

Biologické odsiřování bioplynu

Ing. Dana Pokorná, CSc.



VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE



ÚSTAV TECHNOLOGIE
VODY A PROSTŘEDÍ

Sulfan – problematická složka bioplynu

Odkud se sulfan v bioplynu bere ?

- ✓ Organická síra – proteiny s inkorporovanou sírou
- ✓ Odpady a odpadní vody z průmyslu obsahující sírany

Proč nám sulfan v bioplynu vadí ?

- ✓ Toxický a zápachající plyn nebezpečný pro lidské zdraví
- ✓ Bakterie – inhibuje činnost zejména syntrofních acetogenů a methanogenů
- ✓ Materiál – korozivní účinky na betonové a ocelové konstrukce a motory kogeneračních jednotek (Výrobci kogeneračních jednotek požadují maximální obsah sulfanu v bioplynu do 1 000 - 1 500 mg/m³)
- ✓ Spalováním bioplynu vznikají sirné emise: $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$



Nutnost odstranění sulfanu z bioplynu

Způsoby odstranění sulfanu z bioplynu

Fyzikálně-chemické :


selektivní absorpce (aminy, glykoly)

adsorpce (různé typy sorbentů, regenerace)

Příklady sorbentů:

Aktivní uhlí DESOREX K 43 BG - aktivní uhlí chemicky modifikované hydroxidem sodným.

Aktivní uhlí DESOREX K 43 J - aktivní uhlí chemicky modifikované jodidem draselným.



Aktivní uhlí použité v odsiřovacích kolonách bioplynových stanic je dle Katalogu odpadů klasifikováno jako **nebezpečný odpad**, pod katalogovým číslem **06 13 02** **Upotřebené aktivní uhlí** (*vyhláška č. 381/2001 Sb. Vyhláška Ministerstva životního prostředí, kterou se stanoví Katalog odpadů, Seznam nebezpečných odpadů a seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souhlasu k vývozu, dovozu a tranzitu odpadů*).

Způsoby odstranění sulfanu z bioplynu

Odsiřovací zařízení Sulloff – KS Klima-Service a.s.



Náplň :

aktivní uhlí 200 – 1250 kg

50 Kč/kg

10 000 – 62 500 Kč

Adsorpční kapacita

sorbentu je závislá především na průtoku a koncentraci sulfanu v bioplynu, relativní vlhkosti a teplotě.

Při průtoku 100 m³/h bioplynu a hmotnosti náplně 1 100 kg

Pro vstupní koncentraci H₂S
0,5 g/m³ - 5 400 h = 7,5 měs

2,0 g/m³ - 1 200 h = 1,7 měs

5,0 g/m³ - 610 h = 25 dní

Způsoby odstranění sulfanu z bioplynu

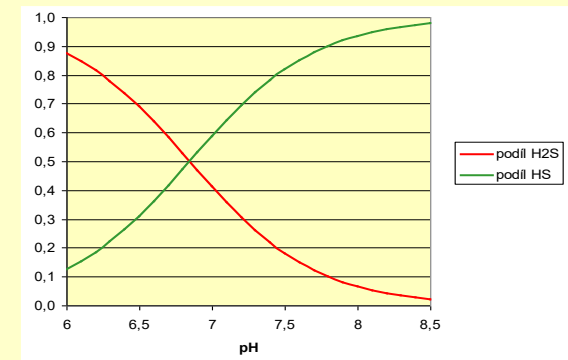
Chemické :

srážení solemi Fe přímo ve fermentoru
úprava pH do alkalické oblasti

Biologické :

činnost sírných bakterií

- oxidují S^{2-}
 - na elementární síru (mikroaerace)
 - SO_4^{2-} (externí bioreaktor)
- Výhody :
 - *nízké investiční a provozní náklady*
 - *vysoká účinnost odstraňování H_2S*



Biologická oxidace sirných sloučenin

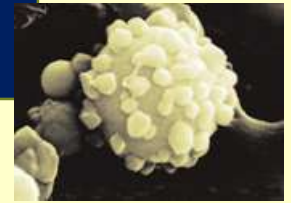
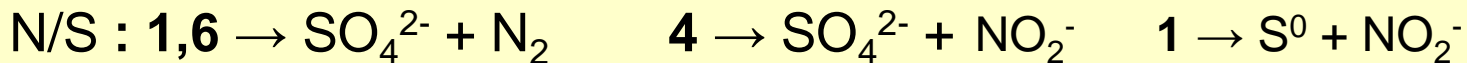
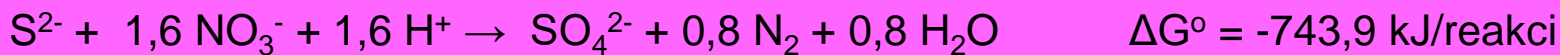
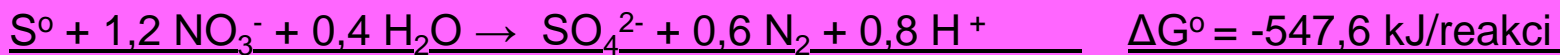
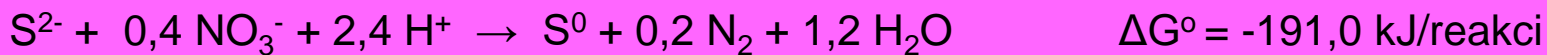
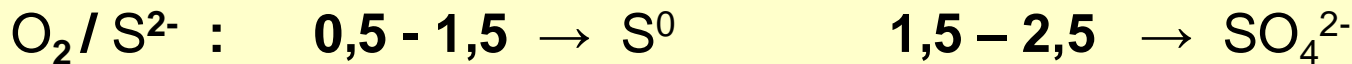
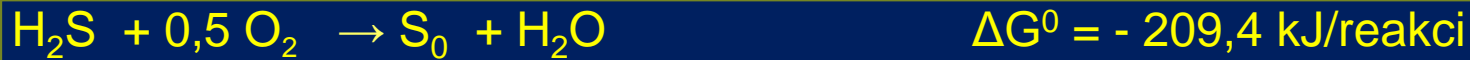
Oxidační činidlo (elektronový akceptor)

