

Využití bioplynu ze skládek odpadů

Petr Zeman

Bakalářská práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Vložit oficiální zadání diplomové/bakalářské práce

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 13. 06. 2005

.....

Petr Zeman

Abstrakt

Tato práce se zaměřuje na zmapování významu termínu „bioplyn“, obecnými i praktickými principy jeho vzniku a popsáním jeho složení s konečným zaměřením na skládkový plyn, vhodné podmínky pro jeho vznik, podrobné popsání jeho složení a srovnání složení skládkového bioplynu se složením bioplynu reaktorového. Nakonec rozebírá možnosti využívání bioplynu s hlavním přihlédnutím k jeho využití jako energetického media.

Abstract

This work is based on explanation of term biogas, universal and practical principles of his rising and describtion of his structure. Finally it describes term landfill gas, efficient requirements for its rising, detailed description of its structure and confrotation its structure wih reactor biogas. In the end it parses ways utilization of landfill gas with stress to utilization as energetic medium.

OBSAH

ÚVOD.....	6
1. BIOPLYN	7
1.1 CO JE BIOPLYN	7
1.2 ANAEROBNÍ MIKROORGANISMY PRODUKUJÍCÍ CH ₄	7
1.3 OBECNÉ PROCESY VEDOUcí KE VZNIKU BIOPLYNU	7
1.3.1 Hydrolýza	9
1.3.2 Acidogeneze	9
1.3.3 Acetogeneze	9
1.3.4 Methanogeneze.....	9
2. SKLÁDKOVÝ BIOPLYN.....	10
2.1 PODMÍNKY PRO VYVÍJENÍ BIOPLYNU NA SKLÁDKÁCH ODPADŮ	10
2.1.1 Nutné podmínky	10
2.1.2 Volitelné podmínky	11
2.1.3 Vliv vody na průběh procesu.....	11
2.2 SLOŽENÍ SKLÁDKOVÝCH PLYNŮ	12
2.2.1 Majoritní složky.....	12
2.2.2 Minoritní složky	15
2.3 SROVNÁNÍ SLOŽENÍ REAKTOROVÉHO A SKLÁDKOVÉHO BIOPLYNU	17
3. VYUŽITÍ SKLÁDKOVÉHO BIOPLYNU	18
3.1 KOGENERACE	18
3.2 TRIGENERACE.....	18
3.3 DOPRAVA	18
3.4 MOTORGENERÁTORY	19
3.5 ZUŠLECHŤOVÁNÍ SKLÁDKOVÉHO PLYNU NA KVALITU SNG	19
3.6 REAKTOROVÉ SKLÁDKY	20
ZÁVĚR.....	21
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	22
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	25
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	26
SEZNAM TABULEK	27

ÚVOD

Dnešní společnost je závislá na neustálém technologickém pokroku, který přináší vyšší životní úroveň obyvatel Země a rozšiřuje poznání našeho okolního prostředí a vesmíru.

Rozvoj technologií jde ruku v ruce s růstem množství vyprodukovaných odpadů, které jsou různými cestami znovu využívány nebo zpracovávány, jejich část ovšem také končí na skládkách odpadů a je patrné, že přes veškerou snahu množství a rozmanitost produkovaných odpadů neustále roste.

Dalším projevem rozvíjející se společnosti a technologií je mimo vzniku velkého množství odpadů také postupné vyčerpávání zdrojů, včetně neobnovitelných zdrojů energie, jako například fosilních paliv. I když předpovědi odsouvají konečné vyčerpání fosilních paliv až několik desetiletí do budoucnosti, už samotný tento fakt produkuje snahu nahradit neobnovitelné zdroje obnovitelnými a zajistit si tak přežití lidské společnosti i v příštích generacích. Proto se také část lidského výzkumu ubírá směrem nalezení hospodárnějších technologií využití dnes dostupných zdrojů a také snahou nalézt co možná nejvíce nových zdrojů energie, jež by mohlo lidstvo v budoucnosti využít.

