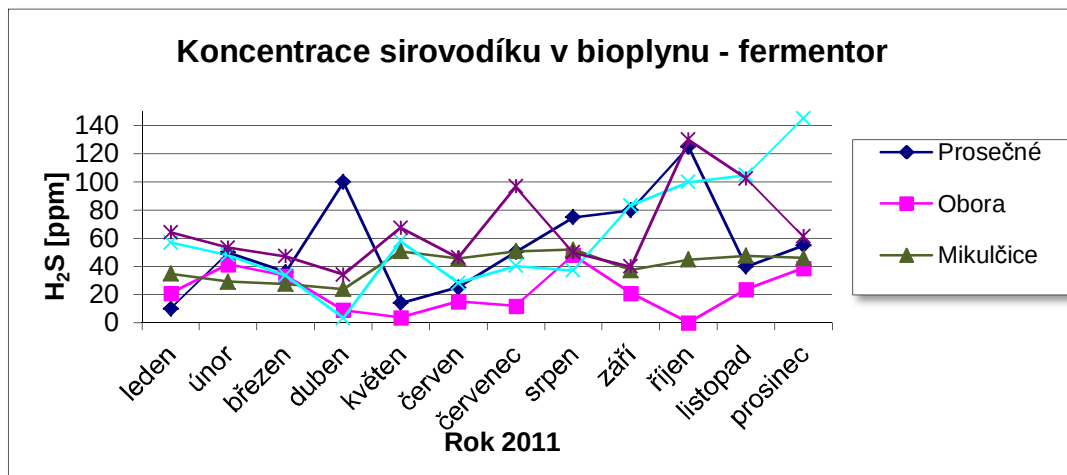
Sirovodík (sulfan, H_2S) společně s amoniakem (čpavek, NH_3) a řadou dalších látek vzniká v průběhu *acidogeneze*. Dalším zdrojem sirovodíku v technologii anaerobní digesce je přítomnost sulfát redukujících bakterií, které využívají jako svůj terminální akceptor elektronů síran a redukují ho do podoby sirných sloučenin s oxidačním stavem -2.

Predikce vznikajícího sulfanu v bioplynu se provádí na základě chemické analýzy vstupních substrátů, zejména s přihlédnutím k zastoupení sirných aminokyselin.

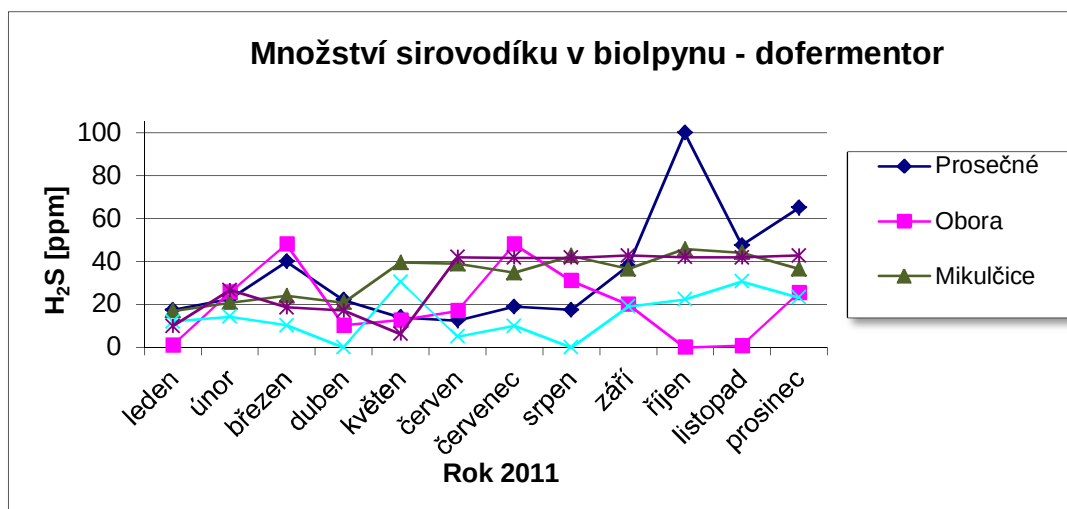
10. Sirné sloučeniny v praxi

Od roku 2010 jsou ve spolupracujících zemědělských organizacích pro potřeby výzkumu sledovány různé provozní parametry. Smyslem tohoto provozního monitoringu je výzkum závislostí mezi parametry vstupních surovin, podmínkami procesu a parametry výstupních produktů. Pochopení závislostí a jejich společný vliv na zkoumané technologie je zásadní pro dosažení vysokých produkci co nejčistšího bioplynu s vysokým obsahem metanu,

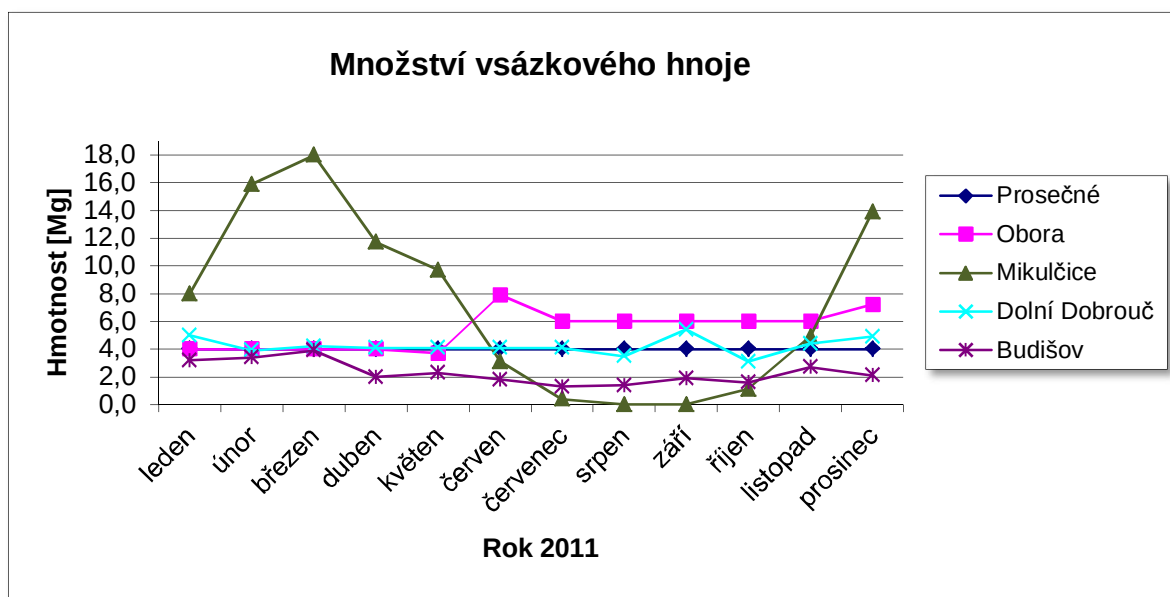
společně s produkcí kvalitního fermentačního zbytku, který je možno dále využívat. Výsledky monitoringu některých parametrů z roku 2011 jsou uvedeny v grafech 1 až 8.