Kyslík nebo vzduch – sulfid oxidující bakterie (SOB)

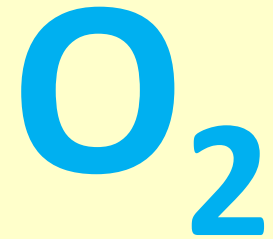
(*Thiobacillus*, *Beggiatoa*, *Thiothrix*,....)

Oxidované formy dusíku NO_3^- , NO_2^- - autotrofní denitrifikační bakterie

(*Thiobacillus denitrificans*, *Paracoccus denitrificans*, *Thiomicrospira denitrificans*)



Biologická oxidace sirných sloučenin - mikroaerace



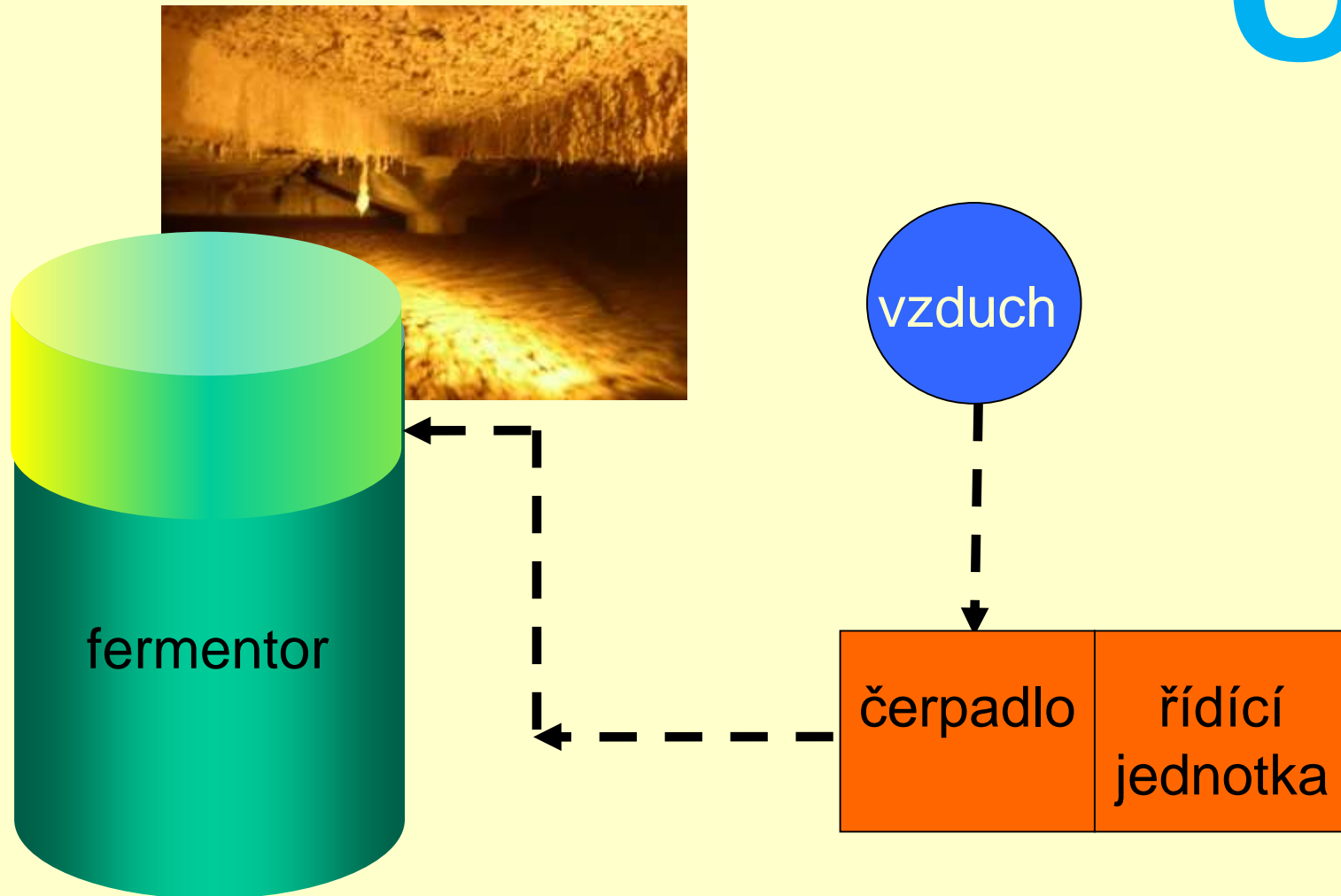
- řízené dávkování limitního množství vzduchu/kyslíku do anaerobního reaktoru
- oxidace sulfidů na elementární síru
- kyslík neovlivňuje negativně aktivitu anaerobních MO
- při vyšších koncentracích sulfanu dusík ze vzduchu naředuje bioplyn – lépe čistý kyslík

