

SLOVENSKÁ POĽNOHOSPODÁRSKA UNIVERZITA V NITRE

TECHNICKÁ FAKULTA

Katedra konštruovania strojov

Verifikácia metód filtrácie bioplynu

Autoreferát dizertačnej práce

na získanie vedecko-akademickej hodnosti philosophiae doctor

vo vednom odbore 6.1.14

Mechanizácia poľnohospodárskej a lesníckej výroby

Ing. Róbert Kollár

Nitra, 2009

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia na Katedre konštruovania strojov Technickej fakulty Slovenskej poľnohospodárskej univerzity v Nitre.

Doktorand: Ing. Róbert Kollár
Katedra konštruovania strojov
Technická fakulta
Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre

Vedúci dizertačnej práce: doc. Ing. Ján Gaduš, PhD.
Katedra konštruovania strojov
Technická fakulta
Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre

Oponenti: doc. Ing. Ľubomír Gonda, PhD.
Centrum výskumu rastlinnej výroby Piešťany
Výskumný ústav trávnych porastov a horského
poľnohospodárstva, Banská Bystrica

doc. Ing. Miroslav Bošanský, PhD.
Ústav dopravnej techniky a konštruovania
Strojnícka fakulta STU Bratislava

prof. Ing. Štefan Kováč, CSc.
Katedra výrobných techník
TF SPU v Nitre

Autoreferát bol odoslaný dňa

Stanovisko k dizertácii vypracovala Katedra konštruovania strojov, Technická fakulta, Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre.

Obhajoba doktorandskej dizertačnej práce sa koná dňa hod pred komisiou pre obhajobu dizertačných prác vedného odboru 6.1.14 Mechanizácia poľnohospodárskej a lesníckej výroby Technickej fakulte, Slovenskej poľnohospodárskej univerzity v Nitre.

Miesto konania: Technická fakulta
Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre
Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra

Miestnosť:

S dizertačnou prácou sa možno oboznámiť na dekanáte Technickej fakulty.

Predseda komisie pre obhajoby vo vednom odbore 6.1.14

prof. Ing. Jozef Balla, CSc.
Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre

Abstrakt

Výskum bioplynu je pomerne komplexný a technologicky na vysokej úrovni. Z praktického hľadiska je možné výskum rozdeliť do dvoch oblastí výskumu, a to výskum v laboratórnych podmienkach, resp. výskum v prevádzkových podmienkach. Laboratórny výskum je využívaný na vývoj nových technológií a prototypov zariadení, ktoré sú následne testované a skúmané v prevádzkových podmienkach a zariadenia sú následne optimalizované pre prevádzku.

Vzhľadom k tomu, že výskum výroby bioplynu zabezpečil efektívne technológie jeho výroby, sa súčasný výskum bioplynových technológií zaoberá spracovaním surového bioplynu, jeho zhodnocovaní ako energetickej suroviny a následnému širokospektrálnemu využitiu.

Táto dizertačná práca je zameraná na verifikáciu niekoľkých metód spracovania surového bioplynu, hlavne v prevádzkových podmienkach. Experimentálne overovanie sa vykonávalo na bioplynovej stanici VPP SPU v Kolíňanoch. Táto bioplynová stanica farmárskeho typu poskytuje plnohodnotné podmienky pre výskum v prevádzkových podmienkach.

Stanovená bola metodika porovnávania jednotlivých metód čistenia bioplynu, kde boli určené niektoré porovnávacie kritériá jednotlivých filtrácií, primárne na odstraňovanie sírovodíka. Filtrácia bioplynu, resp. filtračné zariadenia, boli sledované a projektované pre podmienky využitia bioplynu ako paliva pre palivové články.

Experimentálne bol overený biologický kropený filter na odstraňovanie siloxánov z bioplynu. Vzhľadom k tomu, že bioplyn je vyrábaný z farmárskych substrátov a neobsahuje látky obsahujúce siloxány, boli siloxány pridávané do prúdu bioplynu. Úlohou bolo aj overenie funkčnosti biofiltra v prevádzkových podmienkach.

V rámci ostatných filtračných metód boli navrhnuté dve filtračné zariadenia – chemický adsorpčný filter a biochemický filter, zamerané na odstraňovanie sírovodíka.

Kľúčové slová: bioplyn, čistenie bioplynu, filtrácia, metódy čistenia bioplynu, sírovodík, siloxány, aktívne uhlie, zeolit, experimentálne overovanie, prevádzkové podmienky

Abstract

The research of biogas is a complex field of knowledge with high level of technology. It can be divided by practical aspect to two fields of research, namely research in the laboratory conditions and research in operative conditions. The laboratory research is used for new technologies and device prototypes development, which are tested in operative conditions and those devices are optimized for industrial operation.

In case, that the research of biogas production provided effective technologies, the present research of biogas technologies is dealing with raw biogas processing and upgrading as a energy resource for wide options of usage.

This dissertation thesis is specialized to verify several methods of raw biogas processing, especially in operating conditions.

A method for compare of each biogas purification method was defined, where some comparison criterions of purification were stated, primary for hydrosulphide (H_2S) removal. The biogas purification and purification devices were surveyed and projected for conditions of biogas utilization as fuel for fuel cells.

Experimentally verified was a biological trickling filter device for siloxane removal from biogas. In case, that the biogas produced from farming substrates does not contain substances with siloxanes, siloxanes were added into the biogas flow. The task was also to prove the function of this filtering device in operative conditions.

Within the other biogas purification methods two filtering devices were projected, a chemical adsorption filter device and biochemical filter, for hydrosulphide (H_2S) removal.

Keywords: biogas, biogas upgrade, filter, biogas purification methods, hydrogen sulfide, siloxane, active charcoal, zeolite, experimental verification, real condition,

1 Úvod

Vplyvom rastu populácie obyvateľstva vzniká vysoký nárok na spotrebu energie. Táto potreba je viditeľná hlavne v priemyselne vyvinutých krajinách a miestach s vysokou koncentráciou obyvateľstva. Energetické potreby týchto krajín sú veľakrát na úrovni vyrobenej energie, resp. musia energiu importovať z iných krajín.

Značná časť výroby energie je tvorená konvenčným spôsobom, ako spaľovanie uhľovodíkových fosílnych palív, ktorý však má následky na životné prostredie a tým aj na

kvalitu života obyvateľstva. Zároveň množstvo fosílnych palív je obmedzené. Jadrová energetika by mohla prebrať úlohu výroby energie, ale predstavuje hlavne politicko-spoločenský problém z hľadiska bezpečnosti prevádzky a hlavne je tu otázka, ktorá sa týka vyhoreného jadrového paliva a jeho uskladnenie, resp. likvidácia.

Vodné elektrárne sú relatívne ekologické výrobné energie, spolu s geotermálnou, veternou a slnečnou energiou predstavujú asi hlavných výrobcov energie pre budúcnosť spolu s obnoviteľnými zdrojmi energie z biomasy.

