

PROVOZNÍ ZKUŠENOSTI S BIOLOGICKÝM ODSIŘOVÁNÍM BIOPLYNU

Pavel Jeníček*, Josef Horejš**

*Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Ústav technologie vody a prostředí,
**K&K TECHNOLOGY a.s., Klatovy

Abstrakt

Současné výzkumy ukazují, že anaerobní rozklad organických látek lze jako technologii pro výrobu bioplynu úspěšně provozovat zdánlivě paradoxně i v přítomnosti omezeného množství kyslíku. Tato takzvaná mikroaerobní technologie dokáže s vysokou účinností odstraňovat sulfan z bioplynu. Jednou z často uváděných nevýhod této technologie byl nedostatek provozních zkušeností. Tento příspěvek hodnotí desetileté provozní zkušenosti s touto technologií z 22 lokalit z toho 19 jsou čistírny odpadních vod a 3 bioplynové stanice.

Klíčová slova

Anaerobní technologie, mikroaerobní prostředí, odsiřování bioplynu, provozní zkušenosti, složení bioplynu.

ÚVOD

Kombinace a prolínání oxidačního a redukčního resp. aerobního a anaerobního prostředí jsou běžné v přírodních ekosystémech, protože homogenní distribuce (nebo absence) kyslíku je velmi vzácná a obtížně udržitelná. Spojení a symbióza aerobních a anaerobních procesů v mikroaerobním prostředí při anaerobním rozkladu organických materiálů představuje zvláštní případ symbiózy aerobních a anaerobních podmínek. Bylo zjištěno, že řízená a limitovaná přítomnost kyslíku uvnitř anaerobního reaktoru nejenže není nebezpečná, ale může mít pozitivní účinek z několika hledisek (Zitomer a Shroud, 2000; Khanal a Huang, 2003; Jeníček a kol. 2004; Johansen a Bakke, 2006).

Mikroaerobní podmínky jsou dosaženy limitovanou dávkou vzduchu (kyslíku) do anaerobního reaktoru. Bylo dokázáno, že anaerobní bakterie, včetně methanogenů, mohou být v takovémto systému aktivní (Kato a kol., 1993). Dokonce je uváděno, že methanogenní aktivita může být v některých případech za mikroaerobních podmínek vyšší ve srovnání s čistě anaerobním systémem (Zitomer a Shroud, 2000). Dále bylo dokázáno, že striktně aerobní bakterie mohou být běžnými a stálými obyvateli anaerobních systémů (Thierry a kol., 2004). I striktně anaerobní mikroorganismy mohou přežít ve směsné kultuře bez jakékoli inhibice, ovšem toto je podmíněno

tím, že fakultativní mikroorganismy budou spotřebovávat přítomný kyslík rychle a beze zbytku.

Blízký kontakt aerobů s anaeroby může redukovat hromadění toxických meziproductů rozkladu, protože aerobní mikroorganismy je dokážou in-situ odstraňovat. Tato mikrobiální rozmanitost a výměna metabolitů tak může podporovat stabilitu systému (Stephenson a kol., 1999). Někdy je uváděna také zvýšená účinnost biologického rozkladu je způsobená pravděpodobně vzájemně se doplňujícími redukčními a oxidačními procesy, ale také rozšiřováním mikrobiální druhové rozmanitosti mikroaerobní populace ve srovnání se striktně anaerobním systémem. (Tang a kol., 2004).

Hlavním hendikepem mikroaerobní modifikace anaerobního rozkladu je nedůvěra provozovatelů k zavádění kyslíku do anaerobního reaktoru, i když je dávka kyslíku dostatečně nízká, aby mohl být proces naprosto bezpečný.

Jestliže bude kyslík spotřebováván i k oxidaci organické hmoty a nejen pro oxidaci sulfanu, může dojít ke snížení produkce methanu, jak ilustrují data v Tabulce 1. Tato ztráta methanu není závažná a často je kompenzována zvýšenou efektivitou biologického rozkladu organické hmoty a zvýšeným objemem vyprodukovaného bioplynu. Dávka kyslíku je obvykle v rozsahu několika procent produkce methanu (1 - 2% v našem provozním experimentu - Jeníček a kol., 2007), podle toho může být ze stechiometrie vypočtena ztráta methanu 0,5 - 1%. Stejná hodnota představuje i zvýšenou produkci CO₂ v případě, kdy je veškerý kyslík spotřebován k oxidaci organické hmoty (Zitomer, 1998). Navíc je důležité zmínit to, že v případě, kdy je pro mikroaeraci používán vzduch, dochází k naředění bioplynu vzdušným dusíkem. Na druhé straně Zitomer a Shrout (2000) tvrdí, že při řízené limitované aeraci reaktorů s fluidním ložem je možno dosáhnout vyšší produkce methanu ve srovnání se striktně anaerobním reaktorem zpracovávajícím odpadní vody s vysokou koncentrací organických i siriých látek.