Dávkování vzduchu

- do plynového prostoru reaktoru
- do recyklu digestátu

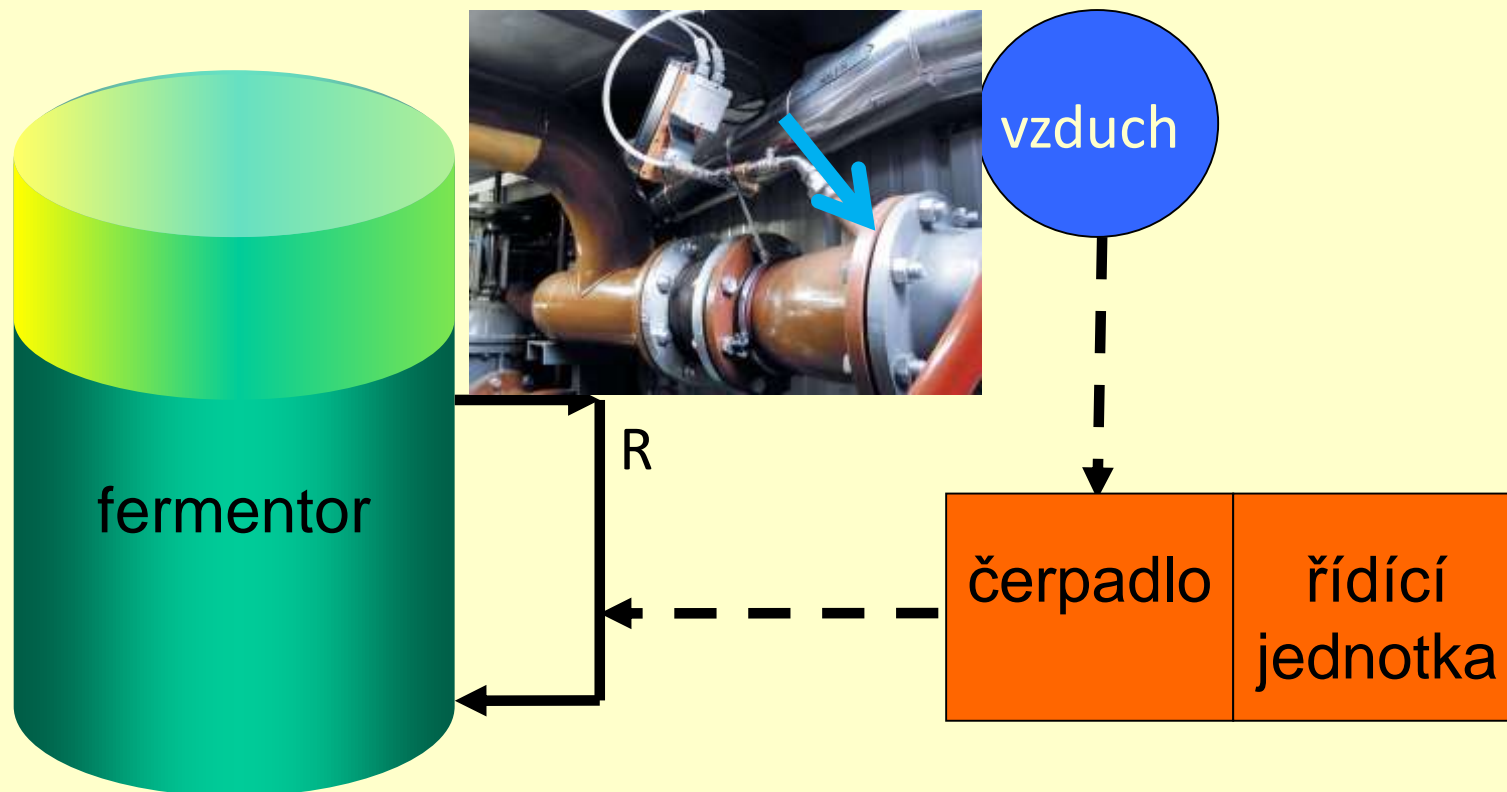
Dávkování vzduchu do plynového prostoru reaktoru