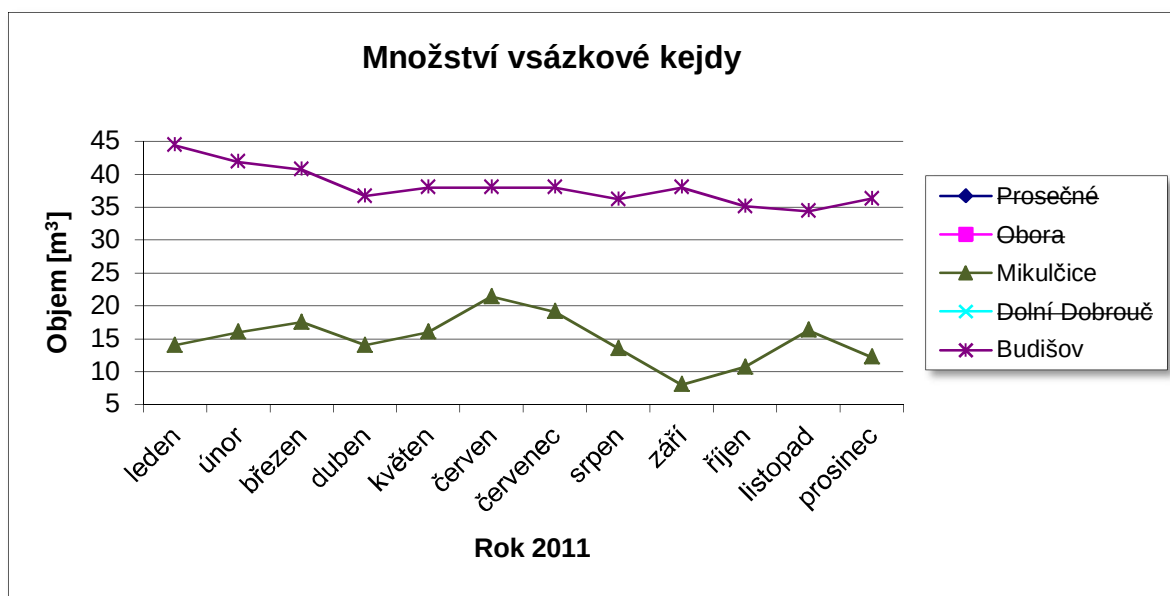
Graf 1: Vývoj koncentrace produkovaného sirovodíku v bioplynu ve fermentoru v 5ti sledovaných bioplynových stanicích.



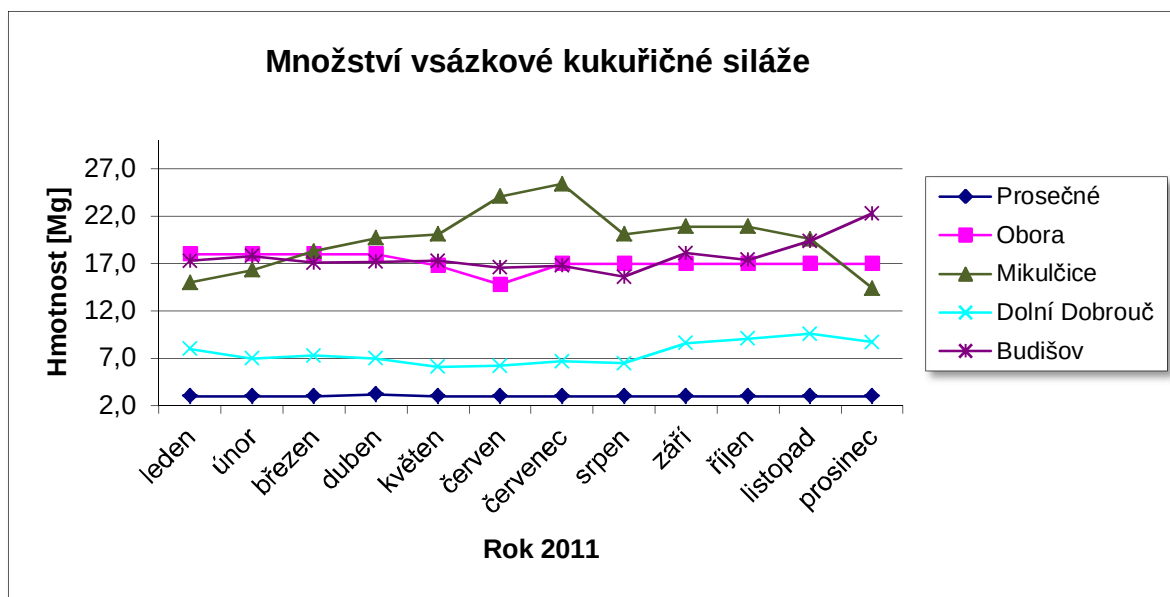
Graf 2: Vývoj koncentrace produkovaného sirovodíku v bioplynu ve dofermentoru v 5ti sledovaných bioplynových stanicích.



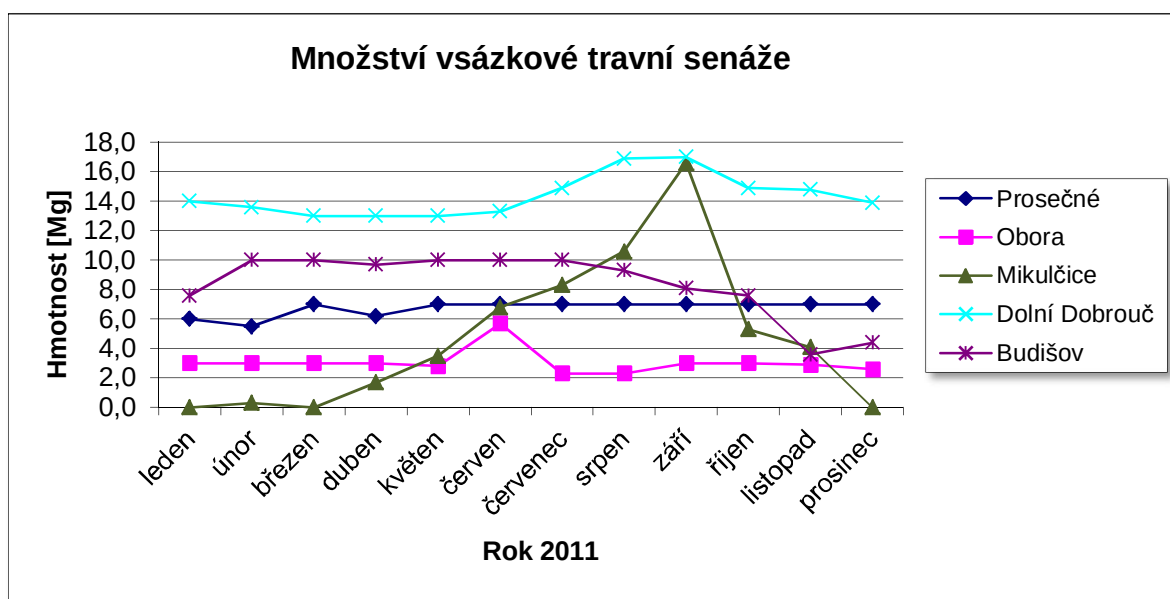
Graf 3: Množství vsázkového hnoje v 5ti sledovaných bioplynových stanicích použitého v roce 2011.



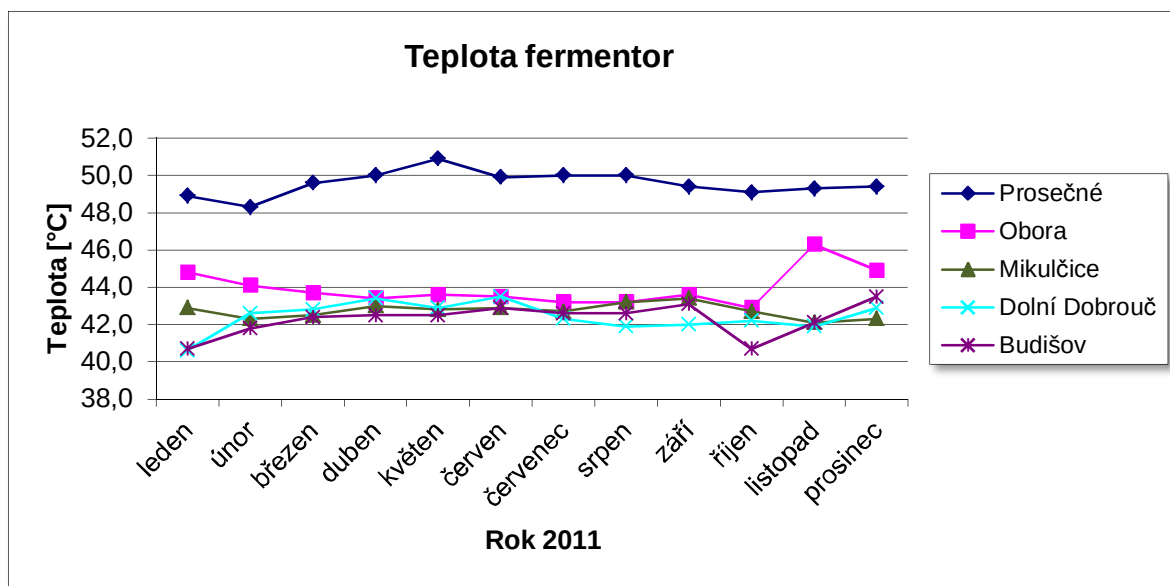
Graf 4: Množství vsázkové kejdy v 5ti sledovaných bioplynových stanicích použité v roce 2011.



