

www.vscht.cz



**VYSOKÁ ŠKOLA  
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ  
V PRAZE**

**Ústav plynárenství, koksochemie  
a ochrany ovzduší**

**Karel Ciahotný**

**e-mail: [Karel.Ciahotny@vscht.cz](mailto:Karel.Ciahotny@vscht.cz)**

**Odstraňování minoritních  
nečistot z bioplynu**

# Obsah přednášky

- Úvod.
- Základní složení bioplynu.
- Minoritní nečistoty v bioplynech různého původu.
- Komplikace při použití bioplynu způsobené problémovými složkami.
- Čištění bioplynu od problémových nečistot.
  - Odstraňování siloxanů z bioplynu.
  - Odsíření bioplynu.
- Shrnutí a závěr.

# Bioplyn z různých zdrojů

- Kalový plyn (produkován z čistírenských kalů na ČOV).
- Skládkový plyn (odsáván ze skládek odpadů).
- Bioplyn ze zemědělských a potravinářských substrátů (biomasa, exkrementy zvířat, odpady z výroby a zpracování potravin).

# Základní složení bioplynů různého původu

- Základní složky:
  - CH<sub>4</sub> (cca. 50 - 80 % obj.)
  - CO<sub>2</sub> (cca. 20 – 40 % obj.)
  - H<sub>2</sub>O (jednotky až desítky g/m<sup>3</sup>)
  - N<sub>2</sub> (0,1 – 10 % obj.)
  - O<sub>2</sub> (0 – 3 % obj.)
- Minoritní složky:
  - H<sub>2</sub>S (jednotky až tisíce mg/m<sup>3</sup>)
  - Siloxany (jednotky až desítky mg/m<sup>3</sup>)
  - NH<sub>3</sub> (jednotky až desítky mg/m<sup>3</sup>)
  - Halogenované org. látky (jednotky až stovky mg/m<sup>3</sup>)

# Obsahy minoritních složek v bioplynech různého původu

Bioplyn produkováný na ČOV (kalový plyn)

lokalita	sulfan (mg/m <sup>3</sup> )	siloxany (mg/m <sup>3</sup> )	amoniak (mg/m <sup>3</sup> )
ČOV Cheb	110	6	0,1
ČOV Kralupy n. Vltavou – před adsorbérem	800 - 4200	8	0,1
ČOV Kralupy n. Vltavou – za adsorbérem	2	0,4	0,1
ČOV Aš	130	4	13
ÚČOV Praha – surový bioplyn	40 - 60	60 - 80	
ÚČOV Praha – bioplyn za chladiči	25 - 40	20 - 30	
ÚČOV Praha – bioplyn za adsorbéry	20 - 35	do 2,6	

# Obsahy minoritních složek v bioplynech různého původu

Bioplyn ze skládek odpadů (skládkový plyn)

lokality	sulfan (mg/m <sup>3</sup> )	siloxany (mg/m <sup>3</sup> )	amoniak (mg/m <sup>3</sup> )
Bratčice		11	
Benátky n. Jizerou	1970	11	7
Praha - Ďáblice		7	

# Obsahy minoritních složek v bioplynech různého původu

Bioplyn ze zemědělských a potravinářských surovin

lokalita	sulfan (mg/m <sup>3</sup> )	siloxany (mg/m <sup>3</sup> )	amoniak (mg/m <sup>3</sup> )
Hostouň	105 - 815	0,1	1,3 - 5
Ladzany		0,05	
Částkov	360 - 1050		14
Kunovice	100 - 375		
Lesonice	411		7
Krahulov	37		0,5
Poběžovice	1067		14
Habry	3770		8

# Problémy způsobené přítomností některých minoritních složek v bioplynu

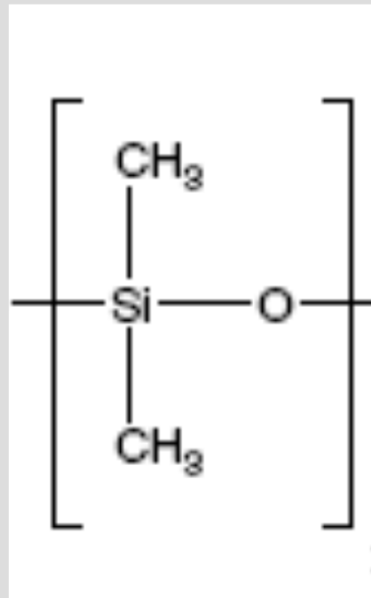
- Při spalování bioplynu s vysokým obsahem siloxanů vznikají v motoru kogenerační jednotky pevné úsady.
- Vysoké koncentrace sulfanu v bioplynu způsobují při jeho spalování nadměrnou korozi.