Potenciál biomasy je hlavne v náhrade uhl'ovodíkových fosílnych palív. Technológie, ktoré využívajú energiu z biomasy sú vo veľkom rozširovaní, zasahujú priamo do domácností.

Veľká budúcnosť sa predpovedá vodíkovým technológiám, ktoré sú v tejto dobe predmetom skúmania projektov, ktoré majú za úlohu priniesť tieto technológie do komerčnej sféry. Typickým príkladom pre to sú palivové články, ktoré boli donedávna len „vesmírna technológia“, ale teraz sa objavujú veľké spoločnosti a hlavne nadšenci, ktorí predstavujú „hnací motor“ výskumu a všeobecnej aplikácii palivových článkov. A najlepšie na tejto technológii je to, že emisiou je vodná para, ktorá vôbec neovplyvňuje životné prostredie.

Pre získavanie vodíka, ktorý je používaný ako palivo, sú čoraz častejšie základnou surovinou uhl'ovodíky, ktoré pochádzajú z biomasy, napr. reformovaním vodíka z bioplynu, resp. metánu. Spracovanie bioplynu pre tieto aplikácie je predmetom mnohých výskumných projektov, rovnako ako táto práca, ktorá tiež publikuje informácie z experimentov dvoch medzinárodných projektov. Konkrétne sa táto práca venuje problematike čistenia bioplynu pre možné použitie v technológii palivových článkov.

2 Cieľ práce

Cieľom tejto dizertačnej práce s názvom "Verifikácia metód filtrácie bioplynu" je:

- poukázať na možné spôsoby čistenia bioplynu so zameraním na bioplyn vyrobený v bioplynových staniciach farmárskeho typu
- porovnať jednotlivé metódy čistenia bioplynu
- v praxi overiť funkcie niekoľkých metód čistenia bioplynu (prevádzka na bioplynovej stanici VPP SPU s.r.o. Kolíňany)
- stanoviť kritériá porovnania jednotlivých metód
- vyhodnotiť výsledky jednotlivých experimentov a porovnať jednotlivé metódy
- vyvodit' závery a následné odporúčania

3 Metodika práce

3.1.1 Odstraňovanie siloxánov biologickým kropeným filtrom

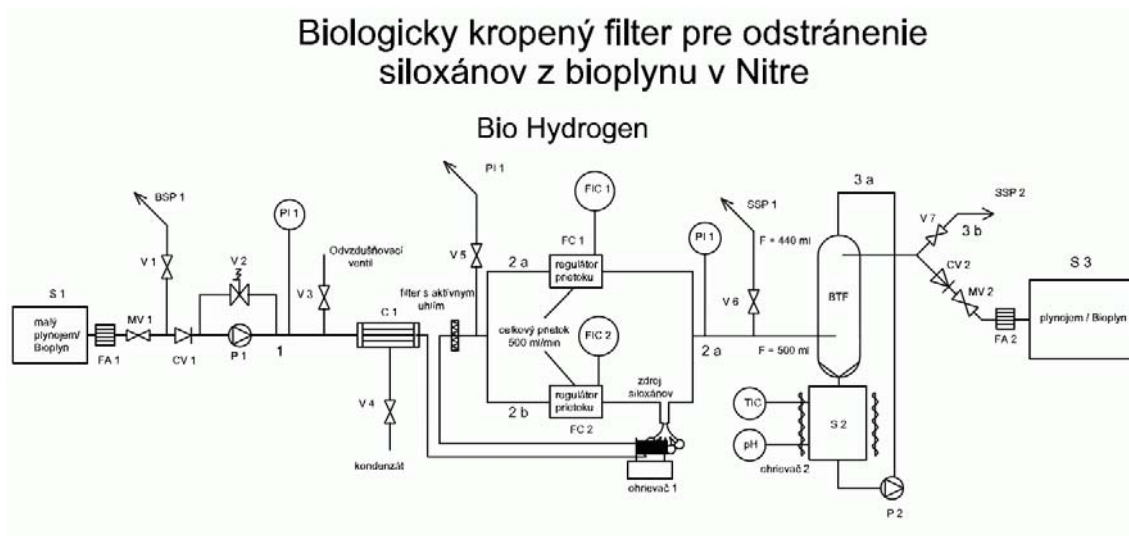
Experiment s kropeným biologickým filtrom (biofiltrom) mal za úlohu odstraňovať siloxány z bioplynu. Zariadenie biofiltra bolo prenesené z PROFACTOR, kde bol navrhnutý a odskúšaný v laboratórnych podmienkach so syntetickým bioplynom. V septembri 2006 bolo zariadenie biofiltra prenesené do Kolíňan, kde sa znovu postavilo a uviedlo do prevádzky. Ukončenie prevádzky biofiltra bolo v júni 2007, kedy bol projekt Bio-Hydrogen ukončený. Cieľom tohto experimentu bolo porovnanie funkcie a výsledkov s laboratórnymi testami, ktoré sa vykonali v laboratóriách PROFACTOR. Skúmala sa degradácia siloxánov L2, L3, D4, D5.

Filtračná časť biofiltra, ktorá odstraňuje siloxány, je v podstate bakteriálna kultúra. Tieto baktérie sa živia siloxánmi, resp. degradujú siloxány. Je to špeciálne vyšľachtená bakteriálna kultúra, ktorej druh je predmetom priemyselného tajomstva.

Kolóny baktérií vegetovali v telese biofiltra, kde na živicovom skelete vytvárali povlak, tzv. biofilm. Nutrienty boli podávané kropením vo forme živného roztoku rastlinného hnojiva. Vzhľadom na to, že bioplynová stanica v Kolíňanoch nie je plnená substrátmi, ktoré môžu zapríčiniť výskyt siloxánov v bioplyne, sú siloxány pridávané do prúdu bioplynu evaporáciou.



Obrázok 3.1 Pohľady na zariadenie biofiltra v laboratóriu bioplynovej stanice v Kolíňanoch



Obrázok 3.2 Schéma zapojenia biofiltra na odstraňovanie siloxánov z bioplynu

Schéma zapojenia zariadenia biofiltra je na obr. 3.3. Prívod bioplynu je vedený od plynojemu (S1) cez bezpečnostný ventil (FA1, MV1) na vstup celého zariadenia, kde je kompresor (P1), ktorý vytvára tlak bioplynu, vzhľadom k tomu, že celá bioplynová stanica má nízkotlakový systém. Tlak plynu ukazuje manometer (PI 1). Bioplyn prechádza odlučovačom kondenzátu (C1), v našom prípade túto funkciu plní 12 V autochladnička. Ďalej bioplyn prechádza filtrom s aktívnym uhlím (activated carbon filter), ktorý adsorbuje H_2S . Vedenie bioplynu prechádza glycerínovým kúpeľom (heater 1), kde sa bioplyn ohrieva, potom sa rozvetvuje a prechádza elektronickými regulátormi prietoku (FC1 a FC2). V jednej z vetiev sa pridávajú siloxány, ktoré sú vo forme roztoku v sklenených bankách. Evaporácii siloxánov pomáha aj to, že banky sú ponorené v glycerínovom kúpeľi (heater1). Tlak v potrubí sa sleduje na manometri (PI 2). Potom plyn vchádza do telesa biofiltra (BTF) cez spodnú časť, vychádza vrchnou časťou a smeruje naspäť do plynojemu. Celý systém je uzavretý, všetky súčasti zariadenia sú z materiálu, ktorý neobsahuje zlúčeniny kremíka, resp. materiálov, ktoré zlúčeniny kremíka neabsorbujú. Hadice plynovodov sú z teflónu.