Tak byl také lidským bádáním objeven bioplyn, jakožto spojení obou těchto problémů současné lidské společnosti - jak snahy nalezení nových zdrojů energie, tak snahy o omezení množství produkovaných odpadů. Bioplyn je totiž téměř zázračná surovina, která vzniká jako vedlejší produkt odbourávání lidem obtížných organicky rozložitelných odpadů. Můžeme se tedy výhodně zbavit nepříjemného odpadu a k tomu ještě získat nový, ekologický a hlavně obnovitelný a stále se tvořící zdroj energie!

V mé práci se dozvíte, co to bioplyn je. Zároveň se pokusím odpovědět na otázku, zdali je vše tak jednoduché, jako to nastínil předchozí odstavec. Seznámíte se s pojmem „bioplyn“, obecnými principy jeho vzniku, hlavními rozdíly ve složení bioplynu pocházejícího ze skládek odpadů a z umělých reaktorů produkujících bioplyn a také s možnostmi využití a aplikace vzniklého skládkového bioplynu.

1. BIOPLYN

1.1 Co je bioplyn

Definice termínu bioplyn není zcela jednoznačná. Jedná se o plyný produkt anaerobní methanové fermentace organických látek uváděné též pod pojmy anaerobní digesce, biomethanizace, biogasifikace.

Obecně je bioplyn plynou směsí CH_4 a CO_2 . V plyném produktu dobře prosperujících methanogenních mikroorganismů představuje suma CH_4 a CO_2 hodnoty velmi blízké objemově 100%, vždy s výraznou převahou CH_4 . Může též obsahovat zbytky dalších plynů jako N_2 , O_2 , Ar, H_2 , H_2S , N_2O , HCN, uhlovodíky a jejich deriváty (kyslíkaté či sirné). Poměrné zastoupení obou hlavních složek bioplynu CH_4 a CO_2 je značně proměnné podle reagujícího substrátu v širokých mezích obsahu methanu od 50 do 85 % obj., přičemž proteiny a lipidy poskytují obecně vyšší výtěžky a vyšší koncentrace CH_4 než polysacharidy.

Plyny samovolně se tvořící ve skládkách představují zvláštní kapitolu. Jedná se sice o principiálně stejné procesy jako u reaktorové biomethanizace, složení plynů je však proměnlivější, a proto je možno se dostat do definičních problémů, co ještě bioplyn je a co již není.

Anglosaská odborná literatura užívá dnes často pro skládkový plyn zkratku LFG (Landfill Gas = skládkový plyn).