Tabulka 1. Porovnání průměrné koncentrace CH₄ v bioplynu při anaerobních a mikroaerobních podmínkách.

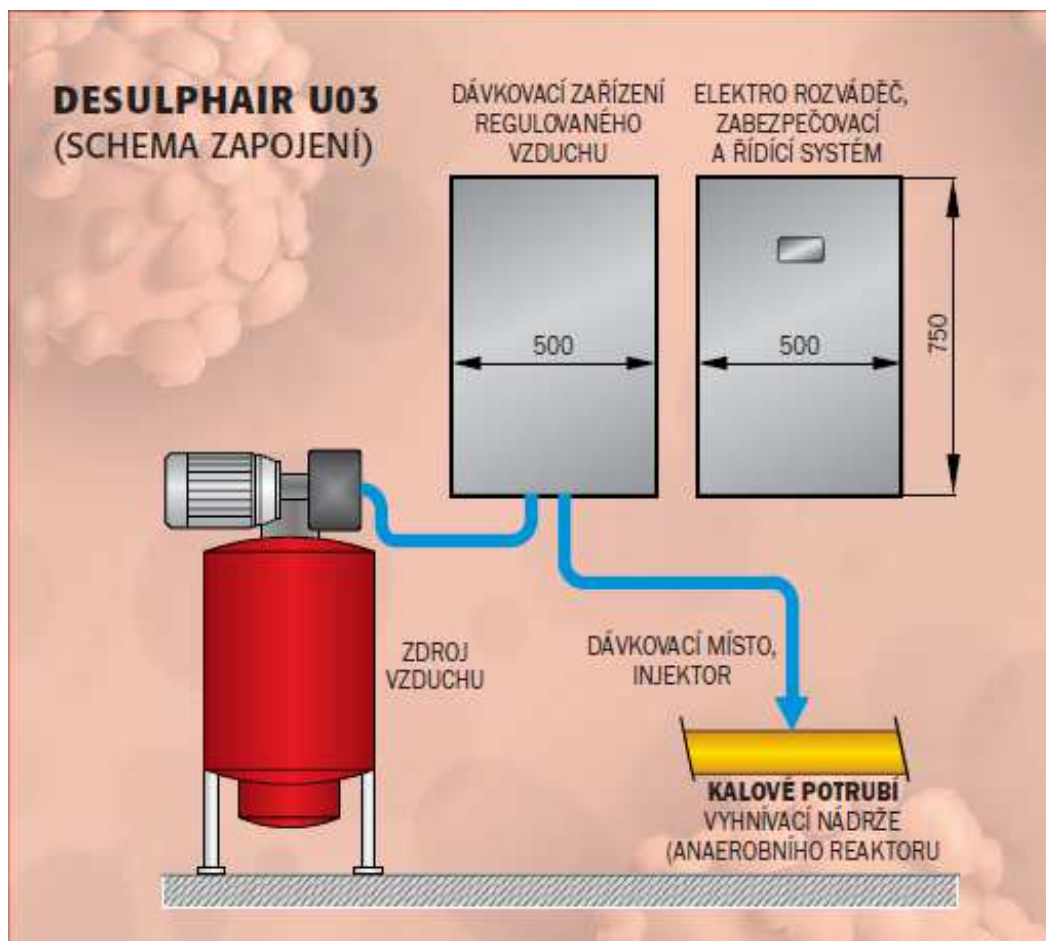
CH ₄ (%)		
Anaerobní perioda	Mikroaerobní perioda	Charakterizace reaktoru
65,8	64,5	Provozní, vysoká vstupní koncentrace sulfanu (Jeníček a kol., 2007)
65,9	65,4	Provozní, vysoká vstupní koncentrace sulfanu (Jeníček a kol., 2007)
70,8	66,7	Laboratorní, nízká vstupní koncentrace sulfanu (Jeníček a kol., 2008)

Dalším rizikem mikroaerobní technologie byl nedostatek zkušeností. Tento příspěvek si však klade za cíl ukázat, že tento nedostatek zkušeností už skutečně začíná být minulostí a prezentuje přehled provozních aplikací mikroaerobních systémů.