Baktérie v telese biofiltra sú kropeň živným roztokom, ktorý je dopravovaný zo zásobníka (S2) pomocou čerpadla (P2) s prerušovanou činnosťou. Po prechode biofiltrom živný roztok prechádza späť do zásobníka, ktorý je priamo pod telesom biofiltra. Celý okruh je uzavretý.

Miesta na odber vzoriek sú nasledovné: BSP 1 – vzorkovacie miesto bioplynu, ktorý vstupuje do systému, BSP 2 – vzorkovacie miesto za bioplynu za filtrom s aktívnym uhlím, SSP 1 – vzorkovacie miesto vstupu biofiltra, SSP 2 – vzorkovacie miesto výstupu biofiltra.

Sledované parametre a odoberanie vzoriek

V prvom rade sa sledovala kvalita vstupného bioplynu, konkrétne hodnoty obsahu metánu, oxidu uhličitého a sírovodíka. To sa vykonávalo pomocou bioplynového analyzátora Schmack SSM-6000 v 12 hodinových intervaloch, v odbernom mieste BSP 1. Ďalej sa sledovala koncentrácia sírovodíka na odbernom mieste BSP 2 pomocou bioplynového analyzátora Schmack MGK 744. Zvýšenie hodnôt koncentrácie sírovodíka poukazovala na saturáciu aktívneho uhlia. Riešilo sa to potrasením fľaše, tým sa premiešali saturované granule s menej saturovaným, resp. nesaturovanými granulami. V prípade, že ďalej analyzátor vykazoval vyššie hodnoty koncentrácie, sa náplň filtra vymenila.

Testovanie bolo realizované prostredníctvom odoberania vzoriek bioplynu zo vstupu a výstupu biofiltra. Vzorky boli odoberané prostredníctvom absorpčných trubic SUPPLECO Chromosorb®.

Odoberanie vzoriek sa realizovalo pomocou testovacieho kufríka s elektronicky ovládaným dúchadlom, kde bolo možné nastavovať hodnoty prietoku a odoberaného objemu. Týmto spôsobom sa môže stanoviť presné množstvo odobranej vzorky plynu. Kufřík obsahuje na vstupe náplň silikagel-u, ktorá čerpanú plynnú zmes vysušuje a chráni zariadenia kufríka pred poškodením. Adsorpčné trubičky so vzorkami boli izolované a uskladnené v chladničke. Následne sa posielali na vyhodnotenie do laboratórií PROFACTOR v cca mesačných intervaloch.

Sledované operačné parametre biofiltra boli: tlak a prietok bioplynu, prietok plynu vo vetve s pridávaním siloxánov, teplota a pH živného roztoku. Tlak plynu sa sledoval pomocou manometrov, prietok pomocou riadiacej jednotky elektronickej regulácie ventilov. Teplota bola sledovaná a aj regulovaná tepelnou reguláciou, ktorej sonda bola zasunutá v zásobníku živného roztoku spolu s pH sondou.

Počas testovania v Kolíňanoch bol biofilter prevádzkovaný pri zmenách parametrov každé dva týždne. Prvý mesiac bol určený na adaptáciu bakteriálnej kultúry a jej rozmnoženie. Živný roztok sa menil po skončení každého obdobia. K biofiltru bol pripojený aj filter s aktívnym uhlím, ktorý slúžil na odstraňovanie sírovodíka. H₂S nemal dobrý vplyv na baktérie a tiež skresľoval výsledky degradácie.

Tabuľka 3.1 Plán zmeny parametrov pri prevádzke biofiltra a odoberaní vzoriek

Testovacie obdobie	Menený parameter	Hodnoty	Počet odobraných vzoriek za týždeň	Prietok (l/min)/ Objem (l)
okt. 06 – nov. 06	teplota živného roztoku	od 28 °C do 35 °C +1 °C týždenne	2	0,25 / 5
dec. 06 – jan. 07	2 týždne vzorky bez siloxánov		2	0,25 / 5
feb. 07 – mar. 07	neutralizácia živného roztoku	neutralizácia na pH ~ 7	2	0,25 / 5
apr. 07 – jún 07	Prietok a odobraný objem plynu vzorky		3	0,2 / 1 0,2 / 2 0,5 / 5

Trubičky so vzorkami boli doručené do PROFACTOR mesačne, následne po vyhodnotení vzoriek určili optimálne parametre pre ďalšie testovacie obdobie, ktoré sa udržiavali do konca.

3.1.2 Odstraňovanie nečistôt z bioplynu fyzikálno-chemickými metódami

Použitý filter s aktívnym uhlím bol na vstupe zariadenia biofiltra. Náplňou bolo granulované aktívne uhlie. Konštrukčne to je jednoduchý systém, ktorý je zrejmý z obr. 3.8. Práve táto konštrukčná jednoduchosť robí z týchto filtrov relatívne málo nákladné zariadenia. V našom prípade to bola fľaša so špeciálnym uzáverom.

Bioplyn vstupuje do filtra cez trubicu, ktorá má koniec blízko dna. Pre zvýšenie prietoku bioplynu sa v tomto prípade do trubice urobili perforácie. Vyčistený bioplyn vystupuje trubicou, ktorá má svoj koniec zas pri hrdle fľaše.

