

# ŠTÚDIUM MOŽNOSTÍ ODSTRAŇOVANIA SÍRY PRI PRODUKCII BIOPLYNU

Miroslav Hutňan\*, Juan José Chávez Fuentes,  
Marianna Czölderová

Oddelenie environmentálneho inžinierstva, FCHPT  
STU, Bratislava

\*člen Komory užívateľov a výrobcov obnoviteľných  
zdrojov energie

Síra hrá z hľadiska priebehu anaeróbných procesov dôležitú úlohu. Problém - nedostatok (biogénny prvok) aj výskyt vyšších koncentrácií síry (inhibícia anaeróbných procesov, výskyt v bioplyne).

Síra sa do bioplynu a reakčného prostredia dostáva z dvoch zdrojov v substráte, riediaci voda. V anaeróbných podmienkach sa redukuje na sulfidy, spôsobujúce vyššie uvedené problémy.

Sulfán z bioplynu je možné odstrániť viacerými spôsobmi. Medzi investične aj prevádzkovo najmenej náročné patrí mikroaerácia. Má však obmedzenia pri vysokých koncentráciách nerozpustených látok v reaktore (miešanie), resp. pri vyšších koncentráciách sulfidov (konkurencia metanogenézy vplyvom vyšších dávok vzduchu).

V takýchto prípadoch je možné použiť napr. dávkovanie solí železa, ktoré viažu sulfán do formy nerozpustných sulfidov (odstránenie sulfánu z bioplynu, potlačenie sulfidovej inhibície v reakčnej zmesi).

Medzi ďalšie metódy patrí externé odsírovanie bioplynu, založené na fyzikálnych, fyzikálno-chemických, resp. biochemických princípoch (adsorpcia, absorpcia, zrážanie, biochemická oxidácia).

V tejto práci sme sa zamerali na štúdium možností potlačania sulfidovej inhibície a odstraňovania sulfánu z bioplynu pomocou dávkovania  $\text{FeCl}_2$  priamo do anaeróbneho reaktora. Táto metóda je pomerne často používaná – študovali sme jej limitáciu prípade anaeróbneho spracovania substrátu s vysokým obsahom síry.



# Experimentálna časť

**Substrát – odpadová biomasa z výroby cystínu (Biotika, a.s., Slovenská Ľupča). Produkcia 17000 t/rok- záujem o jej spracovanie.**



Laboratórny miešaný reaktor, inokulovaný anaeróbnou stabilizovanou kalom z ČOV D.N.V.

Počas dlhodobej prevádzky laboratórnych modelov boli v anaeróbnom reaktore sledované parametre, ako pH, ORP, CHSK, N-NH<sub>4</sub>, P-PO<sub>4</sub>, NMK, RAS, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> resp. celkové sulfidy a H<sub>2</sub>S, množstvo vyprodukovaného bioplynu (pri laboratórnej teplote) a jeho zloženie.



## Vybrané parametre nefiltrovanej biomasy z výroby cystínu

Parameter	CS [g/l]	SŽ [%]	CHSK [mg/l]	N-NH <sub>4</sub> [mg/l]	N <sub>celk</sub> [mg/l]	P-PO <sub>4</sub> [mg/l]	pH
Biomasa č. 1	107	51	98000	1693	14400	210	4,12
Biomasa č. 2	106	68	160000	1977	14500	340	3,92
Biomasa č. 3	97	72	150000	2095	11000	300	3,96
Biomasa č. 4	110	80	136000	1748	8180	314	4,28

## Vybrané parametre filtrovanej biomasy z výroby cystínu

Parameter	CHSK [mg/l]	RAS [mg/l]	N-NH <sub>4</sub> [mg/l]	N <sub>celk</sub> [mg/l]	P-PO <sub>4</sub> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	CHSK/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -
Biomasa č. 1	41000	46	1058	8290	170	26700	1,5
Biomasa č. 2	74100	25	1156	12900	255	5460	13,6
Biomasa č. 3	92600	25	1070	5410	230	4510	20,5
Biomasa č. 4	86500	22	1391	3250	235	3070	28,2