1.2 Anaerobní mikroorganismy produkující CH_4

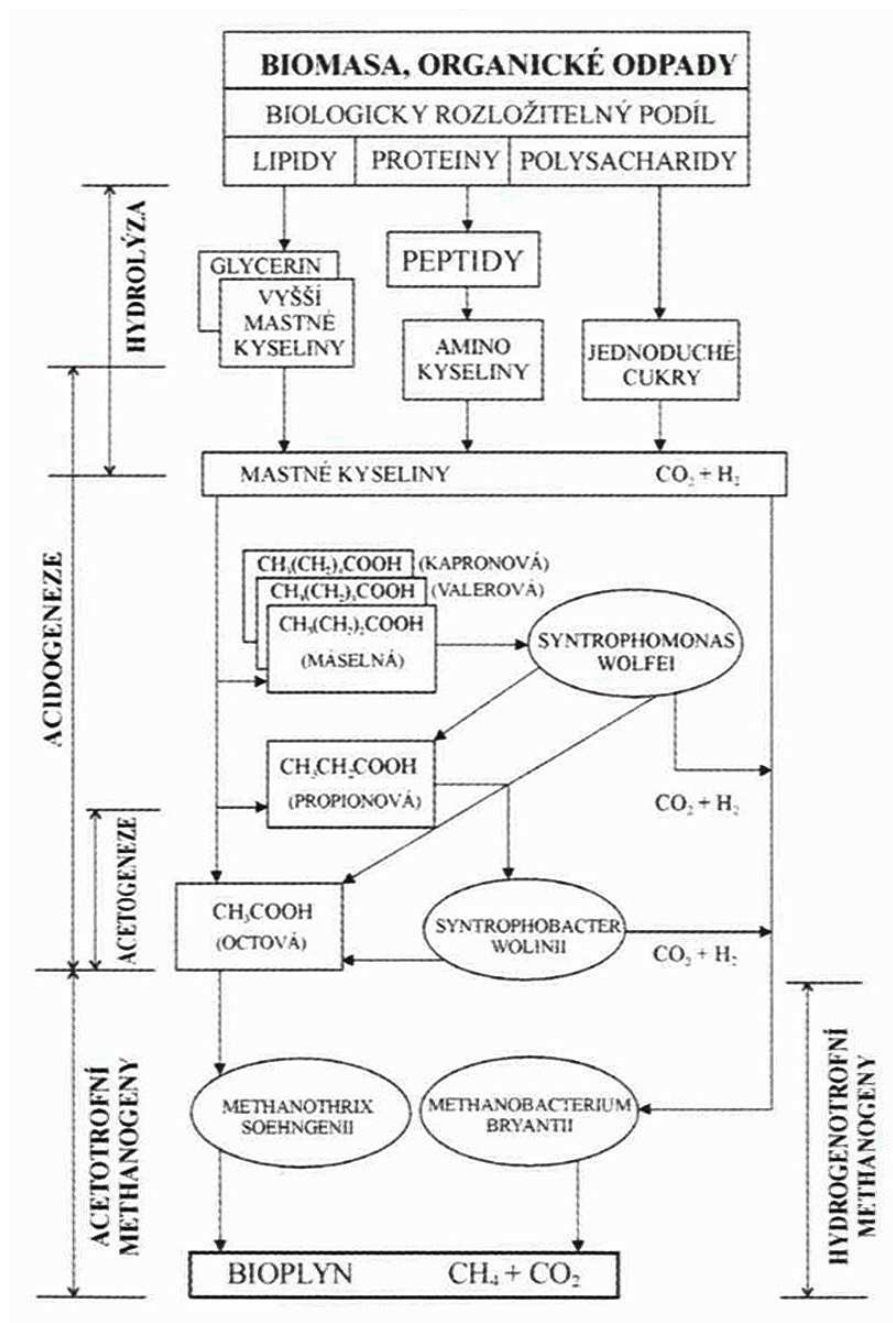
Tyto mikroorganismy patří v podstatě k nejstarším živým organismům na Zemi. Platí, že pro všechny z nich je kyslík prudkým jedem a to i ve velmi nízkých koncentracích. To také určuje, že se vždy úspěšně množí pouze v symbióze s dalšími mikroorganismy, které jim zajišťují dostatek energetických zdrojů a trvale bezkyslíkaté prostředí.

1.3 Obecné procesy vedoucí ke vzniku bioplynu

Methanová fermentace je vždy soubor na sebe navazujících procesů, v nichž vlastní methanogeny tvoří až poslední fázi ve sledu biochemických konverzí [1-7].

V prvních fázích rozkladu organické hmoty se methanogeny ještě nepodílejí; tyto fáze probíhají obvykle ještě za přítomnosti kyslíku.

Celý rozklad organických látek je možno rozdělit na čtyři fáze: hydrolýzu, acidogenezi, acetogenezi a methanogenezi. Vzájemná vazba procesů a produktů při tvorbě bioplynu je znázorněna na obrázku (Obr. 1).



Obr. 1. Schéma vzniku bioplynu z biologicky rozložitelných odpadů [1]

1.3.1 Hydrolýza

Probíhá zde hydrolytický rozklad makromolekulárních látek jako polysacharidů, lipidů a proteinů na látky jednodušší. Tato fáze může probíhat jak v přítomnosti, tak v nepřítomnosti kyslíku, projevují se v ní tedy fakultativní anaeroby.