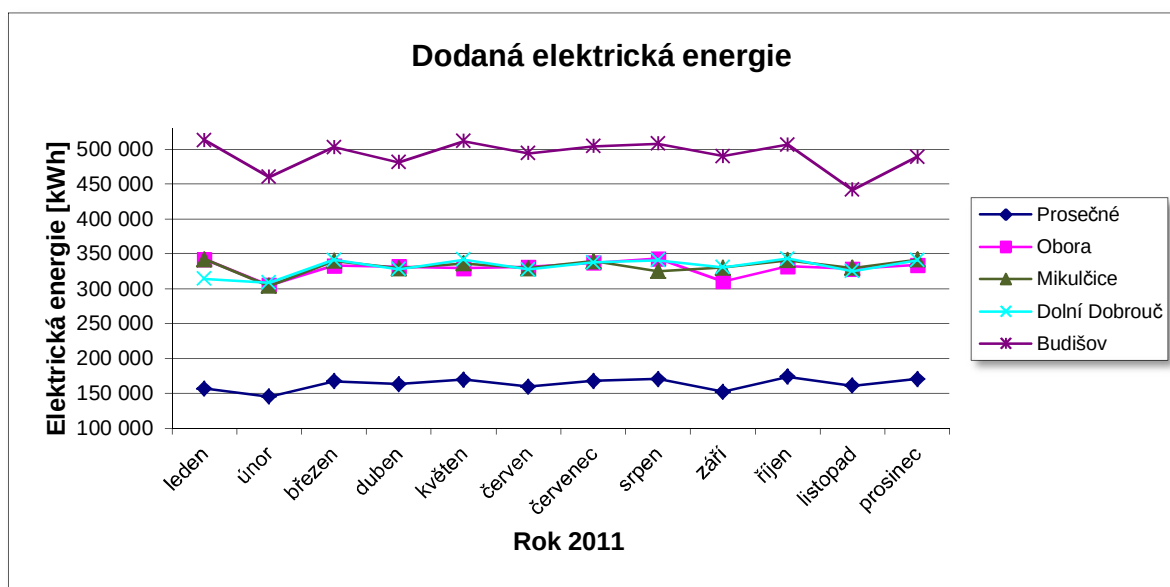
Graf 5: Množství vsázkové kukuřice v podobě siláže v 5ti sledovaných bioplynových stanicích použité v roce 2011.



Graf 6: Množství vsázkové travní senáže v 5ti sledovaných bioplynových stanicích použité v roce 2011.



Graf 7: Provozní teplota fermentoru v 5ti sledovaných bioplynových stanicích v roce 2011.



Graf 8: Množství dodané elektrické energie z 5ti sledovaných bioplynových stanic za rok 2011.

11. Čištění bioplynu

Základní úprava bioplynu spočívá v odstranění vlhkosti a odsíření. Přítomnost sirovodíku v bioplynu je a závisí zejména na druhu vstupních surovin. Koncentrace sirovodíku v bioplynu se pohybuje obvykle v rozpětí mezi 80 až 10 000 ppm. Sirovodík je generován zejména při redukci sirných bílkovinných sloučenin. Spalováním sirovodíku vzniká oxid siřičitý, který způsobuje korozi pohyblivých částí kogeneračních jednotek a má negativní vliv na životní prostředí. Reakcí sirovodíku s kyslíkem vzniká kyselina sírová, která působí korozivně na konstrukční prvky bioplynových stanic.

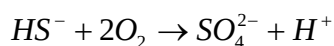
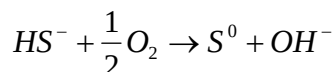
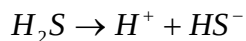
Odsíření plynu na bioplynové stanici je považováno za jednu z nejdůležitějších úprav bioplynu. K odsíření bioplynu je možno využít následujících metod.

11.1 Biologické metody

Biologických metody pro odstranění sirovodíku (H_2S) z bioplynu jsou dnes velmi široce využívanou metodou, která je ekonomicky výhodná a šetrná k životnímu prostředí (Duan et al, 2006; van der Zee et al, 2007). Použití chemotrofních mikroorganismů rodu *Thiobacillus* je zatím jediným řešením biologického čištění bioplynu. Snaha najít a použít i další vhodné druhy mikroorganismů nebyla zatím úspěšná a to i přes experimenty například s fototrofními mikroorganismy rodu *Chlorobium limicola* schopné oxidovat sirovodík (H_2S) v přítomnosti světla a oxidu uhličitého (CO_2).

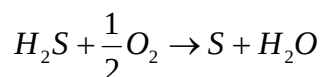
Chemotrofní thiobakterie jsou schopny oxidovat sirovodík (H_2S) v aerobních i anaerobních podmínkách. Většina thiobakterií jsou autotrofní mikroorganismy, spotřebovávající oxid uhličitý (CO_2) a generující chemickou energii z oxidace redukovaných anorganických sloučenin, jako je sirovodík (H_2S). Tyto procesy běžně produkují SO_4^{2-} a S^0 jako odpadní produkty. Na druhé straně, některé thiobakterie (tj. *Thiobacillus novellus*, *Thiothrix nivea*) mohou růst buď heterotrofně, nebo autotrofně a mají schopnost využívat dostupný organický materiál jako zdroj uhlíku (např. glukózu, aminokyseliny). Bioplyn, který obsahuje přibližně 30 %_{obj.} oxidu uhličitého (CO_2) je dobrým zdrojem anorganického uhlíku, který je vhodný pro autotrofní bakterie. Při nedostatku kyslíku, mikroorganismy rodu *Thiobacillus* vyvolávají redoxní reakce, které produkují elementární síru S^0 . Naopak,

přebytek kyslíku vede k produkci SO_4^{2-} , a následnému okyselení. Pochody probíhající při čištění bioplynu můžeme vyjádřit následujícími rovnicemi:

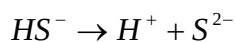
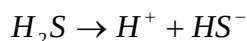
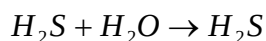


11.2 Chemická absorpce

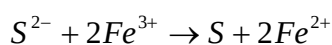
V literatuře můžeme najít několik procesů, které jsou používány k odstraňování sirovodíku (H_2S) z bioplynu. Mnohé z těchto metod pouze odstraňují sirovodík (H_2S) bez jakékoli úpravy, tak aby bylo možno získat stabilnější a cennější produkt, elementární síru (S). Výhodou chemické absorpce, oproti jiným metodám, je právě přeměna sirovodíku (H_2S) na elementární síru (S). Proces chemické absorpce sirovodíku (H_2S) do vodného roztoku železa nabízí vysokou účinnost odstranění sirovodíku a nízkou spotřebu chemikálií, protože vodný roztok železa funguje jako katalyzátor a je možno ho následně regenerovat. Proces čištění můžeme vyjádřit pomocí následujících rovnic:



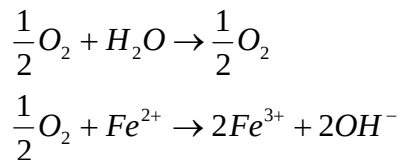
Jak je patrné z výše uvedené reakce, sirovodík (H_2S) je napřed absorbován do vody (H_2O) a následně dochází k disociaci podle těchto rovnic:



Ke vzniku elementární síry (S) dojde podle následujícího reakčního mechanismu:



V průběhu okysličování je vodný roztok železa regenerován. Po okysličení následuje pseudokatalýza, při vzniku aktivní formu železa Fe^{3+} . Tento proces je popsán následujícími rovnicemi:



Výhodou této technologie je vysoká účinnost odstranění sirovodíku z bioplynu a jeho přeměna na elementární síru. Další výhodou je, že proces probíhá při teplotě okolí a není nutné dodávat žádnou aditivní tepelnou energii. Nevýhodou je, že po odstranění sirovodíku (H_2S), zůstává v bioplynu stále oxid uhličitý (CO_2), který je nutno odstranit v další technologii. Konečná cena upraveného bioplynu se odhaduje na 0,17 € za Nm^3 zpracovaného bioplynu.