## Elementárne zloženie surovej odpadovej biomasy z výroby cystínu

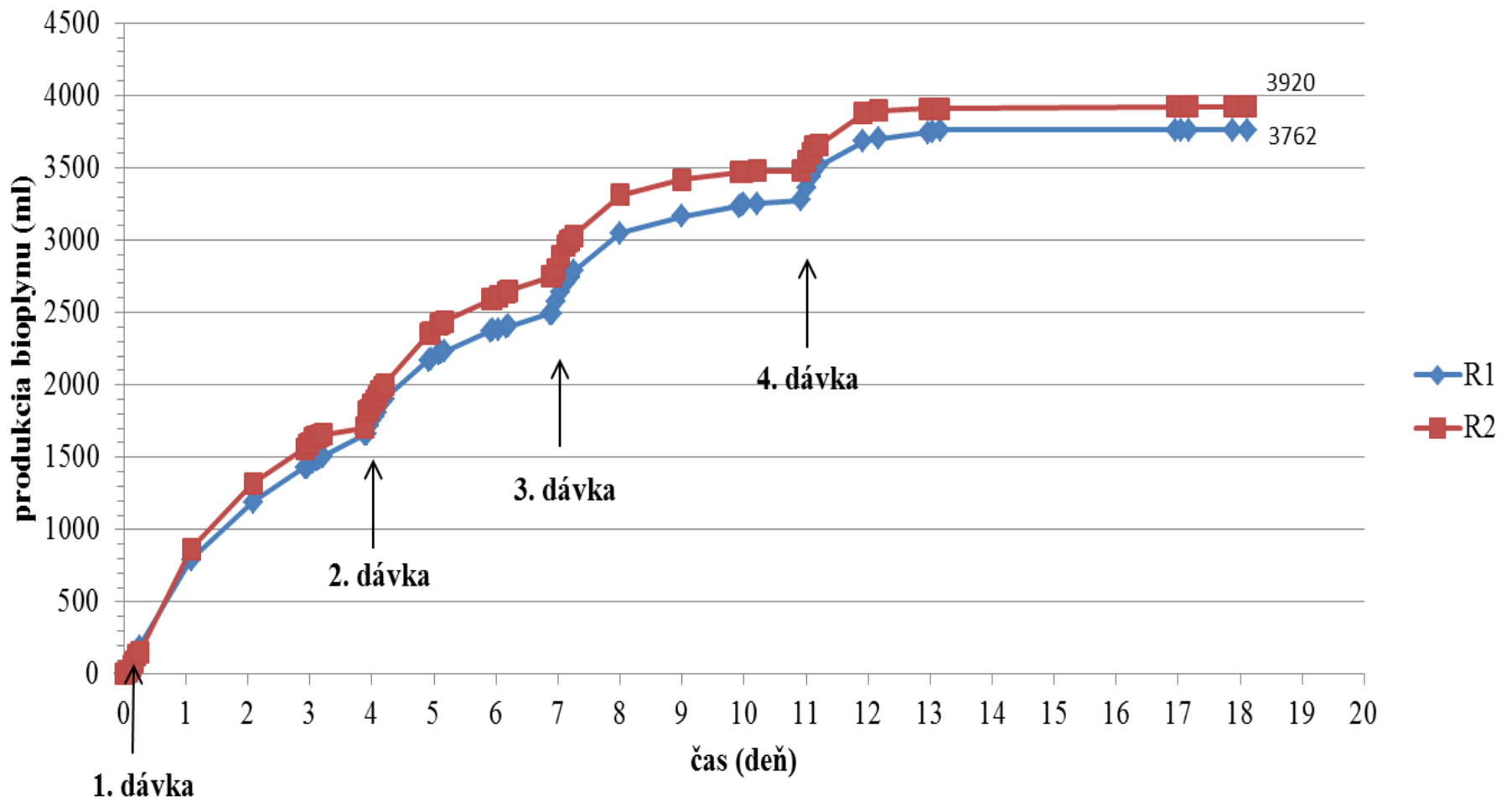
Parameter		N [%]	C [%]	S [%]	C/N
Biomasa č. 2	vo vzorke	0,75	4,55	0,51	6
	v sušine	7,1	42,9	4,8	
Biomasa č. 3	vo vzorke	0,72	4,41	0,41	6,1
	v sušine	7,4	45,5	4,2	
Biomasa č. 4	vo vzorke	0,94	4,8	0,44	5,1
	v sušine	8,5	43,6	4,0	



Z testov bioplynového potenciálu, ktoré sme uskutočnili v dvoch reaktoroch, vyplynula špecifická produkcia z odpadovej biomasy 40,2 l/l resp. 0,410 m<sup>3</sup>/kg CHSK resp. 0,737 m<sup>3</sup>/kg SŽ, čo sú z hľadiska praktického využitia zaujímavé hodnoty.