O_2

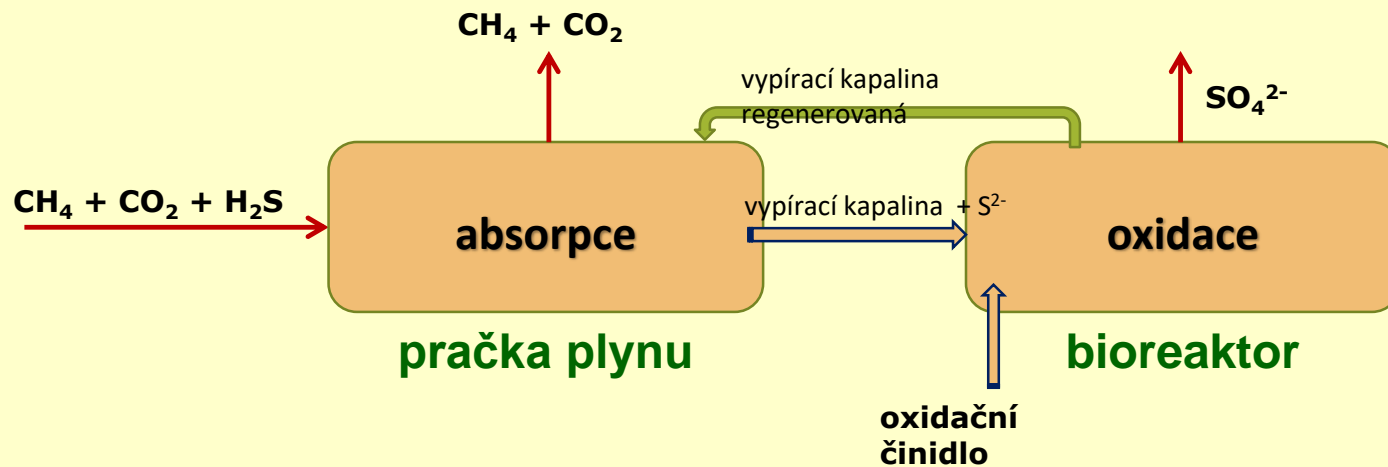


Dávkování vzduchu do recyclu

O_2



Biologická oxidace sirných sloučenin – externí odsiřování



První fáze procesu je fyzikálně-chemická a chemická.

Absorpce sulfanu do slabě alkalické vypírací kapaliny

Druhá fáze je biologická.

Vypírací kapalina obsahující sulfidy se dostává do styku s kulturou SOB a oxidačním činidlem a dochází k regeneraci alkality

Technologické uspořádání procesu

Jednostupňové

- absorpce i oxidace probíhají **simultánně** v jednom reaktoru

Dvoustupňové

- absorpce i oxidace probíhají **odděleně** ve dvou zařízeních – **pračce plynu** a **bioreaktoru**.

Kultura sirných bakterií

- suspenzní
- imobilizovaná

Oxidační činidlo

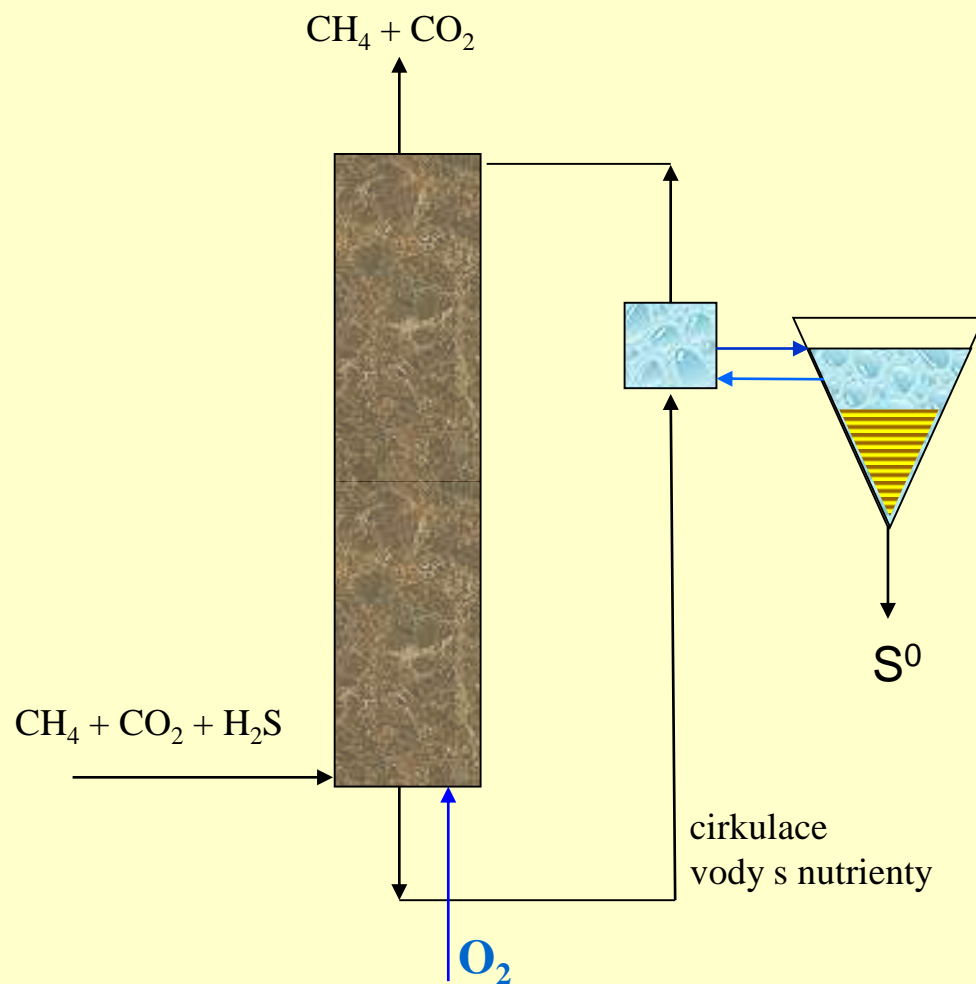
- kyslík/vzduch
- oxidované formy dusíku