11.3 Tlaková vodní vypírka

Princip této technologie je založen na fyzikálním principu rozpustnosti plynů v kapalinách. Tato metoda může být použita k odstranění oxidu uhličitého (CO_2) a sirovodíku (H_2S) z bioplynu, protože tyto složky jsou ve vodě rozpustnější více než metan (CH_4). Bioplyn vstupuje do zařízení při vysokém tlaku ve spodní části stojaté válcové nádoby. Voda je rozstříkávána z horní části stojaté válcové nádoby, takže proudí proti směru proudu plynu. Aby byl zajištěn co nejlepší kontakt obou tekutin, může být vnitřní prostor stojaté válcové nádoby naplněn materiálem pro zvýšení reakčního povrchu. Po vysušení vystupujícího plynu, může být obsah metanu (CH_4) 98 % obj. Existují dva základní typy vodní tlakové vypírky.

11.4 Jednostupňová tlaková vodní vypírka

V jednom kroku čištění je prací voda použita pouze jednou. Výhodou tohoto uspořádání je to, že použitá voda není znečištěna stopami sirovodíku (H_2S) a oxidu uhličitého (CO_2). Nevýhodou této techniky je to, že spotřebovává velké množství vody. Tato technika je

vhodná tam, kde se v blízkosti nachází vhodný zdroj technologické vody, například u čistíren odpadních vod.

11.5 Regenerační tlaková vodní vypírka

V této technologii je voda regenerována po vyprání bioplynu. Hlavní výhodou této metody je, že celkové množství spotřebované vody je mnohem nižší ve srovnání s předchozími technologiemi.

Obecně lze konstatovat, že tato technologie vyžaduje velké množství vody. Například, regenerační tlaková vodní vypírka, která zpracovává, 330 Nm³ bioplynu za hodinu spotřebuje přibližně 1 500 dm³ vody za hodinu. Konečná cena upraveného bioplynu se odhaduje na 0,13 € za Nm³ zpracovaného bioplynu.

11.6 Adsorbce při změně tlaku (Pressure swing adsorption)

Tato technologie se využívá k oddělení určité komponenty z bioplynu vysokého tlaku v závislosti na molekulární hmotnosti a afinitě složek bioplynu k adsorbčnímu materiálu. Jako adsorpční materiály jsou používány speciální materiály (např. zeolity, aktivní uhlí, silikátové materiály). Tyto materiály přednostně adsorbují cílové druhy plynů při vysokých tlacích (Cavenati et al., 2005).

Princip funkce vychází z předpokladu, že plyny mají při vysokém tlaku tendenci k zachytávání a adsorbci na pevné povrchy. Platí, že čím vyšší je tlak, tím více je adsorbováno plynu. Při snížení tlaku dojde k desorpci plynu. Tento proces umožňuje separaci samostatných plynů ve směsi, protože různé plyny mají různou tendenci být přitahovány rozdílnou silou k pevným povrchům. V průběhu čištění bioplynu adsorpční materiál adsorbuje sirovodík (H₂S) nevratně. Z tohoto důvodu bývá často před touto technologií zařazeno předčištění bioplynu. Použití zeolitů nebo aktivního uhlí při různých úrovních tlaku je efektivní metodou pro separaci oxidu hlinitého (CO₂) a metanu (CH₄) (Pinto et al., 2008). Aktivní uhlí s přidavkem jodidu draselného reaguje katalyticky s kyslíkem (O₂) a sirovodíkem (H₂S) za vzniku vody a síry.

Proces probíhá nejlépe při 0,7 až 0,8 MPa a 50 až 70 °C. Lože s aktivním uhlím je po nasycení plyny regenerovat nebo vyměnit. Výhodou této technologie vysoká čistota výstupujícího plynu, který obsahuje 97 %_{obj.} metanu (CH₄), nízká spotřeba energie a nízké emise. Hlavní nevýhodou technologie je nutnost snížení koncentrace sirovodíku v bioplynu před jeho čištěním. Konečná cena upraveného bioplynu se odhaduje na 0,40 € za Nm³ zpracovaného bioplynu.

11.7 Kryogenní technologie

Kryogenní separace bioplynu je založena na skutečnosti, že jednotlivé složky bioplynu, oxid uhličitý (CO₂), sirovodík (H₂S) mohou být odděleny od metanu (CH₄) a to díky rozdílné teplotě zkvaldnění každé jednotlivé složky. Kryogenní technologie jsou obecně provozovány při nízkých teplotách, - 100 °C a při vysokých tlacích, přibližně 4 MPa. Princip funkce je takový, že bioplyn proudí přes tepelný výměník, který ochlazuje bioplyn na - 70 °C. Po prvním kroku chlazení následuje kaskáda kompresorů a výměníků tepla, ve které je plyn postupně ochlazen na - 100 °C a zkomprimován na 4 MPa. Následně se v destilační koloně oddělí metan (CH₄) od ostatních složek, zejména sirovodíku (H₂S) a oxidu uhličitého (CO₂). Hlavní výhodou kryogenní separace je vysoká čistota výstupujícího plynu, který obsahuje 99 %_{obj.} metanu (CH₄), stejně jako možnost zpracovávat velké objemové množství bioplynu.

Hlavní nevýhodou je to, že oddělení kryogenní kryogenní procesy vyžadují využití značného technologického zařízení, především kompresory, turbíny a teplo výměníky. Potřeba zařízení zvyšuje investičních a provozních nákladů ve vztahu s jinými možnostmi. Konečná cena upraveného bioplynu se odhaduje na 0,44 € za Nm³ zpracovaného bioplynu (De Hullu et al., 2008).

11.9 Membránové technologie

Použití membránových technologií vychází z dlouholetých zkušeností s touto technologií v chemickém průmyslu. Membrána je porézní materiál, který umožní, aby některé složky bioplyny pronikaly přes její strukturu. Membrány můžou být konstruovány jako moduly

z dutých vláken nebo jiných polymerních látek, které mají vysoký povrch na jednotku objemu. Typické provozní tlaky se pohybují v rozmezí od 2,5 do 4,0 MPa. Čistota plynu na výstupu může být zvýšena počtem membrán, což ale negativně ovlivní, zvýší, ztráty metanu. Existují dvě základní metody membránové separace, membránová separace při vysokém tlaku a adsorpce plyn-kapalina. Vysokotlaký proces membránové separace selektivně oddělí sirovodík (H_2S) a oxid uhličitý (CO_2) od metanu (CH_4). Touto technologií je možno dosáhnout plyn s obsahem 96 %_{obj.} metanu (CH_4).

Adsorpce plyn-kapalina je nově vyvinutý proces, který používá mikroporézní hydrofobní membrány jako rozhraní mezi plynem a kapalinou. Oxid uhličitý (CO_2) a sirovodík (H_2S) jsou rozpuštěny v kapalině, zatímco metan (CH_4) zůstává nad hladinou a je odváděn k dalšímu použití (Harasimowicz et al , 2007).

Výhody membránové separace jsou, jednoduchost, nízké nároky na energii a požadavky na údržbu. Nevýhodou membránové separace je dosahování relativně nízké koncentrace metanu (CH_4) v upraveném bioplynu a vysoké náklady na membrány, které se pohybují kolem 0,12 € na Nm^3 zpracovaného bioplynu. I přes to, že je tato cena nízká ve srovnání s jinými metodami je nutno podotknout, nízkou koncentraci metanu v upraveném bioplynu.