Opakované dávky odpadovej vody do reaktorov R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> však ukázali na postupnú inhibíciu anaeróbných procesov.

Ak pri kinetických testoch bola v reaktoroch R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> dosiahnutá priemerná špecifická produkcia bioplynu 40,2 ml/ml a po ďalších štyroch dávkach 9,25 ml/ml, môžeme hovoriť o 77%-nej sulfidovej inhibícii.



**Kumulatívna produkcia bioplynu s jednotlivými dávkami odpadovej biomasy**

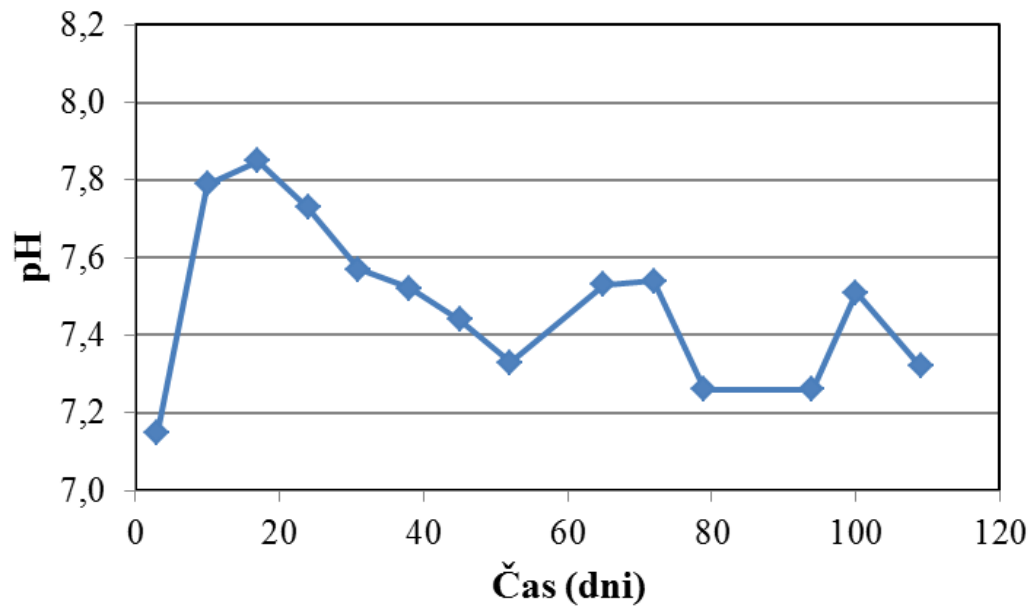
Dlhodobá prevádzka reaktora – začiatočná dávka 10 ml/d, zrážanie sulfidov pomocou chloridu železnatého. Použitý komerčný produkt KEMIRA (na báze  $\text{FeCl}_2$ , obsah  $\text{FeCl}_2$ : 15 %, obsah Fe:  $11 \pm 2$  %;  $\text{pH} < 1$ ), dávku 0,9 ml. Úprava  $\text{pH}$  – 1 g  $\text{NaHCO}_3$ . Zistili sme, že dávkovanie hydrogénuhličitanu sodného má nepriaznivý vplyv na zloženie bioplynu. Obsah metánu v bioplyne bol 38 – 39 %, sulfán – 3890 ppm.

Od 24. dňa sa zvýšila dávka činidla KEMIRA 1,5-krát na 1,35 ml/d a úprava  $\text{pH}$  pomocou  $\text{NaOH}$ .