# Co jsou to siloxany

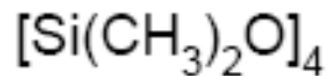
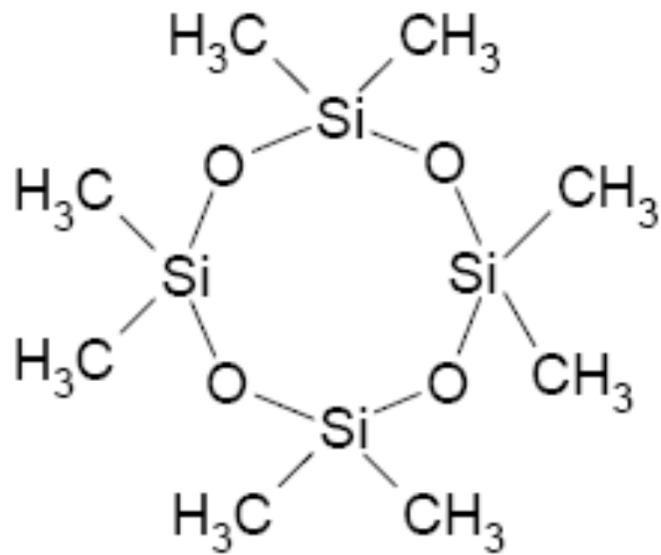
**Sil**(icon) + **OX**(ygen) + (meth)**ane**

Struktura siloxanů je tvořena dimethylsiloxanovou jednotkou

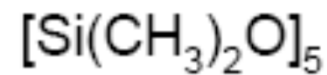
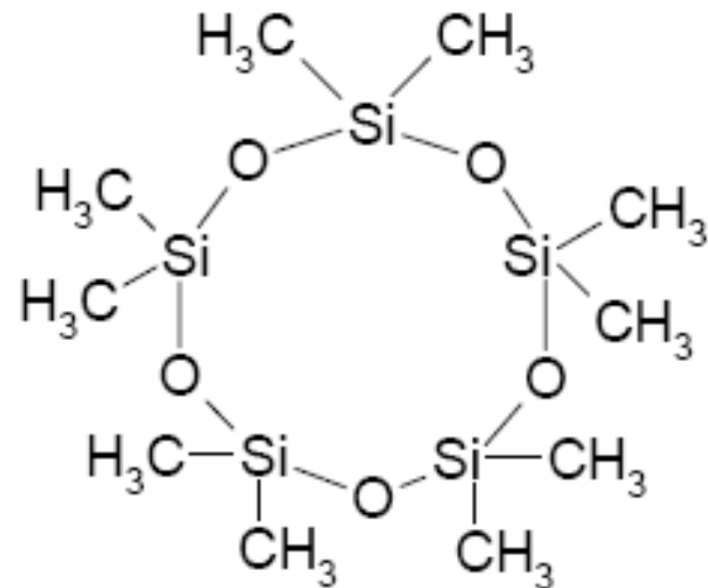


# Co jsou to siloxany

V bioplynu se v největších koncentracích vyskytují cyklické siloxany.



oktamethylcyklotetrasiloxan



dekamethylcyklopentasiloxan

# Co jsou to siloxany

## Fyzikální vlastnosti:

oktamethylcykotetrasiloxan    dekamethylcyklopenasiloxan

skupenství:	kapalina		kapalina
hustota:	956 g/l	(20 °C)	959 g/l
teplota varu:	171 °C		210 °C
teplota tání:	17 °C		- 38 °C
molek. hmotn.:	296		370