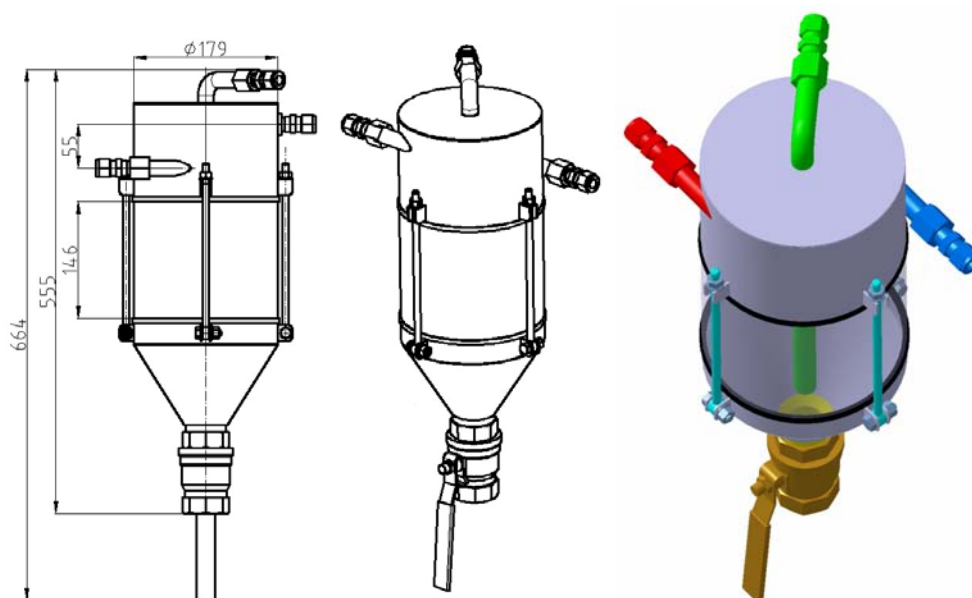
Objem fľaše bol 0,5 l. Neskôr sa táto fľaša vymenila za fľašu s väčším objemom 2,5 l, z dôvodu rýchlej saturácie aktívneho uhlia. Saturácia bola indikovaná zvýšenou koncentráciou sírovodíka na vzorkovacom mieste, ktoré bolo za filtrom. Pri 0,5 l filtri sa náplň hneď vymieňala, pri 2,5 l filtri vplyvom nerovnomernej saturácie nebola nutná okamžitá výmena náplne. Postačovalo iba potrasením fľaše premiešať saturované granule s menej saturovanými, resp. nesaturovanými granulami aktívneho uhlia.

3.2 Biochemické odsírenie

Na základe poznatkov biologického odsírenia sa navrhlo experimentálne filtračné zariadenie, ktoré pracuje na princípe cyklónového odlučovača. Bioplyn sa súčasne so vzdušným kyslíkom privádza do zmiešavacej nádoby. Tangenciálny vstup zabezpečí rotáciu toku bioplynu a vzdušného kyslíka po obvode plášťa filtra, pričom dôjde k dokonalému zmiešaniu týchto dvoch zložiek a k vzájomnej reakcii. Síra sublimuje a v elementárnej podobe padá na dno filtra, odkiaľ sa v časových intervaloch odoberá pomocou vypúšťacieho ventilu.

Objemové množstvá bioplynu a vzduchu sa sledujú prietokomerami a korigujú regulátormi. Filter je navrhovaný na prietok bioplynu 200 l.h^{-1} . Prietok vzduchu sa následne reguluje tak, aby neprekročil spomínanú hranicu 4 %, (teda v našom prípade 8 l.h^{-1}).

Konštrukčne je nádoba filtra riešená s odnímateľným antikorovým vekom a dnom, na ktorom sú vstupy pre bioplyn a vzduch, resp. výstup vyčisteného bioplynu a sublimovanej síry. Plášť nádoby je z priehľadného materiálu (sklo alebo plast), aby sa dali sledovať reakcie počas čistenia a množstvo sublimovanej síry. Odsávacía trubica na vyčistený bioplyn bola navrhnutá tak, aby nasávala už zreagovaný a vyčistený bioplyn a zároveň nenasával sublimovanú síru. Čistenie funkčných častí filtra je zabezpečené rozoberateľnou konštrukciou nádoby.

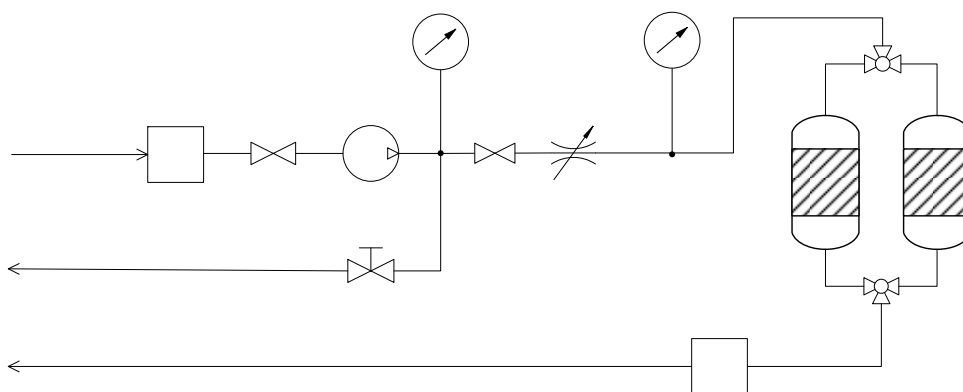


Obrázok 3.3 Konštrukčné usporiadanie filtračného zariadenia a vizualizácia navrhovaného filtračného zariadenia

3.3 Adsorbčné filtre pre odsírenie

Aby sme mohli na odsírenie bioplynu používať rôzne adsorbenty a skúmať ich vlastnosti, bolo nutné zostrojiť odsírovacie zariadenie, ktorého bloková schéma je znázornená na obr. 1 a schéma zapojenia na obr. 2. Prvým zariadením vo filtračnej kolóne je analyzátor H_2S , ktorý nameria hodnotu H_2S pred filtráciou. Bioplyn, ktorý je na vstupe zariadenia má tlak rádovo jednotky mbar. Dúchadlo bioplynu tento tlak zvýši na max. hodnotu 2,5 bar. V ďalšej časti kolóny sa regulačným ventilom tento tlak znižuje na požadovaný 1 bar a regulátorom prietoku sa nastavuje prietok plynu $200 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Cez filtračné jednotky, ktoré sú naplnené adsorbentom, prúdi bioplyn. V týchto filtračných jednotkách sa znižuje obsah sírovodíka v bioplyne na požadovanú hodnotu. Analyzátor H_2S , ktorý je za filtračnými jednotkami nám slúži na meranie hodnoty H_2S na výstupe.

Filtrovanie bioplynu má byť kontinuálne a z toho dôvodu sú do filtračnej kolóny zapojené paralelne dva adsorpčné filtre znázornené na obr. 3.14. Molekuly sírovodíka, ktoré sa zachytávajú na aktívny povrch adsorbenta, zhoršujú jeho vlastnosti a v prípade výmeny adsorbenta v jednom z filtrov sa trojcestnými ventilmi zmení smer prúdenia plynu, takže plyn sa filtruje kontinuálne a zároveň sa vymieňa alebo regeneruje adsorbent.



Obrázok 3.4 Schéma zapojenia odsírovacieho zariadenia

A1, A2 – analyzátor H_2S ; V1, V2 – uzatváracie ventily; D1 – dúchadlo plynu;

TV1 – tlakový ventil; PV1 – prietokový ventil; P1, P2 – manometre;

F1, F2 – adsorpčné filtre; V3, V4 – trojcestné ventily.

3.4 Verifikácia ďalších metód čistenia bioplynu

Vzhľadom k tomu, že táto práca pojednáva o verifikácii viacerých metód čistenia bioplynu, je nutné vykonať viac ďalších experimentov, ktoré by preukázali alebo popreli stanovenú hypotézu.