12. Koroze a inkrustace plynokapalnými fluidy

V průmyslových technologiích jsou zcela běžně řešeny korozivní a inkrustační účinky technologických vod (odpadní v., pitná v., minerální v., důlní v., chladicí nebo ohřívací okruhy, chemická výroba, stavební výroba a mnoho jiných odvětví průmyslu). Korozivní a inkrustační procesy při výrobě bioplynu tak zapadají do této rozsáhlé problematiky. Korozivní a inkrustační účinky mají v případě neřešených nebo opomenutých situací velmi nepříznivé následky pro provoz celé technologie. Ve výsledku se projevují zhoršením přestupem tepla při ohřevu nebo chlazení, korozí a zneprůchodněním nebo rozpadem

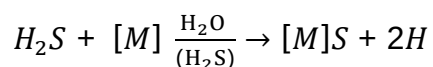
transportních cest, poruchovostí ovládacích a manipulačních prvků a v neposlední řadě i změnami ve složení média.

V případě bioplynových technologií se ke korozivním a inkrustačním účinkům technologických vod přidávají účinky plynů. Na technologické součásti pak působí mnohem efektivněji společně, a tak je také nutno je posuzovat. Většina složek systému je schopna v návaznosti na fyzikálně chemické podmínky (teplota, tlak, mikrobiální aktivita, přítomnost katalyzujících prvků) přecházet mezi fází kapalnou a plynnou, případně také fází pevnou. Smyslem řízení technologického procesu je dostat škodlivé složky do fáze (pevné, kapalné, plynné), kde budou pro požadovanou technologii nejméně závadné.

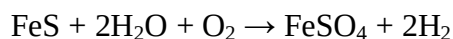
Podstatný korozivní vliv na technologické součásti mají kyselé plyny, především H_2S , CO_2 , dále O_2 a H_2 . Všechny tyto plyny se vyskytují v proměnlivých koncentracích při všech fermentačních procesech. Některé plyny, např. uhlovodíky ve větší koncentraci korozivní vlivy směrem ke konstrukčním ocelím potlačují (Škollová, 1974). Tato skutečnost je dána chemickou aktivitou jednotlivých složek plynů v jejich směsích. Z plynných složek systémů se na vzniku koroze nepodílí pouze dusík N_2 , vzácné plyny (např. argon Ar, helium He), radioaktivní plyny (např. radon Rn).

12.1 Sirovodík

V případě technologií pro výrobu bioplynu je nejzávažnějším plynem **sirovodík H_2S** . Jeho účinky lze pro většinu kovů vyjádřit obecnou rovnicí:



Sirovodík pak ve většině strojních zařízení napadá přednostně ocelové prvky. Na jejich povrchu tvoří černý povlak sulfidu FeS . Tento povlak pak ve vlhkém prostředí vytváří elektrolytický článek s následným hlubokým působením v podobě tzv. důlčkové koroze. Korozivní účinek je efektivnější za přítomnosti CO_2 nebo O_2 . Za přítomnosti kyslíku O_2 pak oxiduje FeS na vodou rozpustný $FeSO_4$.



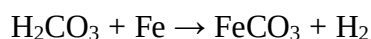
Korozivní účinky produktů spalování bioplynu obsahujícího sirovodík se projevují tvorbou kyseliny sírová, způsobující korozi zařízení, se kterými následně přichází do styku. Typická je vysoká koroze kontaktů zapalovacích svíček, koroze olejových těsnění a ložisek klikové hřídele. Při spalování bioplynu s vysokým obsahem sirovodíku v plynových kotlích dochází ke značné korozi spalínového traktu.

12.2 Vodík a mezikrystalická koroze

Vznik vodíku H, následně H₂ v systému s FeS je podmíněn přítomností H₂S, který brání molekulárnímu seskupování atomů vodíku na molekuly. Atomární vodík pronikáním do kovové mřížky silně podněcuje mezikrystalickou korozi. V místech průniku atomárního vodíku H do kovové mřížky materiálu dochází k tvorbě dislokací a dutin, a v nich pak k rekombinaci atomárního vodíku na vodík molekulární. Tato rekombinace je doprovázena vznikem tlaků 10⁵-10⁷ MPa (Krajča, 1977). Tímto procesem vznikají vzduť materiálu, hloubkové účinky společně s tlakem pak způsobují vznik trhlin, které se následně zvětšují teplotním a mechanickým namáháním konstrukcí. Protože odolnost desulfurikačních bakterií k teplotě za vyššího tlaku roste (za normálního tlaku je optimální teplota růstu bakterií (40 °C), mohou tyto korozivní jevy vznikat i ve velkých hloubkách materiálů.

8.3 Oxid uhličitý

Významným korozivním spoličinitelem v bioplynových technologiích je oxid uhličitý CO₂. Ten působí na různé kovové, ale i nekovové materiály, např. betony. Z kovových materiálů reaguje především se železem, a to v nízkolegovaných uhlíkatých ocelích podle rovnice:



Jedním z produktů koroze je opět vodík, v tomto případě ale molekulární, který není korozivně nebezpečný. Vliv zbytkového kyslíku lze vyjádřit jako:



Touto cestou se regeneruje CO_2 a koroze je nebezpečnější, neboť vzrůstá úměrně parciálnímu tlaku CO_2 . Při parciálním tlaku $>0,05$ MPa a 25°C je koroze možná, při $>0,2$ MPa již nevyhnutelná. Do cca $0,5$ MPa a 25°C rostou korozivní účinky přímo úměrně parciálnímu tlaku, maximum je dosaženo při 3 MPa. Kyslík je v bioplynových technologiích přítomen pouze minimálně, jen v některých případech se do technologických prvků přivádí řízeně. Malé koncentrace kyslíku nemohou sami o sobě působit korozivně. Kyslík je však významným aktivátorem korozivních účinků H_2S a CO_2 .

13. Stavové chování směsí plynů, aktivita a aktivitní koeficient

Moderní výklad reálného chování plynů vychází z existence sil působících mezi molekulami a vychází ze statistické termodynamiky. Interakce částic na termodynamické funkce plynů s tzv. reálným chováním se vyjadřuje jako termodynamické funkce ideálního plynu doplněného korekcemi. Zpravidla je nejprve korigována stanová rovnice, poté se určují korekce všech dalších termodynamických funkcí. Vystihnout však přesně chování reálných plynů v rozsahu všech teplot a tlaků a vyjádřit je rovnicí je úkol v termodynamice nesplnitelný. Proto se ve většině praktických aplikací vychází z empirických hodnot.

Srovnání reálných plynných soustav s ideálním plynem umožňuje termodynamická veličina zvaná **fugacita**, ta je za použití volné entalpie definována vztahem:

$$(dG = RT d \ln f_i), \text{ rep.: } \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = \frac{\mu_i - \mu_i^\circ}{RT}$$

R - univerzální plynová konstanta o rozměru $\text{J kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$

v soustavě SI má hodnotu 8314.

T - teplota

f_i° - standardní fugacita (parciální molární volná entalpie složky i je shodná s chemickým potenciálem μ_i)

Fugacita ideálního plynu je rovna jeho parciálnímu tlaku $f_i^{id} = p_i$.

Protože se vlastnosti reálných plynů za nízkých tlaků do jisté míry blíží plynům ideálním je možné vyjádření fugacity psát: $\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{p} \right) = 1$.

Za vyšších tlaků si však fugacita a parciální tlak reálných plynů rovny nejsou. Na fugacitu pak lze pohlížet jako na korigovaný tlak. V heterogenní soustavě, která je v termodynamické rovnováze, je fugacita libovolné složky ve všech fázích stejná.

Fugacitu lze vyjádřit pomocí fugacitního koeficientu

$$v_i = \frac{f_i}{p_i}, \quad \ln v_i = \ln \frac{RT}{pV} + \int_v^\infty \left(\frac{p}{RT} - \frac{1}{V} \right) dV$$

Fugacita byla původně uvažována pouze pro plynnou fázi, tedy plyny a jejich směsi. V reálných termodynamických úlohách se však zpravidla počítá také s fugacitami kapalně a tuhé fáze včetně jejich roztoků. Jejich fugacity jsou rovny fugacitám par, se kterými je

kondenzovaná fáze (kapalina) nebo tuhá látka v rovnováze. Protože je fugacita pevných látek za normální teploty a tlaku zcela nepatrná, byla pro soustavy s kapalinou a pevnou látkou definována další funkce, která popisuje odchylky od reálného chování – **aktivita**, **termodynamická koncentrace**: $a_i = \left(\frac{f_i}{f_i^o} \right)_T$, je to poměr fugacity složky v uvažovaném stavu k fugacitě téže složky ve standardním stavu. U systémů plyn-voda s vyššími parciálními tlaky rozpuštěných plynů, především H₂S a CO₂ se v termodynamických výpočtech uplatňuje především aktivita plynů.