PŘÍKLADY PROVOZNÍCH APLIKACÍ MIKROAEROBNÍHO ODSIŘOVÁNÍ

Testovaná technologie řízeného dávkování vzduchu do recirkulačního okruhu anaerobního reaktoru představuje specifickou metodu mezi biologickými metodami, přičemž k biochemické oxidaci sulfanu dochází už při jeho vzniku v reakční směsi kalu kalové vody a bioplynu. Zjednodušené schéma procesu ukazuje obrázek 1.

Tento způsob je ve srovnání s ostatními metodami unikátní v tom, že nevyžaduje stavbu nových technologických stupňů, ale pouze instalaci relativně jednoduchého kontrolního a dávkovacího zařízení. Mezi největší přednosti této metody patří to, že je provozně velmi nenáročná a zcela automatizovaná. Největší předností této metody je její pořizovací cena - řádově nižší v porovnání s ostatními provozně používanými metodami. Na druhé straně její aplikace vyžaduje důkladnou znalost anaerobního procesu a specifických vlastností anaerobního kalu.



Obrázek 1: Schéma odsiřovací technologie

Technické provedení zařízení na odstraňování sulfanu z bioplynu

Toto zařízení provádí přesné a bezpečné dávkování vzduchu do kalu. Nejvhodnější je dávkování do cirkulačního potrubí ohřevu kalu.

Zařízení se skládá z kompresorové stanice (zdroj dávkovaného vzduchu), dávkovacího zařízení, injektoru a elektrorozvaděče s řídicím systémem. Dávkovací zařízení je umístěno v nástěnné skříni. Zajišťuje přesné dávkování vzduchu do systému. Vstup vzduchu do jednoho nebo více kalových potrubí je řešen pomocí injektoru opatřeného uzavíracími armaturami. Jednotlivá zařízení jsou propojena polyamidovými hadičkami.

Ovládání odsiřovacího zařízení a jeho monitorování je zajištěné řídicím systémem, který je spolu s vybavením pro napájení elektrickou energií umístěn v rozvaděči. Rozvaděč je vybaven terminálem pro zadávání požadovaných provozních parametrů a zobrazování provozních informací.

Tabulka 2. Instalovaná zařízení na odstraňování sulfanu z bioplynu

lokalita	Rok	lokalita	rok
ČOV Chomutov - Údlice	2003	ČOV Jičín	2008
ČOV Jindřichův Hradec	2004	ČOV Otrokovice	2009
ČOV Louny	2005	ČOV Hamuliakovo	2009
ČOV Bratislava - Vrakuňa	2005	BPS Třeboň	2010
ČOV Bratislava - Petržalka	2005	ČOV Kolín	2010
ČOV Liptovský Mikuláš	2005	ČOV Kadaň	2010
ČOV Biotika Slovenská Ľupča	2006	ČOV Martin - Vrútky	2010
BPS Vysoká	2007	ČOV Trnava	2011
ČOV Karlovy Vary	2007	ČOV Mladá Boleslav	2012
ČOV Komárno	2007	ČOV Povážská Bystrica	2012
BPS Tanex Vladislav	2007	ČOV Krnov	2012

Provozní zkušenosti s mikroaerací na jednotlivých lokalitách

Celkem bylo mikroaerační odsiřovací zařízení instalováno na 22 lokalitách. Na devatenácti lokalitách se podařilo bez problémů snížit koncentraci sulfanu v bioplynu zpravidla z jednotek gramů na stovky případně desítky mg/m³.

Zařízení se uvádělo do provozu většinou tak, že se na začátku nastavila dávka vzduchu na zhruba 5-ti násobek stechiometricky vypočteného množství. Po cca třech týdnech byl proveden rozbor bioplynu a podle koncentrace sulfanu se dávka vzduchu buď zvýšila, nebo snížila. Po dalších třech týdnech se vše znovu opakovalo. Vzhledem k tomu, že stanovení sulfanu v bioplynu je poměrně náročné a v provozních laboratořích ČOV se zpravidla nedělá, byl přístup jednotlivých provozovatelů ČOV příp. BPS na jednotlivých lokalitách různý. Většinou však hned po první kontrole tj. po třech týdnech došlo ke skokovému snížení koncentrace sulfanu v bioplynu.