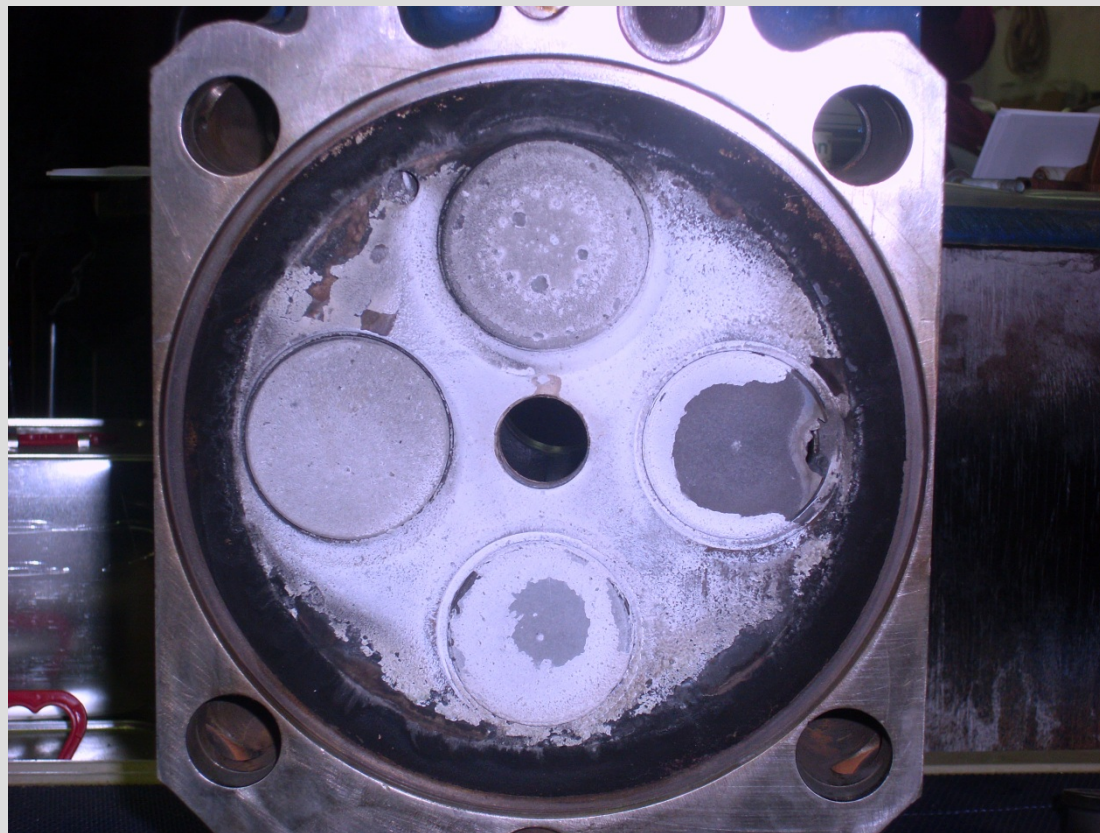
# Proč vadí siloxany v bioplynu

- Při spalování bioplynu obsahujícího siloxany vzniká  $\text{SiO}_2$ , který zanáší spalínové trakty kotlů a ničí motory kogeneračních jednotek.