Spolupůsobením mikroorganismů za přítomnosti uhlovodíků se zbytkovým kyslíkem může oxidovat i část H₂S na H₂SO₄. Vznikající kyselina sírová pak snižuje pH v prostředí a zřetelně urychluje korozi působením CO₂. Při proudění fluid technologickými cestami mohou být korozivní produkty abradovány a odplavovány, což urychluje průběh **koroze** nebo naopak mohou být krystalizací zpevňovány, což korozi zpomalí, ale proces vede k **inkrustaci** a k zanášení technologických prvků.

Intenzita koroze všech materiálů obecně roste s vyššími průtoky plynných i kapalných fluid. Mimo chemické reakce, které jsou urychlovány výměnou reakčních fluid se významně začínají uplatňovat i abraze a eroze materiálů. Nejkomplexnější a tím i nejhorší účinek tak mají plynem sycené kapaliny. V případě bioplynových technologií je nutno reálně řešit všechny typy koroze současně, tedy korozi chemickou, mikrobiální, elektrochemickou, galvanickou, elektrolytickou i mechanickou.

14. Vliv solí

Přítomnost solí, resp. minerálních látek v systému ovlivňuje podstatným způsobem rozpustnost plynů ve vodě, a tím fázovou rovnováhu v systému voda-plyn. Korozivní působení CO_2 je silně ovlivňováno přítomností solí, především chloridů. Přítomnost solí zvyšuje tzv. vysolovacím efektem parciální tlak plynů. Následně pak soli porušují již vytvořenou ochrannou vrstvu – inkrustaci tvořenou zpravidla oxidy a karbonáty na rozpustnější chloridy. Při vyšších koncentracích solí pak tato ochranná vrstva vůbec nevzniká.

Vliv solí nelze v bioplynových technologiích opomíjet. Je třeba uvažovat o jejich případném nechtěném vnosu do reaktorů v podobě oplachových vod ze živočišné výroby, v podobě hnojiv, v odpadech z mobilních WC, v jatečních odpadech a kafilerních produktech, v bioodpadu z komunálního sběru apod.

15. Měření účinků koroze

Nebezpečí koroze a korozivních produktů pro bioplynové technologie je objektivním problémem, jehož význam lze odvodit výpočty a modelováním dat obsahujících složení a koncentrace korozivních fluid, tedy H_2S , CO_2 , O_2 , pH, soli, organické kyseliny atd. Účinky koroze lze také objektivně měřit v praxi. Praktické měření přímo v jednotlivých technologických prvcích zaznamená i vlivy, které jsou často pro modelování kvantitativně jen těžce postihnutelné, jako je syngenetické působení mnoha faktorů, působení bludných proudů atd.

Měření účinků koroze lze snadno provádět tzv. přímou metodou. V praxi se jedná o etalonové plíšky vyrobené z referenčních materiálů o známém složení. Tyto plíšky se na stanovenou dobu zavěšují do jednotlivých technologických prvků a po jejich expozici se měří účinky koroze přímo na nich. V praxi je rozšířeno také indukční měření tloušťky materiálu.



Obrázek 5: 38DL PLUS Ultrasonic Thickness Gage: přístroj na měření tloušťky korozivních produktů. (<http://www.olympus-ims.com/cs/38dl-plus>)



Obrázek 6: Olympus 26 MG: přístroj na měření tloušťky korozivních produktů při praktickém použití. (<http://www.olympus-ims.com/cs/26mg/>)

Laboratorní metody zjišťování korozivních vlastností fluid na jednotlivé materiály vycházejí z metodik používající autoklávové korozní komory ve kterých lze hodnotit statické i dynamické podmínky korozivního prostředí. Zkoušené materiály jsou posuzovány přesným měřením, váhovým úbytkem, elektronovou mikroskopií a rentgenovou difrakcí. Tyto metody jsou velmi přesné, ale náročné na vybavení a finančně nákladné, proto jsou předurčeny pro oblast výzkumu a vývoje.



Obrázek 7:
Moderní korozní komora na Mendelově univerzitě v Brně pro zkoušení materiálů v prostředí solí.
Foto: M. Geršl.



Obrázek 8:
Moderní korozní komora na Mendelově univerzitě v Brně pro zkoušení materiálů v prostředí s obsahem síry.
Foto: M. Geršl.

16. Výzkum koroze v praxi

Výzkum koroze v prostředí bioplynových stanic se v současné době zaměřuje na měření přírůstků koroze v čase, měření přírůstků inkrustace v čase, analýzu korozivních medií a na analýzu korozivních a inkrustačních produktů.



Obrázek 9a, b: Měření přírůstkových zón koroze přístrojem UM-2D v poloprovozních reaktorech a) pro mokrou fermentaci; b) pro suchou fermentaci na Mendelově univerzitě v Brně. Foto: M. Geršl.

16.1 Vliv sirovodíku na údržbu kogeneračních jednotek

Vyšší obsah sirovodíku v bioplynu má vliv na servisní intervaly kogeneračních jednotek. Obecně lze uvažovat, že při dlouhodobém obsahu sirovodíku (H_2S) nad 500 ppm je nutné monitorovat, případně změnit servisní intervaly kogeneračních jednotek. Zvýšená koncentrace sirovodíku v bioplynu způsobuje zejména okyselování olejové náplně kogenerační jednotky, snížení mazací schopnosti oleje, korozi způsobenou reakcí sirovodíku s vodou, usazování sirných sloučenin v kouřovodech a výměnících v případě vzniku rosného bodu. Přehledně jsou defekty zobrazeny na následujících obrázcích.



Obrázek 10: Koroze ojnicního ložiska a vložky válce kogenerační jednotky. (Dirks, 2008)

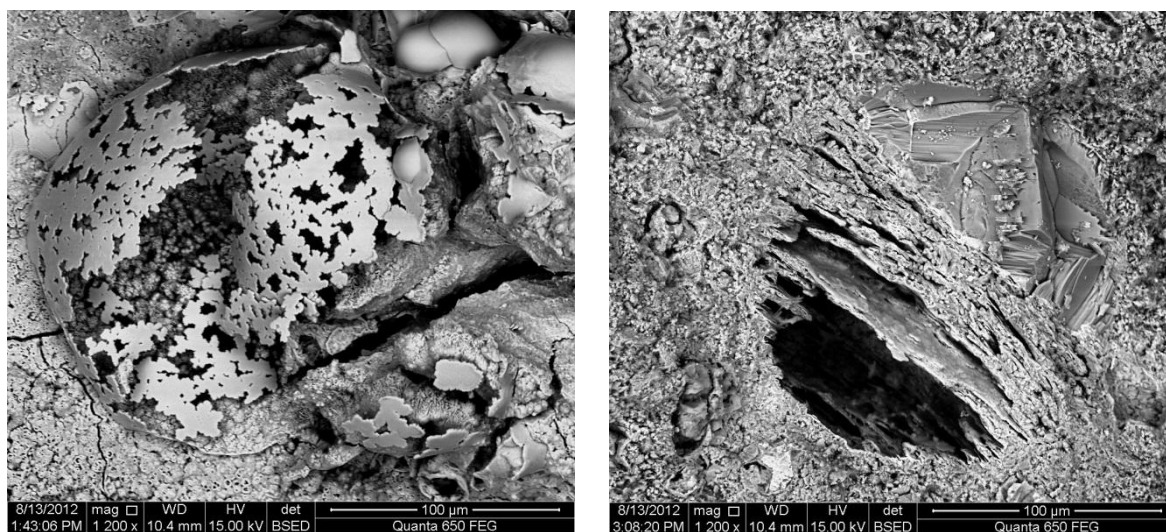


Obrázek 11: Sirné usazeniny v kouřovodech. (Dirks, 2008)