Koncentrace kyslíku v bioplynu při tomto způsobu odsiřování, je téměř nulová. Bioplyn odsířený tímto způsobem je z hlediska koncentrace sulfanu bezproblémově použitelný jako palivo do kogeneračních jednotek. Snížení koncentrace sulfanu v bioplynu je trvalé.

Pouze na třech lokalitách nebylo dosaženo uspokojivých výsledků – ČOV Liptovský Mikuláš, ČOV Biotika Slovenská Lupča a BPS Tanex Vladislav.

Znečištění na vstupu do městské ČOV v Liptovském Mikuláši tvoří cca 70 % kožedělný průmysl, kde jsou používány sulfidy a sírany. Koncentrace sulfanu v neodsířeném bioplynu se zde pohybuje v hodnotách 10 - 20 g/m³. Tato nezvykle vysoká hodnota koncentrace sulfanu v bioplynu byla mikroaerací snížena pouze na jednotky g/m³ a to je nedostatečné.

ČOV Biotika Slovenská Lupča je průmyslová čistírna, ve které jsou čištěny odpadní vody z výroby léčiv a krmných komponentů. Do anaerobního stupně ČOV je dávkován nejen čistírenský kal, ale též biologický odpad z výrobního procesu. Koncentrace sulfanu v bioplynu se mikroaerací téměř nezměnila.

V BPS Tanex Vladislav je substrátem odpad ze zpracování kůží zvířat a výroby kůže. Ve výrobě je používáno poměrně velké množství sulfidu sodného a síranu amonného, které se spolu s odpadem dostává do anaerobního reaktoru. Koncentrace sulfanu v bioplynu se pohybuje řádově v jednotkách g/m³ a použitím mikroareace pro odstranění sulfanu se jeho koncentrace téměř nezměnila.

Na běžných komunálních ČOV při společném čištění městských a průmyslových odpadních vod, pokud se koncentrace sulfanu v bioplynu pohybuje do 5 g/m³, lze s úspěchem pro odstraňování sulfanu z bioplynu použít metodu mikroareace. Jsou-li však průmyslové odpadní vody, které obsahují síru a její sloučeniny na ČOV dominantní a koncentrace sulfanu v bioplynu se pohybuje kolem 10 g/m³ nebo je vyšší, tak metodou mikroareace není dosaženo požadovaného snížení koncentrace sulfanu.

Metoda mikroareace byla použita pro odstraňování sulfanu z bioplynu na zemědělských bioplynových stanicích, kde hlavním substrátem je kejda z prasat a koncentrace sulfanu v bioplynu se pohybovala okolo 4 g/m³. Mikroaerací bylo dosaženo potřebného snížení koncentrace sulfanu v bioplynu tak, že bioplyn lze vhodně použít jako palivo v kogeneračních jednotkách. Množství dávkovaného vzduchu je však výrazně vyšší než u vyhnívacích nádrží v ČOV. Nutná dávka vzduchu je cca 10-ti násobek stechiometricky vypočteného množství.

Tabulka 3. Sledování koncentrace H₂S v bioplynu při uvádění odsiřovacího zařízení do provozu

ČOV	Průměrná produkce bioplynu [m ³ /d]	Koncentrace H ₂ S před mikroareací [mg/m ³]	Doba mikroareace [týdny]	Dávka vzduchu [m ³ /h]	Koncentrace H ₂ S při mikroareaci [mg/m ³]
Povážská Bystrica	750	3710	7	1,0	449
Mladá Boleslav	950	771	8	0,34	31
Kolín	1000	3823	3	1,0	198
Louny	900	4383	15	1,2	21
Bratislava - Vrakuňa	9600	2633	8	6,0	690
Bratislava - Petržalka	3000	2050	18	3,0	670

Dvoustupňové odsiřování v ČOV Toma Otrokovice – ekonomické a bezpečné odstraňování sulfanu z bioplynu

V ČOV Toma Otrokovice jsou pro odstraňování sulfanu z bioplynu použity dvě metody – odsiřování bioplynu je dvoustupňové. Do této čistírny jsou svedeny odpadní vody z města Otrokovice společně s odpadními vodami z kožedělného průmyslu a z výroby papírové lepenky a pneumatik. Čistírenský kal je anaerobně stabilizován a vznikající bioplyn obsahuje vyšší koncentrace sulfanu.