## Zloženie bioplynu produkovaného v reaktore

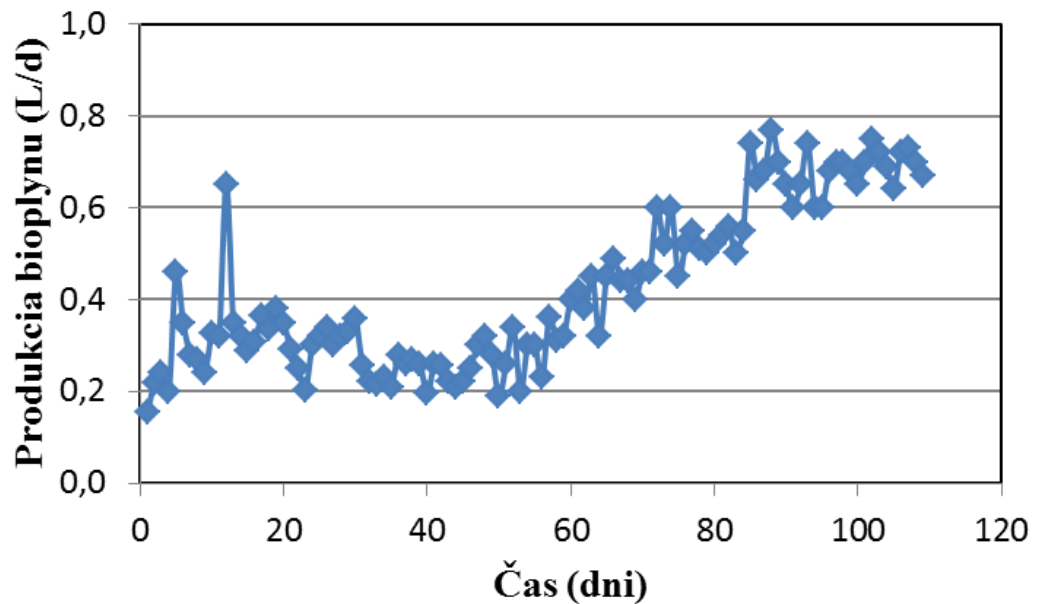
Deň prevádzky	CH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> S (ppm)
1.	39.3	53.6	1.5	6	45300
17.	38.4	46.9	1.6	9	4650
24.	38.6	49.8	1.5	9	3890
38.	57.4	33.2	1.7	8	92
59.	50.2	33.3	1.9	0	158
73.	53.3	36.0	1.3	33	180
80.	50,7	36,7	1,6	21	163