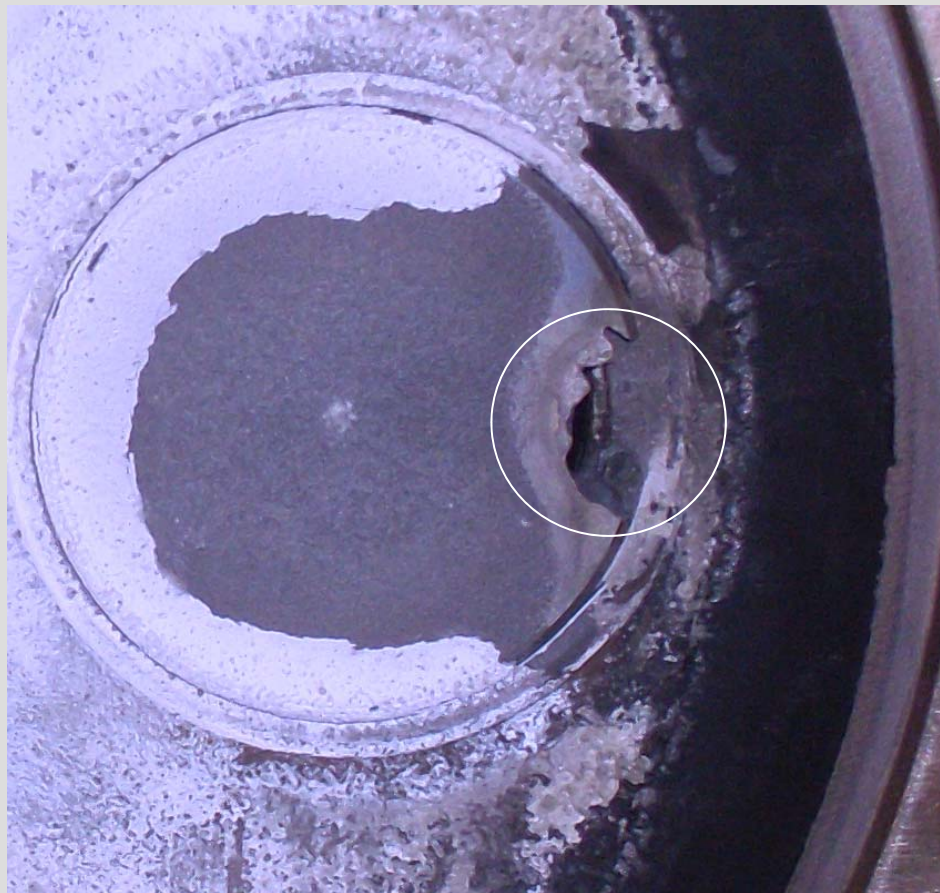
# Proč vadí siloxany v bioplynu

Hlava válce motoru kogenerační jednotky zanesená pevnými úsadami.



# Proč vadí siloxany v bioplynu

Detail poškozeného motoru.



# Složení úsad v místě poškození motoru

- 31,9 % hm.  $\text{SiO}_2$  – z oxidace siloxanů.
- 23,9 % hm. sírany – z oxidace  $\text{H}_2\text{S}$ .
- 4,1 % hm. fosforečnany – z oxidace  $\text{H}_3\text{P}$ .
- 29,6 % hm.  $\text{CaO}$  – z detergentů v mazacím oleji.

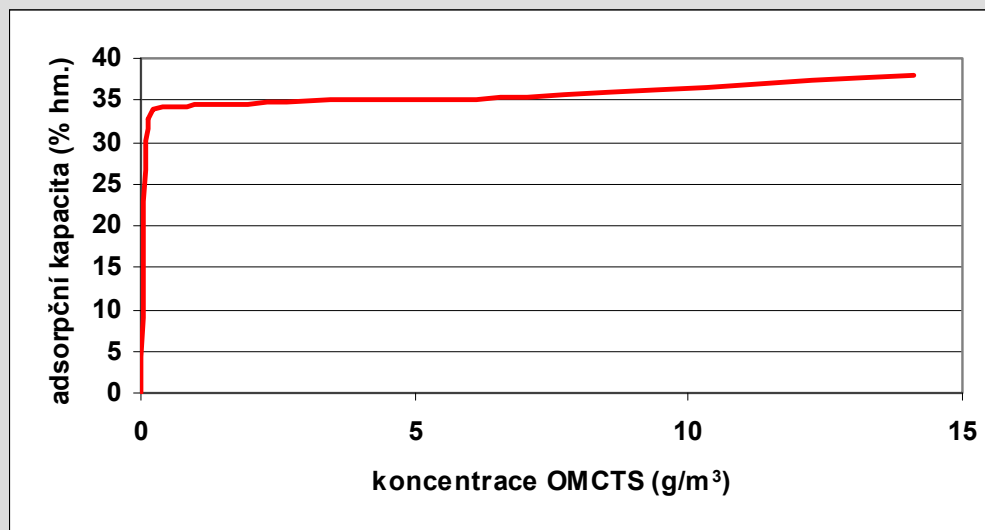
# Původ siloxanů v bioplynu

- Původ siloxanů v bioplynu zatím nebyl úplně objasněn.
- Jedním z možných zdrojů mohou jsou vlasové kondicionéry a kosmetické přípravky.
- Dalšími zdroji, zejména ve skládkovém plynu, mohou být různé silikonové tmely a oleje.



# Odstraňování siloxanů z bioplynu

- Adsorpce na vhodných adsorbentech.
- Siloxany jsou nepolární, je proto třeba volit nepolární adsorbenty (aktivní uhlí).
- Odhadované adsorpční kapacity pro siloxany jsou v desítkách % hmotnosti akt. uhlí.



# Adsorpční zařízení pro záchyt siloxanů na ÚČOV Praha



# Adsorpční zařízení pro záchyt siloxanů ze skládkového plynu



# Látky zachycené v akt. uhlí při čištění bioplynu

- Celkové nasycení akt. uhlí po vyjmutí z adsorbéru je asi 25 % hm.
- V akt. uhlí bylo nalezeno více, než 300 různých org. látek
- Látky s nejvyšším zastoupením (v % z celkového množství):

n-dodekan	10,4
<b>dekamethylcyklopentasiloxan (n=5)</b>	<b>10,1</b>
n-undekan	5,9
2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonan	5,7
<b>dodekamethylcyklohexasiloxan (n=6)</b>	<b>4,4</b>
2.6-dimethylundekan	4,1
6-methylundekan	2,9
2-methylundekan	2,7
methyl-dodekan	2,5