Vypírací kapalina – slabě alkalická kapalina s dostatečnou kyselinovou neutralizační kapacitou
– sulfan je kyselá složka bioplynu

- NaHCO_3 , NaOH a nutrienty
- odpadní voda z ČOV
- nitrifikovaná kalová voda
- nitrifikovaná kapalná fáze digestátu

Jednostupňové uspořádání externího biologického odsiřování

O₂



TS Umweltanlagenbau GmbH – Brieselang - Německo

O₂



	H ₂ S ppm	H ₂ S ppm
	před	po
3/2015	4350	35
4/2015	3243	18
5/2015	1860	14
6/2015	382	3
7/2015	1348	5
8/2015	1581	9
9/2015	1208	16
10/2015	184	1
11/2015	1601	5
12/2015	3663	63
1/2016	2494	40
2/2016	3689	141
3/2016	4406	439
4/2016	> 5000	407
5/2016	> 5000	1147
6/2016	3669	69
7/2016	3815	88
8/2016	2610	9



Odsiřovací jednotka
– papírna - Norsko

Spišiak, Hán : Plynové hospodárstvo a odsiřenie bioplynu na ČOV Liptovský Mikuláš –
Odpadové vody 2016, sborník str. 379-384

Odsiřovací jednotka na ČOV Liptovský Mikuláš – 4 000 -6 500 m³/d bioplynu