V podstate sa hľadá riešenie, ktoré by bolo najefektívnejšie v prevádzkových podmienkach, ktoré sú podobného charakteru ako má bioplynová stanica v Kolíňanoch, t. j. primárne bioplynové stanice farmárskeho typu. Sekundárne by to mohli byť prevádzky, ktoré majú obdobné zloženie bioplynu.

Z cieľov práce vyplývajú nasledovné všeobecné požiadavky, z hľadiska ktorých by sa dali hodnotiť jednotlivé metódy a následne vyvodzovať závery:

- použitý spôsob čistenia by mal dlhodobo preukazovať požadované výstupné parametre,
- nadobúdacie náklady a ekonomika prevádzky by mali byť čo najnižšie,
- konštrukčné riešenie použitého spôsobu by malo byť čo najjednoduchšie,
- bez potreby ľudských zdrojov pre prevádzku, obdobie medzi servisnými zásahmi obsluhy naopak predĺžiť.

3.4.1 Metodika experimentov pre použité spôsoby čistenia bioplynu

Ako hlavný predmet odstraňovania použitými spôsobmi bude sírovodík. Chemické spôsoby čistenia, resp. filtračné zariadenia, ktoré budú podrobené experimentom, by mohli byť nasledovné:

- filtre s aktívnym uhlím (tieto budú považované za referenčné, vzhľadom na ich vlastnosti a mieru využívania,
- filtre so zeolitom,
- filtre na základe pridávania vzduchu,
- prípadné iné riešenia.

4 Výsledky

4.1 Biologický kropený filter na odstraňovanie siloxánov

Spustenia prevádzky biologického kropeného filtra na odstraňovanie siloxánov bolo 14. septembra 2006. Zo začiatku bola potrebná adaptácia bakteriálnej kultúry a v podstate aj

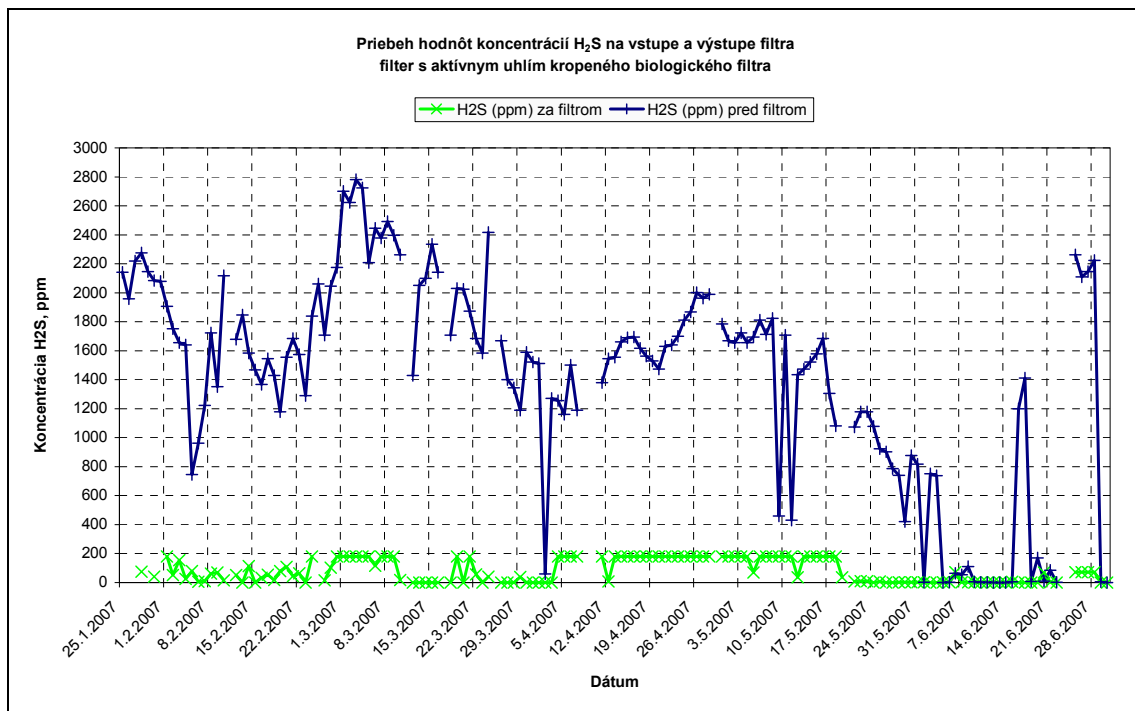
celého systému biofiltra, ktorá trvala v podstate do konca roka 2006. V mesiacoch október a november 2006 bola overovaná funkcia celého zariadenia z technického hľadiska. Sledovali sa rôzne technické a konštrukčné nedostatky, ako úniky plynu a úniky živného roztoku, ktoré sa neskoršom období odstraňovali. Odber vzoriek sa vykonával dvakrát za týždeň.

V tomto období sa tiež vypracovávala metodika, ktorou sa bude vyhodnocovať celý experiment. Metodika, ktorá bola používaná pri projektovaní a skúšaní biofiltra pri laboratórnych testoch u PROFACTOR, neskôr nebola úplne vhodná pre experiment, ktorý bol vykonávaný v Kolíňanoch. Vytvorenie novej metodiky bolo vďaka intenzívnej komunikácii s PROFACTOR. Podľa tejto metodiky sa už postupovalo od januára 2007 až do konca projektu, t. j. júna 2007.

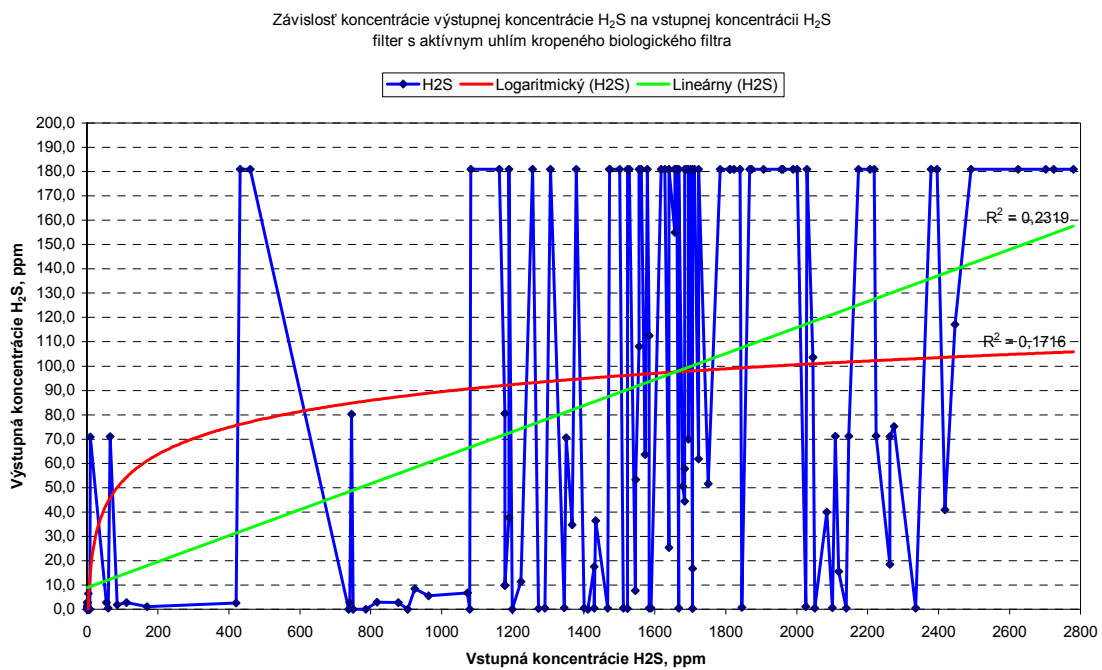
4.1.1 Odstraňovanie sírovodíka na vstupe – dosiahnuté výsledky