V anaerobním stupni ČOV je používána mikroareace jako první stupeň odsiřování bioplynu a jako druhý stupeň je použit způsob, který je založen na chemické reakci sulfanu s hydratovaným oxidem železitým za vzniku sulfidu železitého. Jeho regenerace se provádí vzdušným kyslíkem. Chemické reakce probíhají v samostatném adsorbéru, do kterého je bioplyn přiveden plynovodem.

První stupeň odsiřování je mimořádně investičně i provozně levný a ve druhém stupni, do kterého přichází již bioplyn se sníženou koncentrací sulfanu, slouží jako pojistka pro dosažení trvale nízké hodnoty sulfanu v bioplynu. Spojením obou metod bylo dosaženo provozně levné technologie, která zajišťuje bezpečně trvale nízkou hodnotu koncentrace sulfanu v bioplynu.

Odsiřování bioplynu na zemědělských bioplynových stanicích

V zemědělských bioplynových stanicích (BPS) se velmi často používá biochemické odsiřování bioplynu. Vzduch (kyslík) se zpravidla dává přímo do plynových prostorů anaerobních reaktorů. Bioplynové stanice, do kterých se dává mimo jiné i rostlinná hmota, nemají cirkulační okruh pro ohřev reaktorů. Množství přidaného vzduchu se reguluje tak, aby bioplyn odcházející z reaktoru neobsahoval žádný kyslík.

Odsiřování způsobem mikroaerace anaerobní směsi přímo v reaktoru bylo nainstalováno na dvou zemědělských bioplynových stanicích a to na BPS Vysoká a BPS Třeboň. Hlavním substrátem v obou BPS je kejda prasat. Do těchto BPS se nedávkuje rostlinná hmota (nižší sušina substrátů) a ohřev reaktorů je pomocí recirkulačního okruhu přes výměník tepla, do kterého je možnost dávkování vzduchu (stejný způsob jako u vyhřívacích nádrží ČOV).

Na BPS Vysoká bylo prováděno technologické sledování. BPS Vysoká je postavena v areálu farmy pro chov prasat. V BPS je přednostně zpracovávána veškerá produkce kejdy prasat (původní stav byl cca 20 000 ks prasat ve výkrmu). Vstupní substrát je možno obohacovat doplňkovým energetickým materiálem. Zde se používá masokostní moučka, lanolín, G-fáze, odpadní olej z výroby bramborových lupínků, syrovátka, vyflotovaný kal z předčištění odpadních vod z drůbežářských závodů a další. Skladba a množství používaných doplňkových substrátů je v jednotlivých obdobích rozdílná a je závislá na jejich dostupnosti a ceně a na aktuálním množství kejdy – v současné době je ve výkrmu asi poloviční počet původního stavu prasat. Veškeré doplňkové substráty jsou smíchány s kejdou prasat v čerpací jímce a směs je dávkována do jednostupňového anaerobního reaktoru. Reaktor má objem kapalné fáze 3 400 m³ s konstantní teplotou 40°C.

Tabulka 4. Technologické parametry BPS Vysoká

	jednotka	Průměrné hodnoty			
		07/2007 - 01/2009	02/2009 – 12/2009	01/2010 – 12/1010	01/2011 – 012012
Substrát :					
Celková sušina - VL	%	5,3	5,8	5,0	3,5
Podíl OL v sušině - VL ZŽ	%	77,5	78,5	79,4	79,3
pH		6,95	6,74	6,86	6,93
Digestát, výstup z reaktoru:					
Celková sušina - VL	%	3,0	3,5	3,4	2,3
Podíl OL v sušině - VL ZŽ	%	60,6	63,0	64,9	63,3
pH		7,87	7,97	7,92	7,83
Parametry procesu:					
Střední doba zdržení	d	26	25	24	25
Objemové zatížení reaktoru OL	kg/m ³ d	1,56	1,77	1,71	1,24
Vzduch :					
Dávkované množství	m ³ /h	11,4	14,0	15,0	16,2
Bioplyn :					
Celková produkce	m ³ /d	3 680	4 245	4 754	4 018
Oxid uhličitý CO ₂	%	32,8	31,3	31,4	31,1
Kyslík O ₂	%	0,3	0,4	0,3	0,2
Metan CH ₄	%	66,8	68,3	68,2	68,6
Sulfan H ₂ S	mg/m ³	1 703	694	860	349