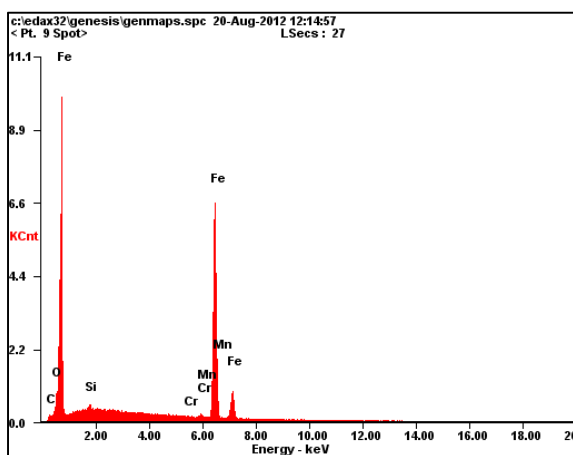
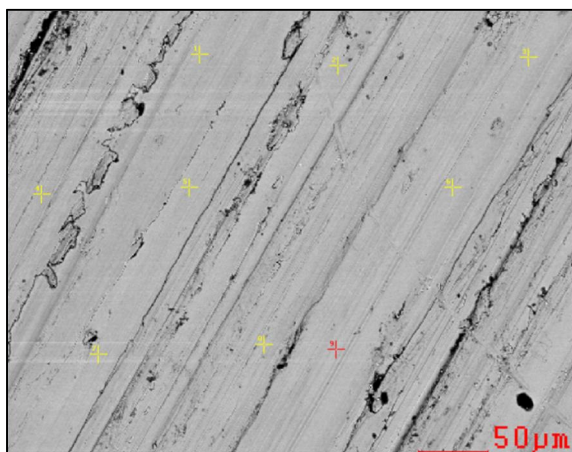


Obrázek 12: Polymerizace oleje. (Dirks, 2008)

Elektronovým mikroskopem (BSE) s elektronovou mikrosondou (EDS) Quanta 650 FEG byly posuzovány korozivní změny na plynovodním potrubí po působení plynného H_2S a CO_2 . Analýzou bylo zjištěno, že se jedná o běžnou uhlíkovou ocel s feriticko-perlitickou strukturou s hrubším zrnem. Analýzou elektronovou mikrosondou (EDS) bylo stanoveno materiálové složení: mangan (Mn) 1,2 %, křemík (Si) 0,4 % a chrómu (Cr) 0,1 %, přičemž obsah křemíku a chrómu lze hodnotit jako velmi nízký. Tento materiál obecně neposkytuje dobrou korozní odolnost ve vlhkém prostředí. Z měření a uvedených snímků je patrná mocnost korozní vrstvy cca 150-180 μm z vnitřní stany potrubí, kudy proudilo korozní medium. Patrné jsou počínající trhliny, které se pod korozními zplodinami šíří dovnitř materiálu. Tento stav by následně mohlo způsobovat havárie s ohledem na možné korozní praskání. Z elektronové mikroanalýzy korozních vrstev, vnější i vnitřní, která byla provedena metodou EDS vyplývá, že se u všech vzorků jedná převážně o oxidy železa (rez, Fe_2O_3), případně uhličitany (CaCO_3).



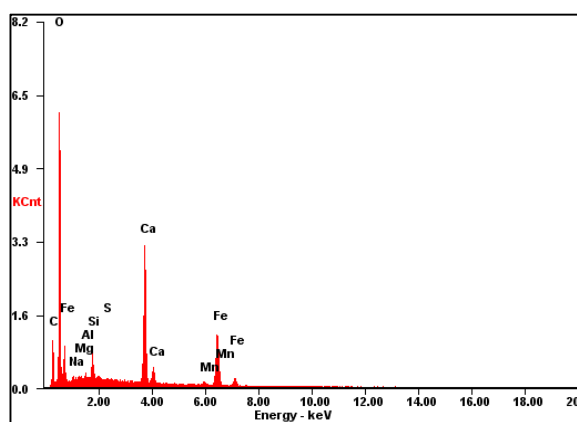
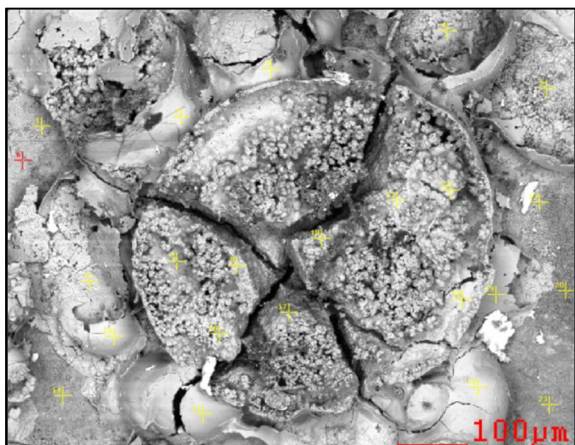
Obrázek 13a, b: a) Produkty mezikrystalické koroze způsobené atomárním vodíkem v prostředí oxidu uhličitého a sirovodíku. Elektronová mikroskopie (BSE, zvětš. 1200x), b) Počínající trhliny, které se pod korozními zplodinami šíří dovnitř materiálu (BSE, zvětš. 1200x). Foto: M. Geršl.



Obrázek 14a, b: Uhlíková ocel potrubního vedení s feriticko-perlitickou strukturou bez korozivních produktů. Elektronová mikroskopie (BSE, EDX), místo analýzy označeno červeným křížkem. Foto, analýza: M. Geršl.

Výsledky mikroanalýzy (BSE, EDX):

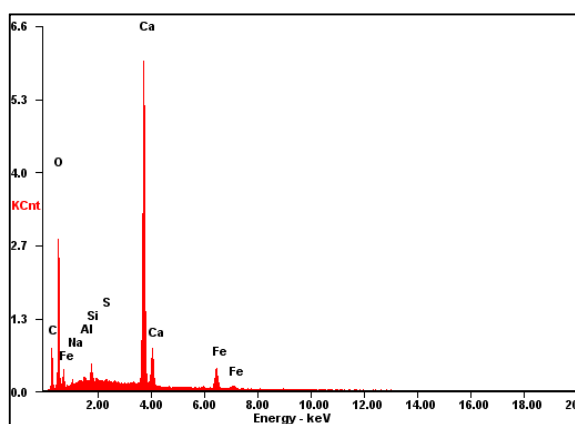
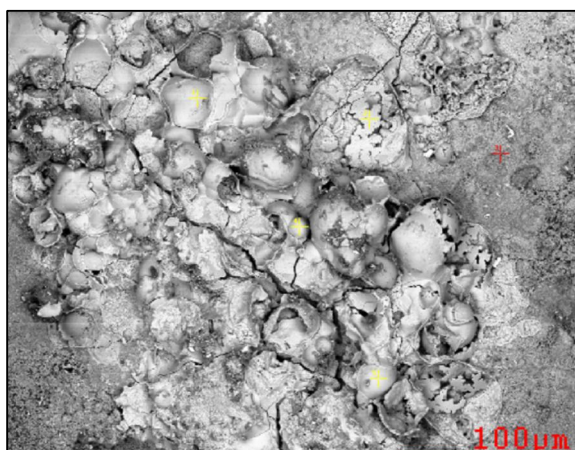
Prvek	Wt%	At%
CK	01,10	04,70
OK	01,73	05,54
SiK	00,43	00,79
CrK	00,10	00,10
MnK	01,21	01,13
FeK	95,44	87,75
Matrix Correction	ZAF	



Obrázek 15: Produkty koroze na uhlíkové oceli s feriticko-perlitickou strukturou. Elektronová mikroskopie (BSE, EDX), místo analýzy označeno červeným křížkem. Foto, analýza: M. Geršl.

Výsledky mikroanalýzy (BSE, EDX):

Prvek	Wt%	At%
CK	08,17	15,89
OK	39,46	57,61
NaK	00,30	00,30
MgK	00,24	00,23
AlK	00,35	00,30
SiK	02,00	01,67
SK	00,17	00,12
CaK	19,75	11,51
MnK	01,47	00,63
FeK	28,08	11,74
Matrix Correction	ZAF	



Obrázek 16: Koroze na uhlíkové oceli s feriticko-perlitickou strukturou (BSE, EDX), místo analýzy označeno červeným křížkem. Elektronová mikroskopie.