Tabuľka 4.1 Výsledné základné hodnoty efektivity filtra s aktívnym uhlím

Parameter	Hodnota
Priemerná hodnota koncentrácie H ₂ S na vstupe, ppm	1413
Minimálna hodnota koncentrácie H ₂ S na vstupe, ppm	1
Maximálna hodnota koncentrácie H ₂ S na vstupe, ppm	2780
Priemerná hodnota koncentrácie H ₂ S na výstupe, ppm	24,8
Minimálna hodnota koncentrácie H ₂ S na výstupe, ppm	0,0
Maximálna hodnota koncentrácie H ₂ S na výstupe, ppm	181,6
Priemerná účinnosť filtrácie, %	93,9429
Maximálna účinnosť filtrácie, %	100,000
Minimálna účinnosť filtrácie, %	40,000



Obrázok 4.1 Grafický priebeh vstupných a výstupných koncentrácií H₂S

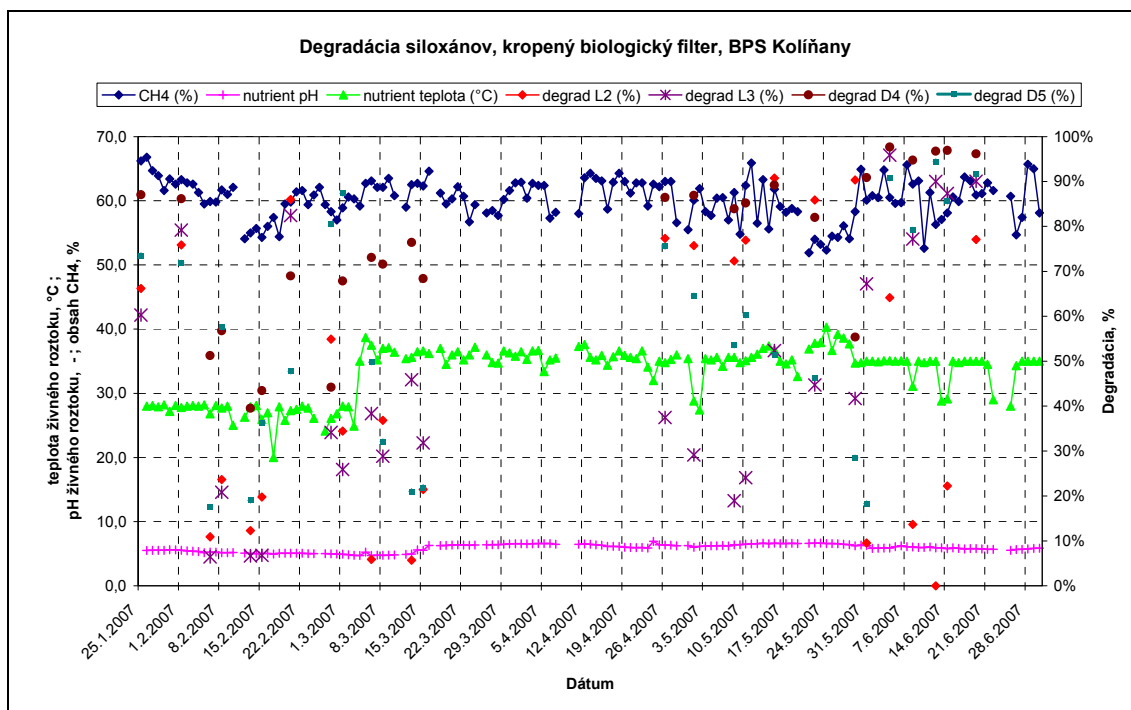


Obrázok 4.2 Grafická závislosť výstupnej koncentrácie H₂S na vstupnej

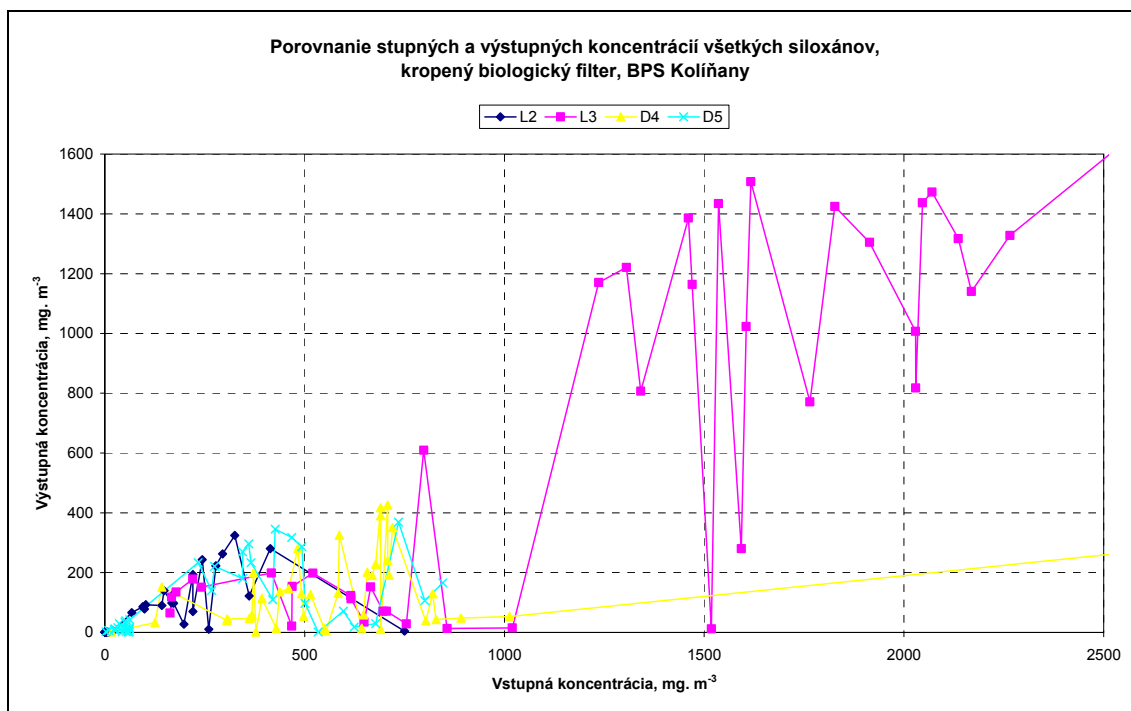
4.1.2 Odstraňovanie siloxánov kropeným biologickým filtrom