- elektrická energie
- kapalné hnojivo (nutrienty) – 4 kg/d

Dvoustupňové uspořádání externího biologického odsiřování

O₂



regenerace alkality

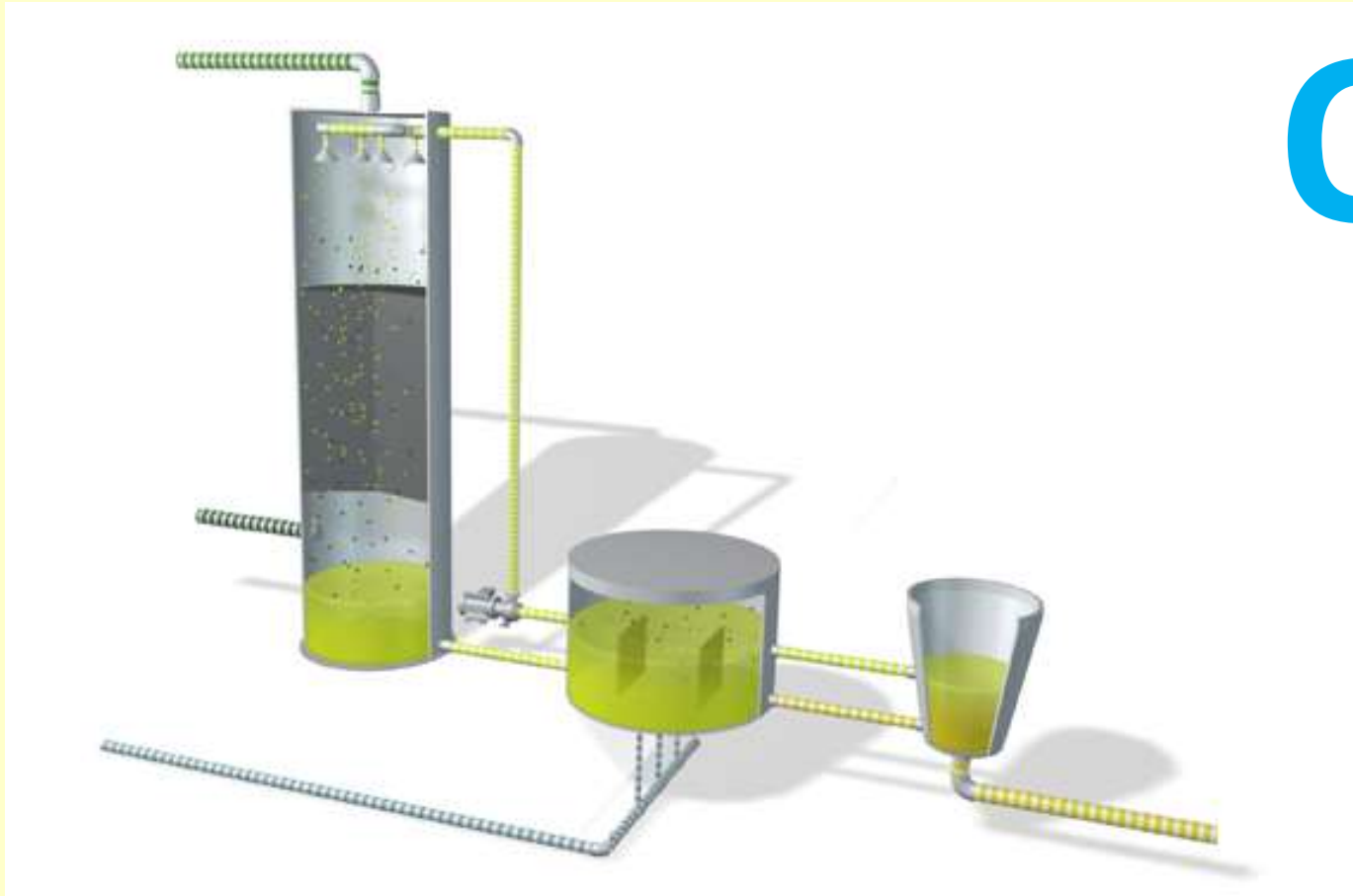


Thiopaq - AWW ZBIERSK Polsko - lihoval

O₂

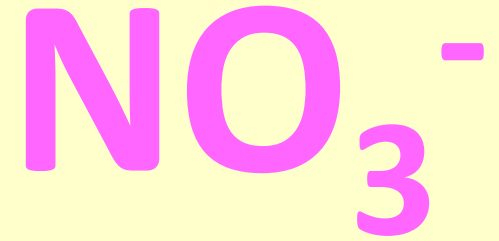


Sulfothane™ - technologie firmy Veolia



http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/processes/lib/pdfs/productbrochures/biothane/3256,150284_Sulfothane_Brochure_LR9.pdf

Autotrofní denitrifikace se sulfidy



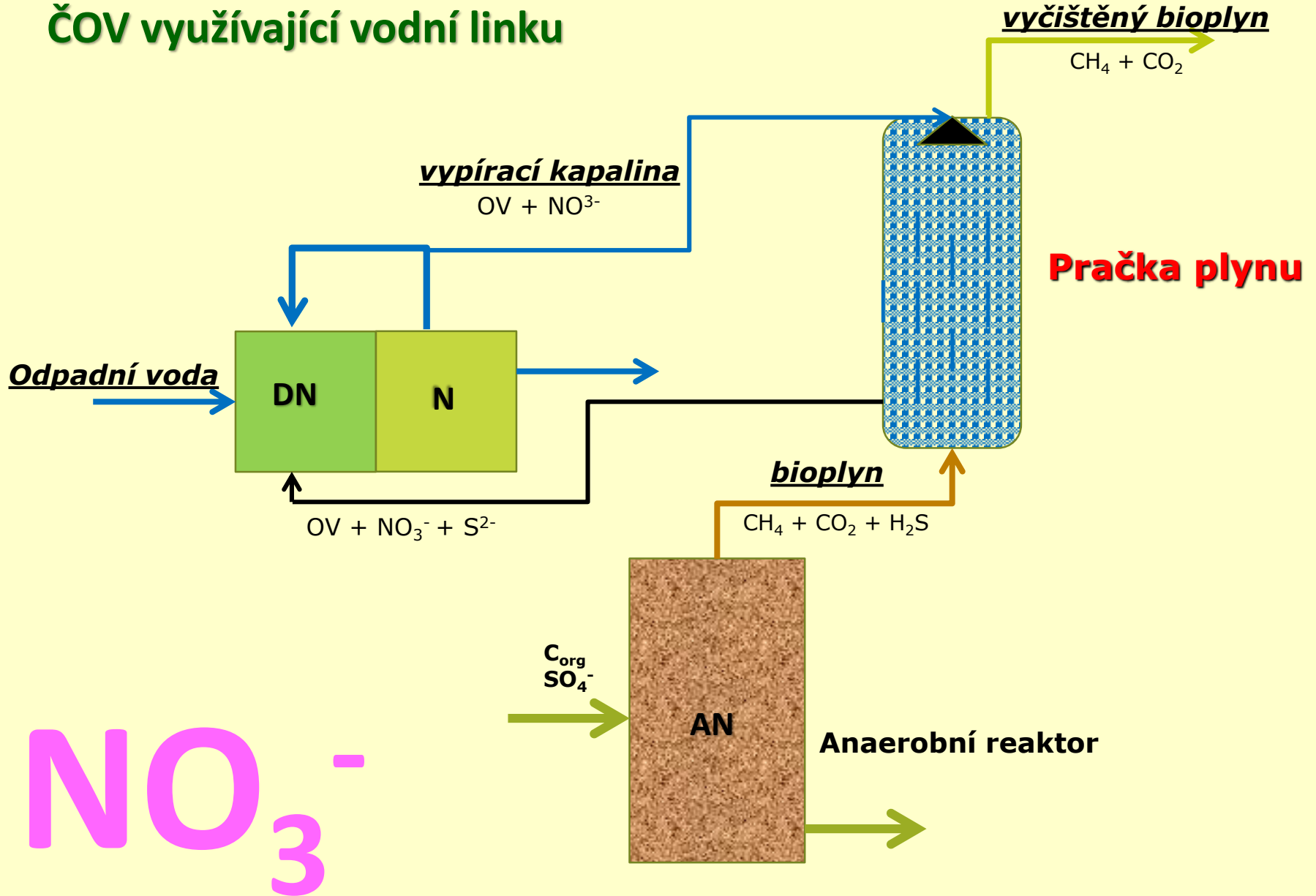
- tuto technologii je možno využít všude tam, kde je produkován bioplyn s vysokými koncentracemi sulfanu, aby bylo dosaženo akceptovatelných hodnot pro jeho energetické využití.
- **BPS** s vysokou koncentrací sulfanu v bioplynu a vysokou koncentrací NH_3 v kapalné fázi digestátu
- **ČOV** (městské nebo průmyslové) s anaerobní stabilizací kalu