Foto, analýza: M. Geršl.

Výsledky mikroanalýzy (BSE, EDX):

Element	Wt%	At%
CK	05,79	11,77
OK	35,15	53,58
NaK	00,41	00,44
AlK	00,24	00,22
SiK	01,09	00,95
SK	00,26	00,20
CaK	46,18	28,10
FeK	10,87	04,75
Matrix Correction	ZAF	

17. Ochrana před účinky koroze

Nejúčinnější a relativně jedinou možnou ochranou před korozí je použití vhodných **antikoročních materiálů**. Směsím H_2S s dalšími korozivními plyny, především CO_2 nejlépe odolávají chrommolybdenové oceli. Odolné jsou také nízkolegované oceli, anebo vysokolegované oceli a litiny. Pro prostředí s přítomností H_2S jsou jednoznačně nevhodné materiály z martenzitickou strukturou. **Povrchová úprava** konvenčních materiálů se je pouze krátkodobým a málo účinným řešením. Plynná fluida postupně difundují přes ochranné povlaky a koroze pokračuje pod ochrannou vrstvou. Životnost běžných ochranných povlaků je značně zkrácena abrazí při čerpání suspenzí. Naopak speciální povlaky z technických minerálů (sklo, čedič aj.) nelze běžně aplikovat pro jejich vysokou cenu. **Inhibitory koroze** užívané v chemickém, naftovém a plynárenském průmyslu jsou chemické látky (fosfáty, boráty, nitráty, aldehydy, aminy, thiocyaniny aj), které vytvářejí ochranný film na povrchu materiálů. Některé z inhibitorů současně **zabraňují růstům inkrustací**. Vzhledem k mikrobiálním dějům probíhajícím v zájmových technologiích je nutno vždy posoudit případný inhibující efekt těchto látek na mikrobiální společenstva. Pro poměrně značné riziko poškození mikrobiálních dějů i pro vysokou cenu inhibitorů se za současného stavu nejeví tato metoda jako výhodná. Účinky **katodové ochrany** jsou významně omezeny pouze na ochranu před elektrochemickými ději, ochranu před celým spektrem korozních dějů však neposkytují.

18. Literatura

- Allen, M. R., Braithwaite, A. & Hills, C. C. (1997). Trace organic compounds in landfill gas at seven U.K. waste disposal sites. – *Environ. Sci. Technol.* 31. 1054-1061, ISSN: 0013-936X.
- Amon, T., Kryvoruchko, V., Hopfner-Sixt, K., Amon, B., Ramusch, M., Milovanovic, D., Bodiroza, V., Sapik, R., Zima, J., Machmuller, A., Zollitsch, W., Knaus, W., Friedel, J., Hrbek, R., Potsch, E., Gruber, L., Steinwidder, A., Pfundtner, E., Wagentristl, H. (2006). Optimierung der Methanerzeugung aus Energiepflanzen mit dem Methanenergiewertsystem. – Project Final report. Within Programlinie. Energiesysteme der Zukunft of the Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie.
- Cavenati, S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., (2005). Upgrade of methane from landfill gas by pressure swing adsorption. *Energy & Fuels*, 19, 2545-2555.
- Cioabla, A. E., Ionel, I., Trif-Tordai, G., Irimescu, A., Vetres, I. (2013). Study on the quality of biogas obtained from agricultural residues during anaerobic fermentation. – *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 14(1), 247–255, ISSN: 1311-5065.
- de Hullu, J., Maassen, J.I.W., van Meel, P.A., Shazad, S., Vaessen, J.M.P. (2008). Comparing different biogas upgrading techniques. – Eindhoven University of Technology, The Netherlands.
- Duan, H.Q., Koe, L.C.C., Yan, R., Chen, X.G., (2006). Biological treatment of H₂S using pellet activated carbon as a carrier of microorganisms in a biofilter. – *Water Research*, 40, 2629-2636
- Eklund, B., Anderson, E. P., Walker, B. L., Burrows, D. B. (1998). Characterization of landfill gas composition at the fresh kills municipal solid-waste landfill. – *Environ. Sci. Technol.* 32. 2233-2237, ISSN: 0013-936X.
- Harasimowicz, M., Orluk, P., Zakrzewska-Trznadel, G., Chmielewska, A.G., (2007). Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment. – *Journal of Hazardous Materials*, 144, 698-702
- Hattori, S., Luo, H., Shoun, H., Kamagata, Z. (2001). Involvement of formate as an interspecies electron carrier in a syntrophic acetate-oxidizing anaerobic microorganism in coculture with methanogens. – *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 91(3), 294-298, ISSN: 1389-1723.

- Hobson, P.N., Bousfield, S., Summers, R. (1981): Methane Production from Agricultural and Domestic Wastes. Springer Netherlands, 270 s., ISBN. 978-94-009-8104-1.
- Jeníček, P., Zábranská, J., Dohányos, M., Straka, F. (2007): Síra v bioplynu – zdroje a příčiny problémů. – Mezinárodní konference Bioplyn, České Budějovice.
- Khun, M., Ďurža, O., Milička, J., Dlapa, P. (2008): Environmentálna geochémia. – Geografika, 278 str. Bratislava.
- Krajča, J. (1977): Plyny v podzemních vodách. Jejich vlastnosti, průzkum a využití. – SNTL, 424 str. Praha.
- Lee, C., Kim, J., Hwang, K., O'Flaherty, V., Hwang, S. (2009): Quantitative analysis of methanogenic community dynamics in three anaerobic batch digesters treating different wastewaters. – Water Research, 43 (1), 157–165, ISSN: 0043-1354.
- Mičola, T. (2013): Porovnání provozních parametrů vybraných bioplynových stanic. – MS, Agronomická fak. Mendelova univerzita, 57 str. Brno.
- Lee, C., Kim, J., Hwang, K., O'Flaherty, V., Hwang, S. (2009): Quantitative analysis of methanogenic community dynamics in three anaerobic batch digesters treating different wastewaters. – Water Research, 43 (1), 157–165, ISSN: 0043-1354.
- Pinto, M.L., Pires, J., Rocha, J., (2008): Porous materials prepared from clays for the upgrade of landfill gas. – Journal of Physical Chemistry C, 112, 14394-14402.
- Pohland, F.G., Gosh, S. (1971): Developments in anaerobic stabilization of organic wastes – the two-phase concept. Environmental Letters, 1, 255-266, ISSN: 1748-9326.
- 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.
- Rosypal, S., Beneš, J., Beneš, K., Buchar, J., Heráň, I., Homola, J., Hůrka, K., Kubišta, V., Kvaček, Z., Linc, R., Losos, B., Mladá, J., Mladý, F., Novotný, I., Pavlová, L., Pikálek, P., Romanovský, A., Slavíková, Z., Slavíková, J., Šašek, V., Šebánek, J., Šmarda, J., Štys, P., Urban, Z. (1994): Přehled biologie. – Scientia spol. s r. o., 635 str. Praha.
- Shin, H-C., Park, J-W., Park, K. & Song, H-C. (2002): Removal characteristics of trace compounds of landfill gas by activated carbon adsorption. – Environ. Pollut., 119, 227-236, ISSN: 0269-7491.

- Stams, A. J. M., Oude Elferink, S. J. W. H., Westermana, P. (2003): Metabolic interactions between methanogenic consortia and anaerobic respiring bacteria. – *Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology* 81, 31–56, ISSN: 0724-6145.
- Stieb, M., Schink, B. (1987) Cultivation of syntrophic anaerobic bacteria in membrane-separated culture devices. – *FEMS Microbiology Letters*, 45(2), 71-76, ISSN: 0378-1097.
- Straka, F. et al. (2006): Bioplyn. – 2. rozšířené vydání, Gas, s. r.o., 706 str. Praha.
- Škollová, Z. (1974): Problematika koroze podzemních a nadzemních zařízení podzemních zásobníků plynu. – MS, Úst. geol. inž. Brno.
- van der Zee, F.P., Villaverde, S., Garcia, P.A., Fdz-Polanco, F. (2007): Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments. – *Bioresource Technology*, 98, 518-524.