Tabuľka 4.2 Hodnoty efektivity filtra s aktívnym uhlím

Parameter	Hodnoty			
	L2	L3	D4	D5
Priemerná koncentrácia na vstupe, mg. m ⁻³	119,912	1244,089	650,902	255,930
Priemerná koncentrácia na výstupe, mg. m ⁻³	66,263	708,723	142,529	94,296
Maximálna koncentrácia na vstupe, mg. m ⁻³	750,0	4611	4746	846
Maximálna koncentrácia na výstupe, mg. m ⁻³	324,9	3876	570	369
Minimálna koncentrácia na vstupe, mg. m ⁻³	0,45	163,20	16,920	3,000
Minimálna koncentrácia na výstupe, mg. m ⁻³	0,18	11,67	1,047	1,233
Priemerná degradácia siloxánov, %	46,532	47,059	76,045	56,014
Maximálna degradácia siloxánov, %	90,77	95,87	97,68	94,48
Minimálna degradácia siloxánov, %	0,00	6,44%	39,57	17,58



Obrázok 4.3 Degradácia siloxánov, všetky sledované siloxány



Obrázok 4.4 Závislosť výstupnej a vstupnej koncentrácie siloxánov

5 Návrh na využitie výsledkov

Súčasná prax v oblasti odstraňovania nečistôt z bioplynu v priemyselnej oblasti využíva hlavne dlhodobo overené metódy čistenia. Výskumné projekty sú určené na rozvoj a optimalizáciu overených metód hlavne pre ekonomickú efektivitu nadobúdania technológií, resp. prevádzky. Výsledky výskumu a ich všeobecné zavedenie do praxe následne znižuje nadobúdacie náklady technológií.

V rámci riešenia medzinárodného projektu 6 RP Bio-Hydrogen nami testovaný prototyp zariadenia poskytol poznatky z prevádzky na bioplynovej stanici v Koliňanoch, ktoré sa využili pri optimalizácii zariadenia pre výslednú aplikáciu priemyselného biologického kropeného filtra na odstránenie siloxánov pre vyrobený bioplyn na bitúнку v Španielsku. Vyčistený bioplyn je vstup pre vodíkový reformér a následne pre využitie vodíka v palivovom článku typu PEM.

V rámci riešenia medzinárodného projektu 6 RP Biceps, v ktorom je čistenie bioplynu zamerané na odstraňovanie nečistôt pre využitie bioplynu ako palivo pre 1 MW MCFC palivové články. Čistiace metódy sú zamerané na chemické spôsoby. Našou úlohou v tomto projekte je podieľať sa na vývoji efektívnych filtračných zariadení. Nami navrhnuté

filtračné zariadenia budú slúžiť ako zdroj informácií pre návrh priemyselných aplikácií čistiacich zariadení v záverečnej fáze projektu.

Práca môže slúžiť aj ako doplnkový študijný materiál pre študentov študijného programu Technika pre obnoviteľné zdroje energie.

6 Záver

V predloženej práci s názvom „Verifikácia metód filtrácie bioplynu“, ktorá sa zameriava na porovnanie efektivity jednotlivých metód čistenia bioplynu. Pre porovnanie jednotlivých metód filtrácie bola stanovená metodika, ktorá je použiteľná pre porovnanie jednotlivých metód čistenia z hľadiska efektivity filtrácie pre jednotlivé experimenty. Ako už bolo spomenuté v predchádzajúcich kapitolách, experimenty sú realizované na bioplynovej stanici VPP SPU Kolíňany. Základným cieľom všetkých použitých metód je stanovená prípustná hranica koncentrácie nečistôt v bioplyne pre využitie v palivových článkoch, v tomto prípade je udaná hranica koncentrácie sírovodíka na hodnotu 10 ppm. Hodnoty nad touto hranicou boli považované za nevyhovujúce, resp. za nepripustné. Pri ich výskyte sa vykonávajú opatrenia, ktorých úlohou bude zníženie hodnôt aspoň na hodnotu prípustnej hranice.

Pre ďalší výskum filtrácie bioplynu boli navrhnuté zariadenia na odstraňovanie sírovodíka. Tieto filtračné zariadenia budú odskúšané v prevádzkových podmienkach bioplynovej stanice v Kolíňanoch.

Predpokladáme, že poskytnú relevantné výsledky pre porovnanie jednotlivých metód a následné vyvodenie záverov a odporúčaní pre ďalšiu aplikáciu. Ako referenčné hodnoty je možné považovať hodnoty filtra s aktívnym uhlím, ktoré pre svoje všeobecné použitie v praxi môže predstavovať východiskový bod pre ďalší vývoj efektívnych filtrov.

Biologický kropený filter - sírovodík

Z uvedených výsledkov experimentu na filtri s aktívnym uhlím vyplývajú nasledovné zhodnotenia. Vypočítané hodnoty účinnosti filtrácie poukazujú na vykazujú dobré hodnoty, vzhľadom na hodnotu priemernej účinnosti takmer 94 %, ktorá však vzhľadom k hodnotám výstupných koncentrácií H₂S nepredstavuje pozitívny výsledok experimentu. Značný podiel môže mať na tom konštrukčné riešenie filtra, ktoré nerovnomerne saturuje aktívne uhlie a tento jav sa dá zistiť len po určitej dobe. Toto riešenie by podmienkam, ktoré boli stanovené v časti 3.3.2, nevyhovovalo.

Možným riešením je zmena konštrukcie tohto filtra z hľadiska tvaru, objemu a vedenia bioplynu. Táto zmena je závislá od použitia tohto zariadenia s vyšším výkonom vo veľkých prevádzkach.

Biologický kropený filter - siloxány

Biologické metódy sa zdajú byť reálnym smerom čistenia bioplynu. Prototyp biologického kropeného filtra, vyvinutý firmou PROFACTOR, preukázal svoju funkčnosť pri prevádzkových testoch v Koliňanoch. Počas tejto testovacej etapy sa nevyskytli žiadne závažnejšie poruchy, okrem niekoľkých technických a technologických prerušení. Doba regenerácie po týchto zastaveniach alebo pri výmene živného roztoku bola dobrá, mohla trvať najviac hodinu v závislosti od typu zastavenia.

Bolo urobených aj niekoľko menších technických a technologických zmien na biofiltri, napr. niektoré trasy vedenia bioplynu, výmena druhu čerpadla živného roztoku, atď. Vďaka týmto zmenám sa zlepšila celková údržba biofiltra a zjednodušilo sa odoberanie vzoriek. Účinnosť čistenia bola celkovo viac ako 50%, čo je dobrá hodnota.