# Metody odsíření plynu

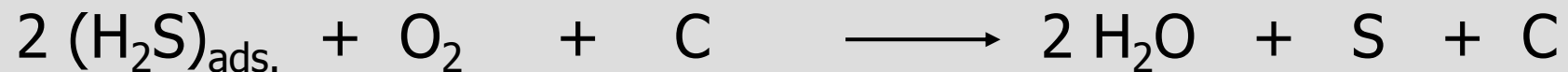
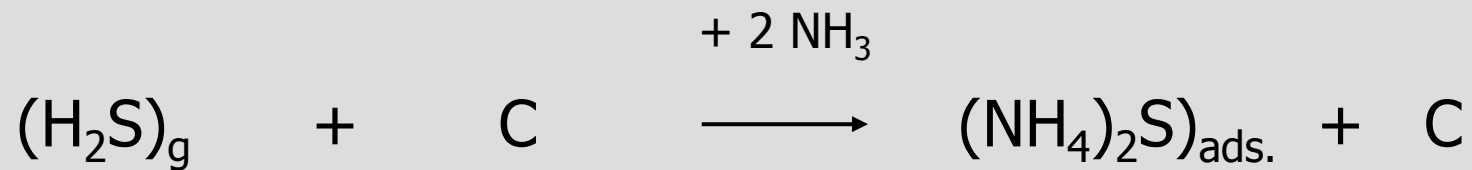
- Absorpční (vypírání různými pracími kapalinami).
- Adsorpční (odstraňování záchytem na adsorbentech).
- Katalytické (přeměna na jiné produkty za použití katalyzátoru).

# Specifika odsíření bioplynu

- Malý objem čištěného plynu (desítky, max. stovky m<sup>3</sup>/hod.).
  - Koncentrace H<sub>2</sub>S někdy kolísá v širokých mezích.
  - Bioplyn je nasycen vodou.
  - Vysoký obsah CO<sub>2</sub> v bioplynu.
  - Bioplyn obvykle neobsahuje žádný kyslík.
  - Odsiřovací zařízení se často provozuje v přetržitém režimu provozu.
- » Výhodné je použití adsorpční technologie odsíření.
- V případě vysokých koncentrací H<sub>2</sub>S v bioplynu je výhodné předřadit částečné odsíření bioplynu pomocí speciálních aerobních mikroorganismů.

# Mechanismus odstraňování H<sub>2</sub>S za použití aktivního uhlí bez impregnace

## Klasické druhy aktivního uhlí:

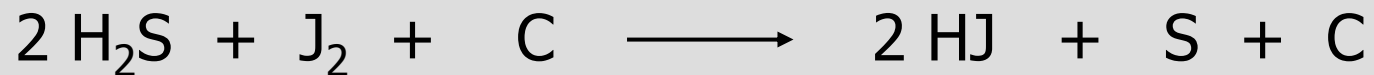


## Aktivní uhlí Centaur (Chemviron Carbon):



# Mechanismus odstraňování H<sub>2</sub>S za použití impregnovaného aktivního uhlí

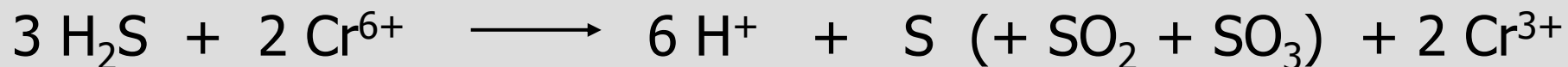
**Aktivní uhlí impregnované jódem:**





# Mechanismus odstraňování H<sub>2</sub>S na aktivním uhlí impregnovaném sloučeninami chrómu

**Aktivní uhlí impregnované sloučeninami chrómu:**



**Výhoda: odsiřovaný plyn nemusí obsahovat žádný kyslík**

# Užitný vzor pro použití speciálního aktivního uhlí k odsíření plynu

Číslo zápisu: **10081** Datum zápisu: 13.06.2000

Číslo přihlášky: **2000 - 10505** Datum přihlášení: 15.03.2000

Právo přednosti podle mezinárodní smlouvy  
(bylo-li uplatněno a uznáno) od:


MPT: B 01 J 20/20, B 01 D 53/52, 53/48

Název: Adsorpční materiál pro odstraňování sulfanu z plynů

Majitel: VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE, Praha,  
CZ

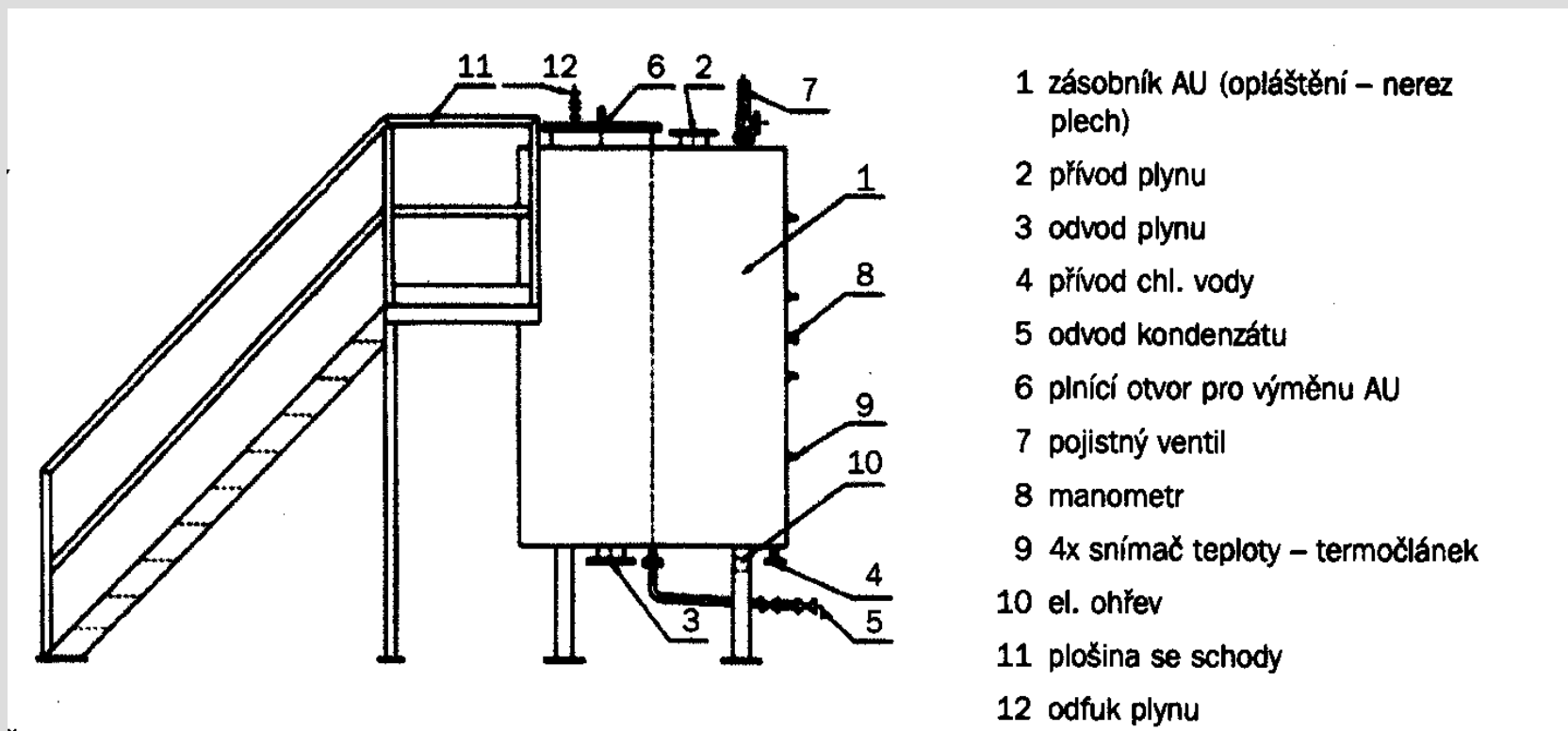
Původce: Cíahotný Karel doc. ing. CSc., Praha, CZ

V Praze dne 13.6.2000



# Adsorbér SULOFF pro odsíření bioplynu

## KS Klima-Service Dobříš



# Parametry adsorbéru SULOFF 100

- Max. průtok odsiřovaného plynu 250 m<sup>3</sup>/hod.
- Průměr adsorbéru 1,4/1,2 m.
- Adsorbér je vyroben z antikorozi oceli.
- Elektricky topený plášť adsorbéru.
- Izolace z čedičové vaty.
- Výška adsorpční vrstvy akt. uhlí cca 1,7 m.
- Hmotnost aktivního uhlí cca 1200 kg.
- Měření teploty adsorpční vrstvy ve 4 úrovních.
- Bezpečnostní přívod vody do adsorbéru.