Vypírací kapalina se zachycenými sulfidy může být vedena do

- denitrifikační nádrže na ČOV
- externího anoxického bioreaktoru s autotrofními denitrifikačními bakteriemi

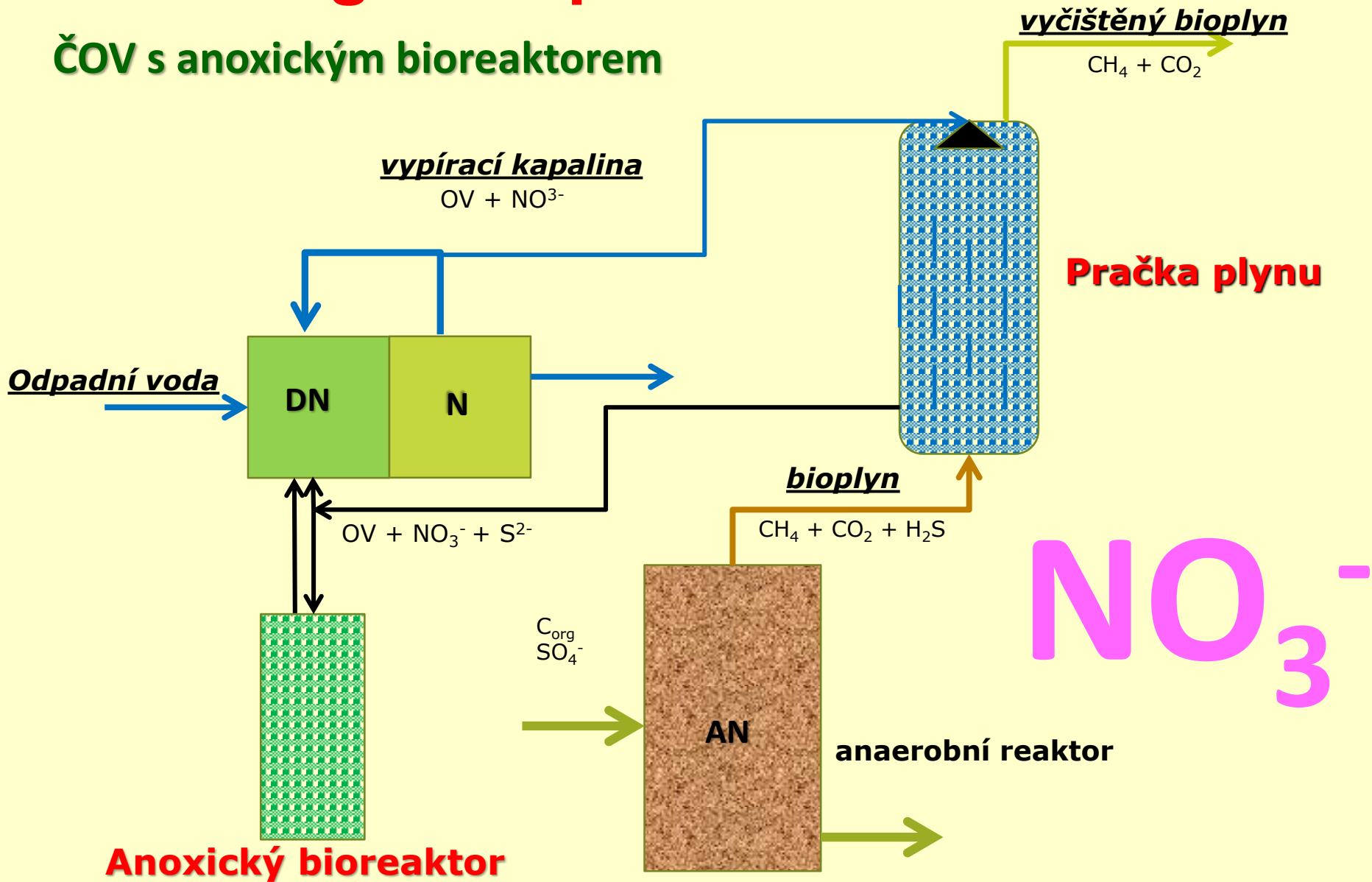
Technologické aplikace DESDEN

ČOV využívající vodní linku



Technologické aplikace DESDEN

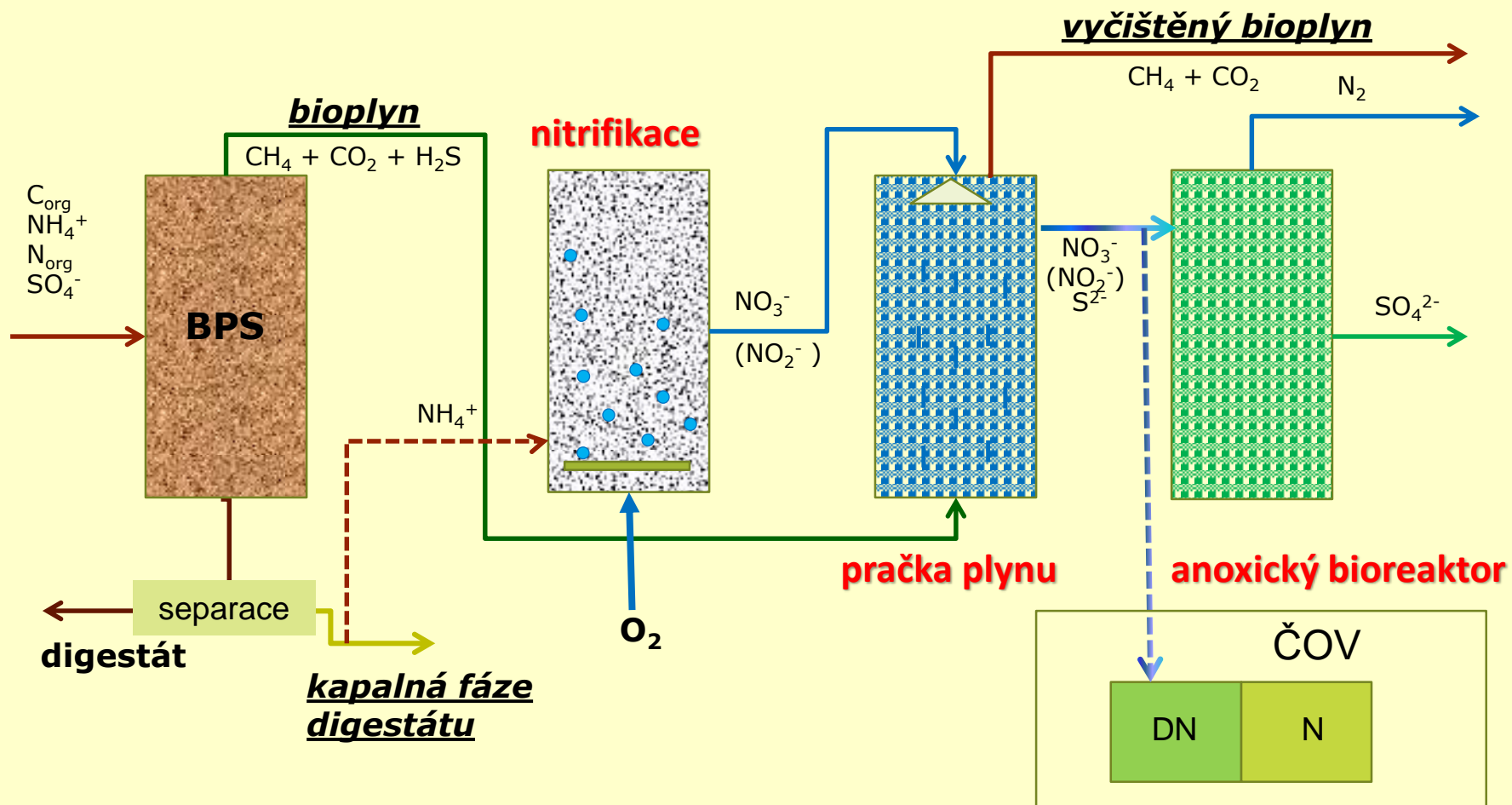
ČOV s anoxickým bioreaktorem



Technologické aplikace DESDEN

BPS – nitrifikovaná kapalná fáze digestátu

NO_3^-



EPS-DESDEN – poloprovoz

pračka
plynu

bioreaktor



Co říci závěrem ?

Biologické odsiřování je účinná technologie čištění bioplynu, která je ve srovnání s chemickými a fyzikálně-chemickými metodami odstraňování sulfanu ekonomicky a ekologicky výhodnější.