Vzhľadom k tomu, že zariadenie biologického kropeného filtra bol prototyp a našou úlohou bolo aj testovanie funkčnosti tohto zariadenia v reálnych prevádzkových podmienkach, je možné vyvodit' záver, že dané zariadenie v prevádzkových podmienkach je schopné plniť svoju funkciu.

7 Použitá literatúra

1. AHRER, W. a kol.: *Hydrogen sulfide and siloxane removal from biogas for its usage in fuel cells*. H2CU, 2005, [cit. 27. 4. 2009]. Dostupné na webovskej stránke (world wide web): <http://www.h2cu.com/public/H2CU/Ahrer%20161205.pdf>
2. BAERLOCHER, CH. - MEIER, M., W. - OLSON, H., D..2001. *Atlas of zeolite framework types*. 5. vyd. Amsterdam : ELSEVIER, 2001. 308 s. ISBN 0-444-50701-9
3. GADUŠ, J. a kol. 2007. *Konštrukčný návrh experimentálneho filtračného zariadenia na čistenie bioplynu*. In *Nové trendy v konštruovaní a v tvorbe technickej dokumentácie 2007* [elektronický zdroj] : zborník vedeckých prác, Nitra, 24. máj 2007. Nitra : SPU, 2007. ISBN 978-80-8069-883-6. s. 34-37.
4. GÁLA, M. - GADUŠ, J.: *Jednotka biologického čistenia plynu. Biological gas cleaning unit*. In: Zborník z medzinárodnej vedeckej konferencie „Nové trendy v konštruovaní a v

- tvorbe technickej dokumentácie 2003”, Nitra: Slovenská poľnohospodárska univerzita, 2003, s. 39-42. ISBN 80-8069-194-0
5. HERBST UMWELTTECHNIK: *Biogasreinigung*. Herbst Umwelttechnik, [cit. 27. 4. 2009]. Dostupné na webovskej stránke (world wide web): <http://www.herbstumwelt.de/contentbuilder/cms/media/uploads/biogasreinigung.pdf>
 6. HORBAJ, P. - VÍGLASKÝ, J. - ANDREJČÁK, I. 2008. *Využitie bioplynu*. 1. vyd. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2008. 157 s. ISBN 978-80-228-1857-5
 7. KOLLÁR, R. - GADUŠ, J.: *Verifikácia metód filtrácie bioplynu založených na biologických systémoch. Verification of the biogas purification methods based on biological cleaning system*. In: IX. medzinárodná vedecká konferencia mladých 2007 konaná pod záštitou dekana MF SPU v Nitre prof. Ing. Vladimíra Kročka, CSc., 10. – 11. 10. 2007, Nitra: SPU v Nitre, 2007, s. 72-77. ISBN 978-80-8069-946-8.
 8. KOPECKÝ, Jaroslav. 2003 . *Aktivní uhlí - Technologie pro úpravu pitných a bazénových vod* . In *Vodní hospodářství* . 2003, č .7, s. 183 - 185.
 9. PLAS, Christian. 1992. *Biologische Elimination von H₂S und CS₂ aus Abluft: Mikrobiologische Parameter und Applikation*. Wien, 1992.
 10. RETTENBERGER G. 1989. *Biogasreinigung*. In THOMÉ-KOZMIENSKY, K., J. *Biogas: Anaerobtechnik in der Abfallwirtschaft*. Berlin : EF-Verlag für Energie- u. Umwelttechnik, 1989, s. 335-344. ISBN 3-924511-33-0.
 11. TROGISCH, S. – BAASKE, W., E. – a kol. 2004. *Biogas Powered Fuel Cells*. Linz : Trauner Verlag, 2004. ISBN 3-85487-626-2
 12. The Siloxanes. *Applied Filter Technology*, [cit. 20. jún 2008]. Dostupné na webovskej stránke (world wide web): <http://www.appliedfiltertechnology.com/page1222.asp>

8 Zoznam publikačnej činnosti

[AFD] Konštrukčný návrh experimentálneho filtračného zariadenia na čistenie bioplynu = Desing of an experimental biogas filtering device / Ján Gaduš, Viktória Zatráková, Štefan Hajdu, Róbert Kollár. - Požiadavky na systém: Windows 95 a vyššie; CD-ROM mechanika. - Spôsob prístupu: http://www.slpk.sk/eldo/2007/024_07/gadus_zatrak_hajd_koll.pdf.
In: *Nové trendy v konštruovaní a v tvorbe technickej dokumentácie 2007* [elektronický zdroj] : zborník vedeckých prác, Nitra, 24. máj 2007. - Nitra : Slovenská poľnohospodárska univerzita, 2007. - ISBN 978-80-8069-883-6. - S. 34-37

[AFC] Situácia vo výrobe a využití bioplynu na Slovensku = Lage in der Biogasproduktion und - nutzung in der Slowakei / Ján Gaduš, Róbert Kollár.

In: Výstavba a provoz bioplynových stanic : sborník konference, 25.- 26.října 2007, Třeboň = Construction and operation of biogas plants. - Praha : ČOV, spol. s.r.o., Břilice 175, 2007. - ISBN 978-80-254-0422-5. - S. 55-61

[AFD] Verifikácia metód filtrácie bioplynu založených na biologických systémoch = Verification of the biogas purification methods based on biological cleaning system / Róbert Kollár, Ján Gaduš. - Požiadavky na systém: Windows 98 a vyššie; CD-ROM mechanika. In: IX. medzinárodná vedecká konferencia mladých 2007 [elektronický zdroj] : Nitra, 10.- 11.10.2007. - Nitra : Slovenská poľnohospodárska univerzita, 2007. - ISBN 978-80-8069-946-8. - S. 72-77

[AFD] Návrh zariadenia na testovanie adsorbentov = Adsorbent testing device desing / Tomáš Giertl, Ján Gaduš, Štefan Hajdu, Róbert Kollár. In: Nové trendy v konštruovaní a v tvorbe technickej dokumentácie 2008 [elektronický zdroj] : zborník vedeckých prác, Nitra, 22. mája 2008. - Nitra : Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, 2008. - ISBN 978-80-552-0052-1. - S. 14-18

[AFL] POSTER CVOZE – Výstava Agrokomplex 2008, Nitra

[AFC] Siloxanes removal from biogas using biological methods / Róbert Kollár, Ján Gaduš. - Požiadavky na systém: Windows 95 a vyššie; CD-ROM mechanika.

In: X. International conference of young scientists 2008 [elektronický zdroj] : Conference Proceedings, 16 - 18 September, 2008 Prague, Czech Republic. - Prague : Czech University of Life Sciences Prague, 2008. - ISBN 978-80-213-1812-0. - S. 101-105

[BDF] Bioplyn z konfermentácie hnojovice s kukuričnou silážou / Ján Gaduš, Ladislav Košík, Róbert Kollár. In: Agrobioenergia. - Rovinka : A.B.E. združenie pre poľnohospodársku biomasu, 2006. - ISSN 1336-9660. - Roč. 3, č. 1 (2008), s. 5-8