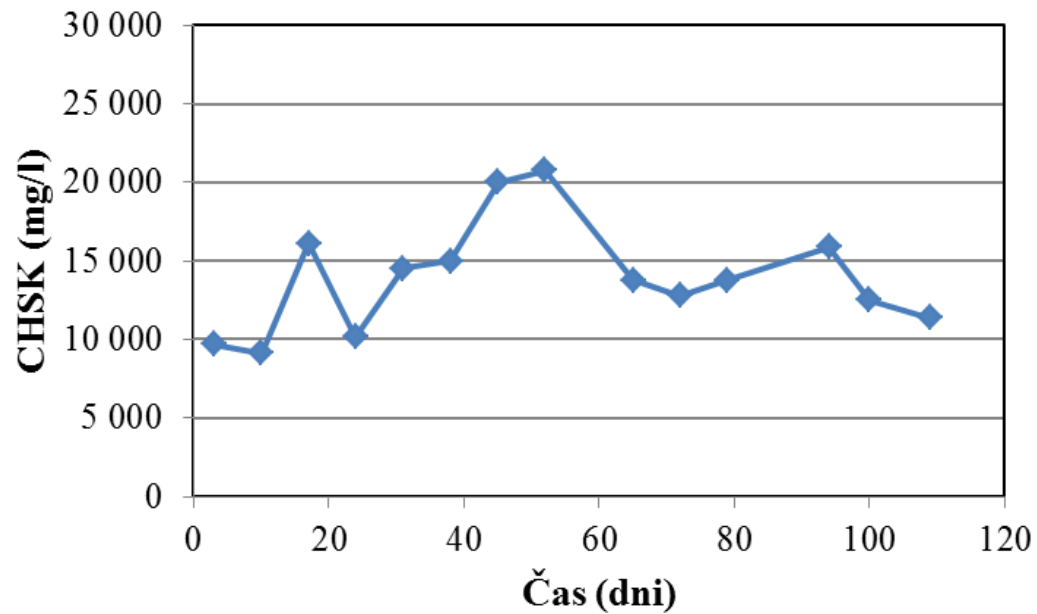




Priebeh hodnôt pH v reaktore

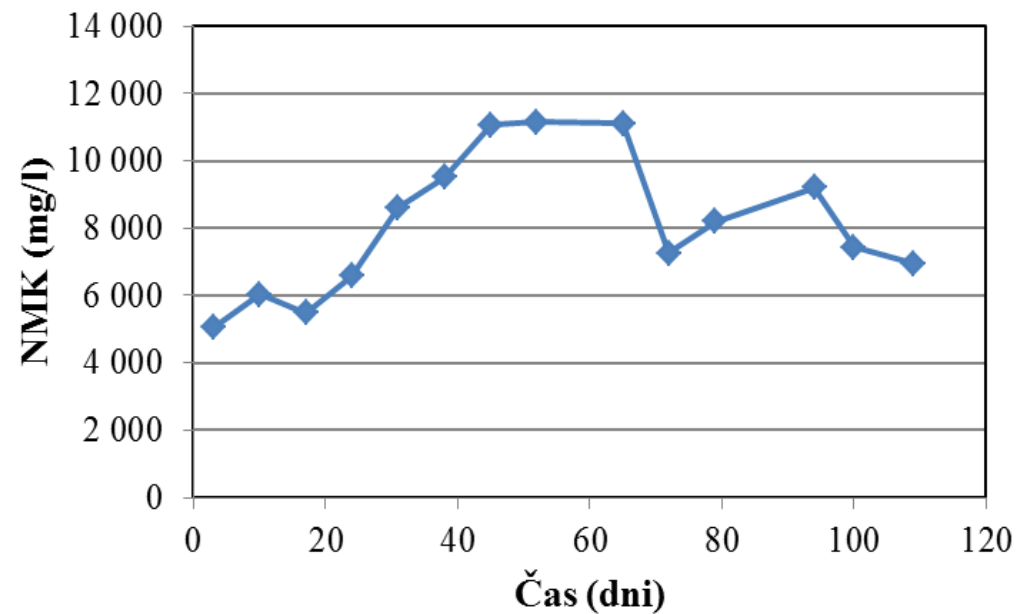
Priebeh produkci bioplynu v reaktore

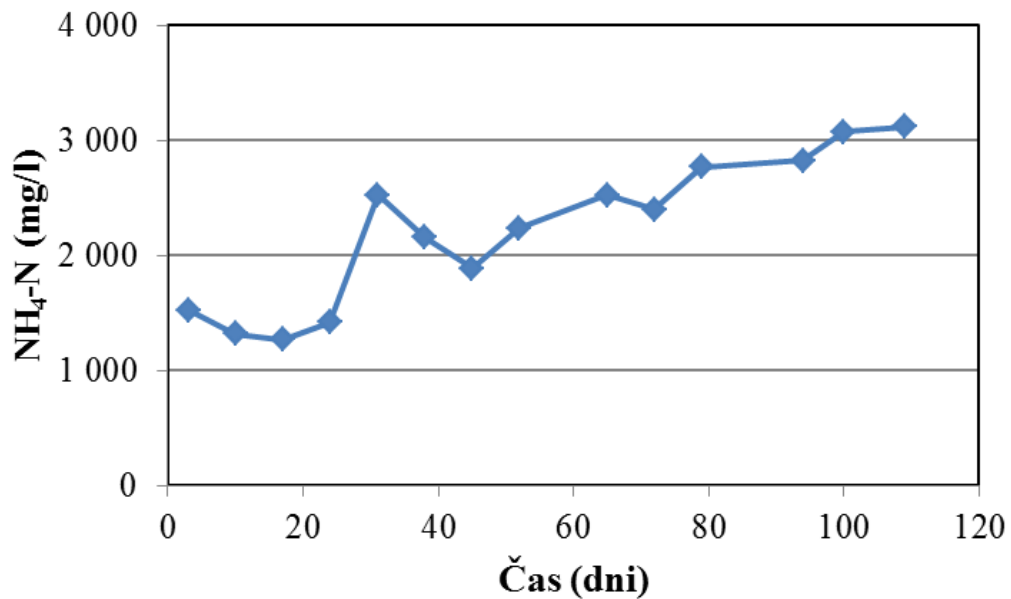




Priebeh hodnôt CHSK v reaktore

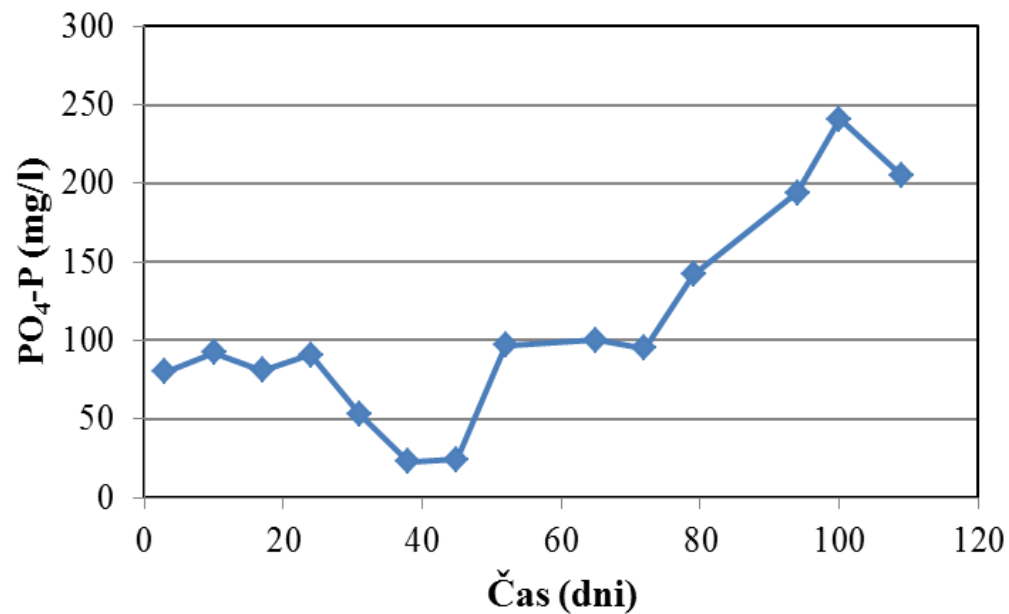
Priebeh koncentrácií NMK v reaktore





**Priebeh hodnôt NH<sub>4</sub>-N v reaktore**

**Priebeh hodnôt PO<sub>4</sub>-P v reaktore**

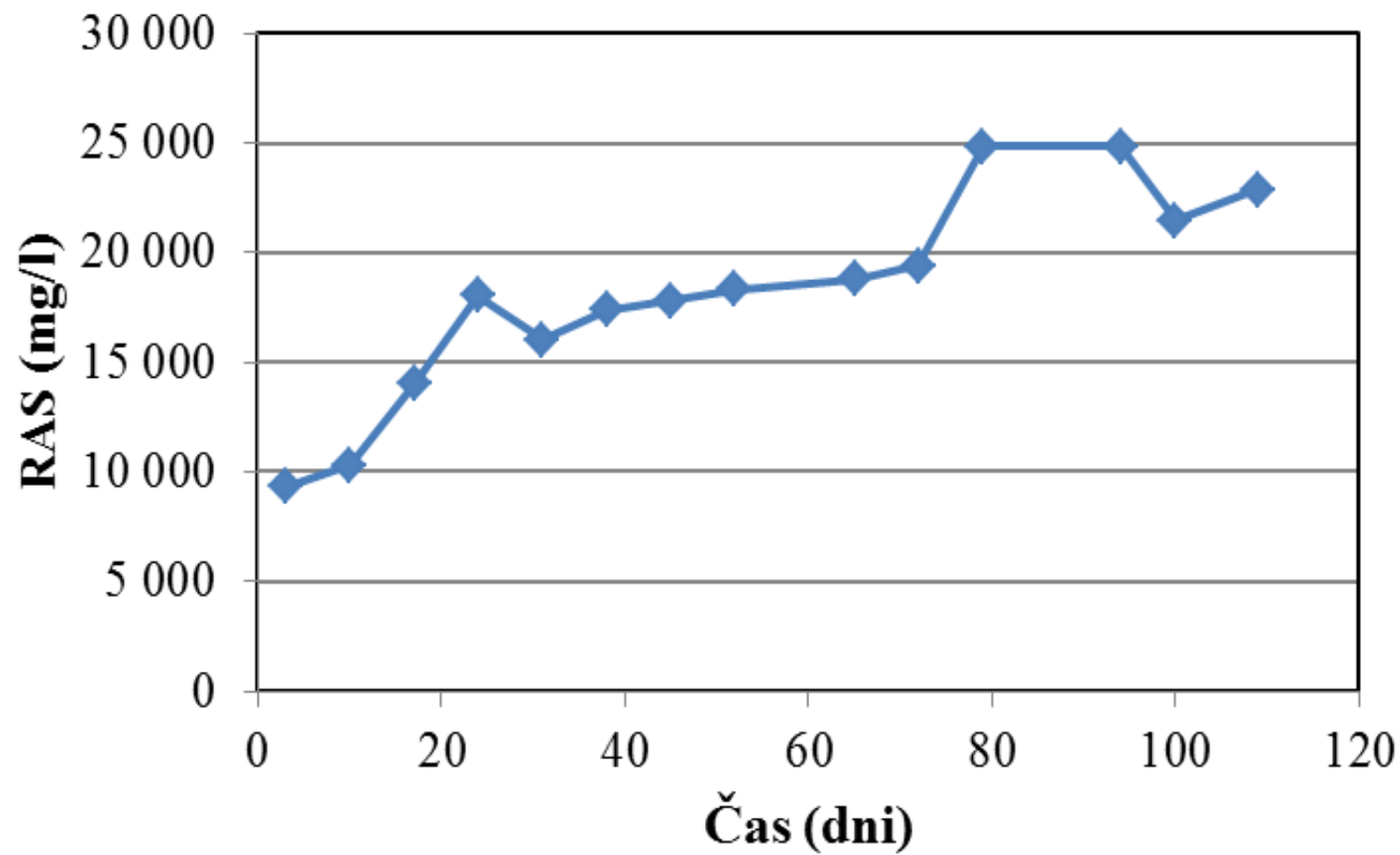


Pre dávku 10 ml cystínovej biomasy bola špecifická produkcia bioplynu 30,6 ml/ml (0,204 m<sup>3</sup>/kg CHSK), pre dávku 15 ml to bolo 41,6 ml/ml (0,306 m<sup>3</sup>/kg CHSK). Dávka bola zvýšená na 15 ml/d v 70. deň Hodnota špecifickej produkcie bioplynu zodpovedá asi 25,4 %-nej inhibícii oproti špecifickej produkcii nameranej pri teste bioplynového potenciálu.

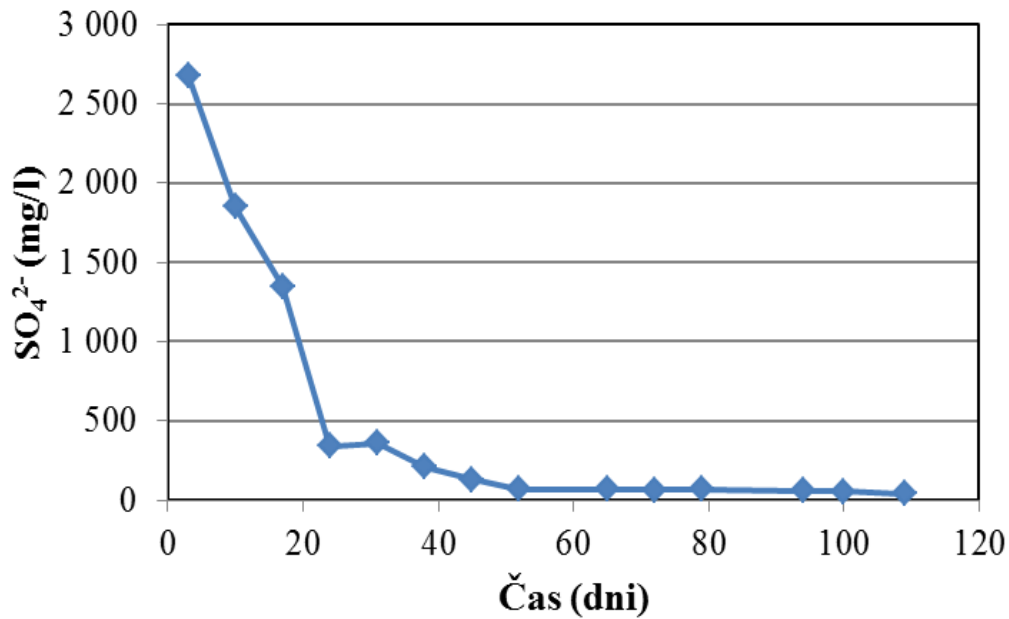


Celková sušina kalu v reaktore zo začiatocnej hodnoty 17 g/l (SŽ 61%) vzrástla až na hodnotu 53,6 g/l (SŽ 29,5 %). Takýto markantný nárast bol spôsobený dávkovaním železa, ktoré so sulfidmi tvorí nerozpustený FeS. Okrem toho reaguje železo aj s fosforečnanmi, prítomnými v kalovej vode, s ktorými tvorí nerozpustný fosforečnan železnatý. V reaktore bola dlho koncentrácia fosforečnanového fosforu pod 100 mg/l. Vzrástla až po 63. dni prevádzky, kedy bola dávka činidla KEMIRA znížená na polovicu (z 1,35 ml na 0,7 ml za deň).

Za podstatný výsledok pri dávkovaní železa považujeme dosiahnutú koncentráciu RAS. Táto postupne narástla až takmer na 25000 mg/l. Nárast koncentrácie RAS v reaktore súvisí s dávkovaním chloridu železnatého a s dávkovaním alkalických činidiel ( $\text{NaHCO}_3$  resp.  $\text{NaOH}$ ) na úpravu pH. Takáto vysoká koncentrácia RAS už môže za určitých okolností pôsobiť na anaeróbne procesy inhibične.