# Adsorbéry SULOFF v praxi

- ČOV Znojmo (1999)
- ČOV Prostějov
- ČOV Kroměříž
- ČOV Kralupy

# Provozní zkušenosti s použitím speciálního aktivního uhlí k odsíření plynu

- Vysoká účinnost čistícího procesu.
- Velká sorpční kapacita (dlouhá životnost adsorbentu).
- Nasycení adsorbentu sírou při výměně až 35 %.
- Zařízení nevyžaduje obsluhu ani zvláštní údržbu.
- Žádné větší problémy odsiřovacího zařízení během dosavadního provozu.
- Dochází k současnému odstranění siloxanů z bioplynu.

# Adsorbér SULOFF pro odsíření bioplynu na ČOV Kralupy



# Účinnost adsorbéru SULOFF pro odsíření bioplynu na ČOV Kralupy

- Účinnost odsíření bioplynu: 90 – 100 %.
- Účinnost odstraňování siloxanů z bioplynu: 95 – 100 %.
- Obě účinnosti klesají se stupněm nasycení akt. uhlí.
- První náplň adsorbéru pracovala 6 let, před výměnou adsorbentu byla účinnost odsíření bioplynu 52 %.



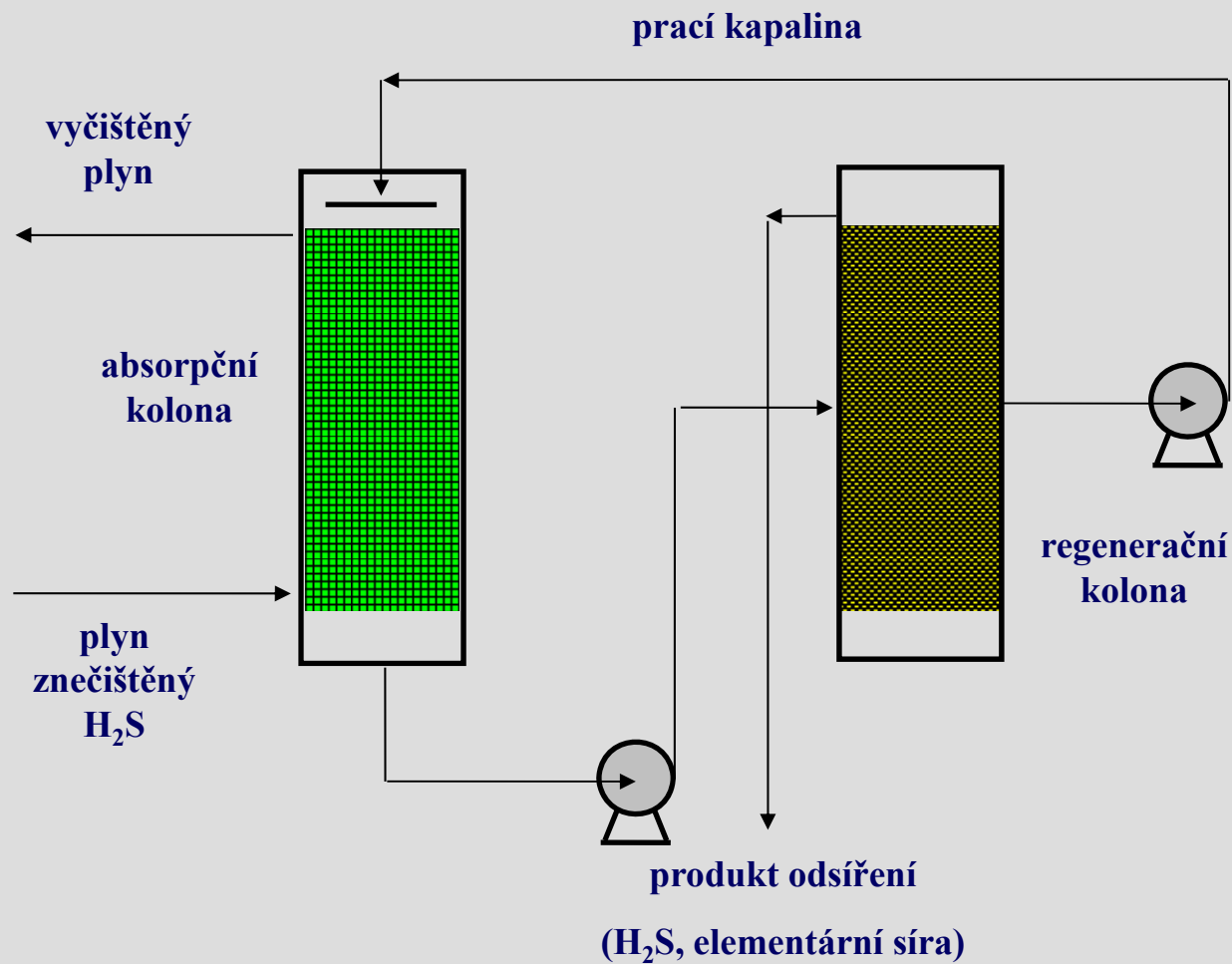
# Shrnutí a závěr

- Z minoritních složek bioplynu způsobují největší problémy při jeho použití sloučeniny křemíku a síry.
- Spalováním siloxanů vznikají pevné úsady oxidu křemičitého, ve kterých se snadno sorbují oxidy síry, vznikající spalováním sulfanu.
- Vzniklá kyselina sírová způsobuje korozi materiálů, což může vést až k propálení některých částí spalovacích motorů, např. výfukových ventilů.
- Obě nečistoty se dají účinně odstraňovat adsorpcí na speciálním akt. uhlí, což dokladují dlouhodobé zkušenosti z provozu ads. zařízení na ČOV Kralupy.

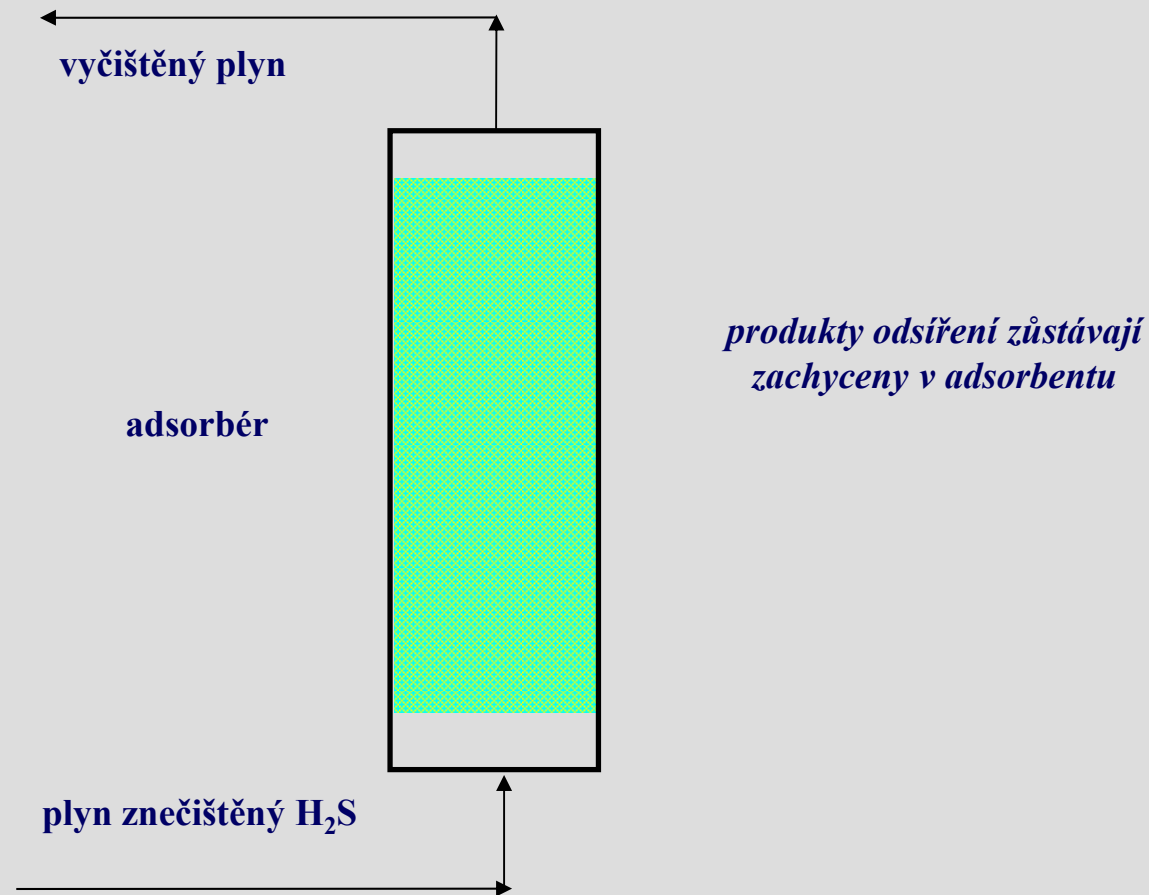
Děkuji Vám za pozornost



# Schéma absorpčních metod odsíření plynu



# Schéma adsorpční metody odsíření plynu



# Schéma katalytické metody odsíření plynu