Do cirkulačního okruhu ohřevu kalu je dávkován vzduch. Původně při zahájení provozu v r. 2007 bylo namontováno dávkovací zařízení s možností maximální dávky vzduchu 9 m³/h. V průběhu provozu bylo zjištěno, že tato dávka je nedostatečná a proto bylo v roce 2009 instalováno nové zařízení s možností maximální dávky vzduchu 20 m³/h. Koncentrace sulfanu v bioplynu před uvedením odsiřovacího zařízení do provozu byla cca 4 g/m³.

ZÁVĚR

Provozní realizace mikroaerobního odsiřování byla úspěšná ve všech případech provozních aplikací na komunálních čistírnách odpadních vod. Je schopna dosahovat výsledných koncentrací sulfanu v desítkách mg sulfanu na m³ bioplynu, tedy řádově nižších koncentrací, než jaké obvykle požadují výrobci kogeneračních jednotek. Technologie je provozně jednoduchá a nevyžaduje výstavbu dalších technologických stupňů. Při aplikacích na průmyslových ČOV nebo BPS se v několika případech vyskytly problémy s dosažením potřebných účinností pravděpodobně v souvislosti s přítomností látek, které inhibují činnost mikroorganismů oxidujících sulfan a sulfidy. Desetileté provozní zkušenosti s touto technologií už z ní dělají dostatečně odzkoušenou, stabilní a spolehlivou technologii.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl díky spolupráci VŠCHT Praha a K&K TECHNOLOGY a.s., Klatovy a současně v rámci řešení výzkumného záměru MŠMT ČR číslo MSM6046137308.

Literatura

- Jenicek P., Maca J., Keclik F., Bindzar J. (2008). Use of microaerobic condition for the improvement of anaerobic digestion of solid wastes. *Wat. Sci. Tech.*, **58**, 7, 1491-1496.
- Jeníček P., Horejš J., Zábranská J., Dohányos M., Kutil V. (2004): Nové metody biologického odsiřování bioplynu, Zborník z 3. konference s mezinárodní účastí Odpadové vody 2004, 148-155, Tatranské Zruby.
- Jeníček P., Šmejkalová P., Zábranská J., Dohányos M., Horejš J., Kutil V. (2005) Mikroaerace – ekonomická metoda odsiřování bioplynu. *Vodní hosp.* **55**, 11, 331-333.
- Johansen J.E., Bakke R. (2006). Enhancing hydrolysis with microaeration. *Wat. Sci. Tech.*, **53**, 8, 43–50.
- Kato M.T., Field J.A., Lettinga G. (1993). High tolerance of methanogens in granular sludge to oxygen. *Biotechnol. Bioeng.*, **42** 1360–1366.
- Khanal S. K., Huang J. C. (2003). Anaerobic treatment of high sulfate wastewater with oxygenation to control sulphide toxicity. *Journal of Environ. Eng.*, **129**, 1104 -1111.
- Stephenson R.J., Patoine M.A., Guiot S.R. (1999). Effects of oxygenation and upflow liquid velocity on a coupled anaerobic/aerobic reactor system. *Water Res.*, **33**, 12, 2855-2863.
- Tang Y, Shigematsu T, Iqbal, Morimura S., Kida K. (2004). The effects of micro-aeration on the phylogenetic diversity of microorganisms in a thermophilic anaerobic municipal solid-waste digester, *Water Res.*, **38**, 2537-2550.
- Thierry S., Mariaca. P., Ramirez F., Macarie H. (2004). Strict aerobes, autochthonous or passenger microorganisms in the anaerobic reactor? Proc. of the 10th World Congress on Anaerobic Digestion., 167-173, Montreal.
- Zitomer D.H. (1998). Stoichiometry of combined aerobic and methanogenic COD transformation. *Water Res.*, **32**, 669–676.
- Zitomer D.H. and Shrouf J.D. (2000). High-sulfate, high chemical oxygen demand wastewater treatment using aerated methanogenic fluidized beds. *Water Environ. Res.*, 72 90–97.