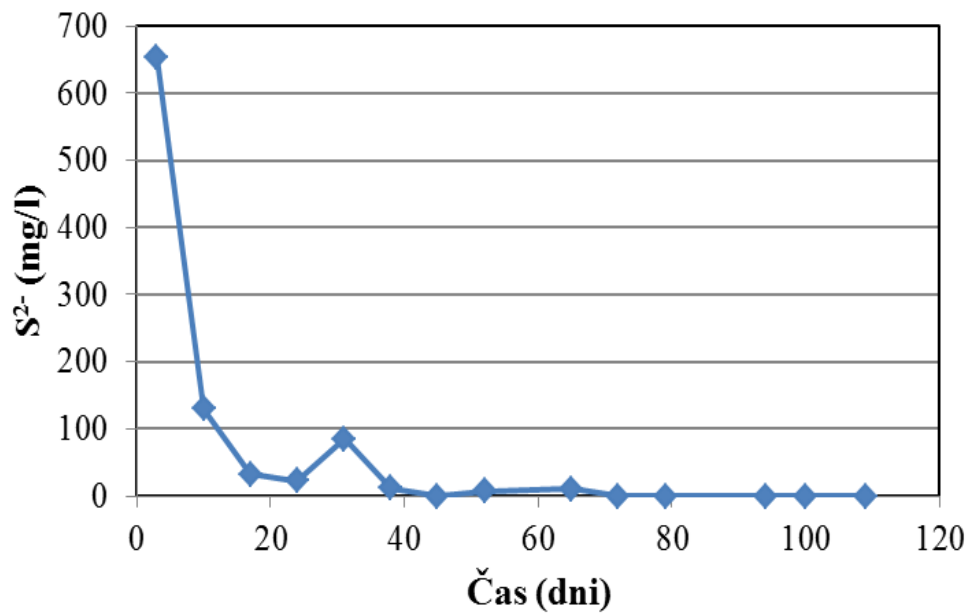


**Priebeh koncentrácií RAS v reaktore**



Priebeh hodnôt  $\text{SO}_4^{2-}$  v reaktore

Priebeh hodnôt  $\text{S}^{2-}$  v reaktore





# Záver

- Z testov bioplynového potenciálu vyplýva, že špecifická produkcia bioplynu z biomasy z výroby cystínu je 40,2 l/l resp. 0,410 m<sup>3</sup>/kg CHSK resp. 0,737 m<sup>3</sup>/kg SŽ.
- Po niekoľkonásobnom dávovaní biomasy z výroby cystínu bola dosiahnutá 77 % inhibícia produkcie bioplynu.
- Pri dlhodobej prevádzke anaeróbného reaktora, kedy bola cystinová biomasa spracovávaná s prídavkom chloridu železnatého bola sulfidová inhibícia znížená na 25,4 %.

- **Obsah sulfánu v bioplyne klesol pri dávkovaní železa zo 45300 ppm pod 200 ppm.**
- **Dlhodobé spracovanie materiálu s vysokým obsahom síry so simultánnym dávkovaním  $\text{FeCl}_2$  sú spojené s určitými rizikami:**
  - **zvyšovanie sol'nosti v kalovej vode – ďalší inhibičný faktor anaeróbnych procesov.**
  - **zvyšovanie koncentrácie kalu v reaktore (zrazeniny), znižovanie aktívneho podiel anaeróbnych mikroorganizmov v kale (znižuje sa strata žíhaním). Zvýšený odber prebytočného kalu, znižuje vek kalu v reaktore. To môže mať ďalší negatívny vplyv na hĺbku anaeróbného rozkladu.**



International Conference  
ENGINEERING FOR ENVIRONMENT PROTECTION  
June 23<sup>rd</sup> - 25<sup>th</sup>, 2015  
Senec, Slovak Republic

STU  
SjF

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ  
UNIVERZITA V BRATISLAVE  
STROJNÍCKA FAKULTA



Ministerstvo životného prostredia  
Slovenskej republiky

# CENA TOP 2015

v kategórii

**PROGRESÍVNA IDEA**

**1. miesto**

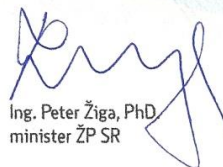
**Miroslav HUTŇAN a kolektív**

**Study on Sulphur Removal Possibilities in Biogas Production**

udeľuje  
Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky



Senec  
24. 6. 2015

  
Ing. Peter Žiga, PhD.  
minister ŽP SR