1.3.2 Acidogeneze

Této fázi se také říká kyselé, kyselinová či kyselinotvorná. Probíhá zde hydrolytický rozklad již jednodušších látek – jednoduchých cukrů, nižších alifatických kyselin a alkoholů na hlavní substráty pro následnou tvorbu methanu: kyselinu octovou a směs vodíku a CO_2 . Na počátku se této fáze ještě účastní fakultativně anaerobní mikroorganismy, jež při své činnosti velmi rychle zajistí vytvoření plně anaerobního prostředí, kterého dále využívají acidogenní anaerobní mikroorganismy a později také s nimi symbiotické methanogeny.

1.3.3 Acetogeneze

Představuje součást acidogenní fáze – probíhá na jejím konci. V této fázi dochází ke vzniku většiny (až 70%) kyseliny octové, která je použita jako substrát pro fázi závěrečnou.

1.3.4 Methanogeneze

V této fázi probíhá konečná tvorba bioplynu. Ten tvoří acetotrofní methanogeny z kyseliny octové dle rovnice (1) a hydrogenotrofními methanogeny ze směsi vodíku a oxidu uhličitého dle rovnice (2):



2. SKLÁDKOVÝ BIOPLYN

Ještě v 50. letech 20. století, kdy již čistírny odpadních vod vytápěly bioplynem své anaerobní reaktory pro stabilizaci kalu, si nikdo nespojoval pojmy skládka odpadů a bioplyn. Proto a také pro nedostatek volných pozemků, docházelo často k zastavování ploch bývalých skládek zástavbou, což následně vyvolalo sérii nehod způsobených explozemi nebo udušením osob v uzavřených prostorech.

Tato okolnost si vyžádala aplikaci řady bezpečnostních opatření, z nichž nejúčinnějším se ukázalo odsávání a spalování vznikajících plynů.

Růst ceny paliv a pohonných hmot v 70. letech 20. století vedl k řadě výzkumů za účelem nalezení alternativních zdrojů energie. Průzkum těžby a úpravy plynu ze skládek odpadů prokázal výborné výsledky, kdy s minimálními investičními náklady produkuje spalování bioplynu vysoce kvalitní energii.

I v současné době jsou skládky tuhého komunálního odpadu nutným průvodcem rozvíjející se civilizace, protože produkci odpadů bez skládek dnes nejde zvládat ani v nejvyspělejších zemích světa. Skládky tuhého komunálního odpadu jsou dnes také nejlevnější variantou likvidace odpadů. Proto se přímo nabízí možnost, získávat skládkováním také výborný zdroj energie ve formě bioplynu.

2.1 Podmínky pro vyvíjení bioplynu na skládkách odpadů

2.1.1 Nutné podmínky

Absence kyslíku

Skládka musí být dostatečně hluboká a hutněná, vzduch do ní nesmí vnikat ani drenážemi.

Přítomnost vody

Tento požadavek je minimálně stejně důležitý jako nepřítomnost kyslíku. Vlhkost navíc musí být přítomná po celé období procesu, pokud se těleso skládky vysuší, i započaté methanizační procesy se zastavují.

Nepřítomnost inhibujících či toxických látek vůči mikroorganismům

Například protiplísňové postřiky, tensidy, těžké kovy, S^{2-} apod.

2.1.2 Volitelné podmínky

Teplota

Nejvýkonnější společenstva bakterií jsou teplomilná, proto je pro optimální průběh procesu vhodná vyšší teplota. Nejsou tedy vhodné příliš mělké skládky, kde navíc hrozí průnik vzduchu.

pH

Pro rozvoj methanogeneze je potřebná hodnota pH kolem 6,2-7,5. Proto se mnohdy do tělesa skládky přidává vápenný prach, který umožní vytvořit optimální podmínky i u skládek s uloženými kyselými materiály.

Obsah biologicky rozložitelných látek

Je to celkem samozřejmá podmínka, v této souvislosti je však myšlena spíše dostatečná koncentrace biorozložitelných látek. Nepříznivý vliv na množství vzniklého bioplynu má totiž také ředění odpadů inerty, popelem a také vysoký podíl plastů.

2.1.3 Vliv vody na průběh procesu

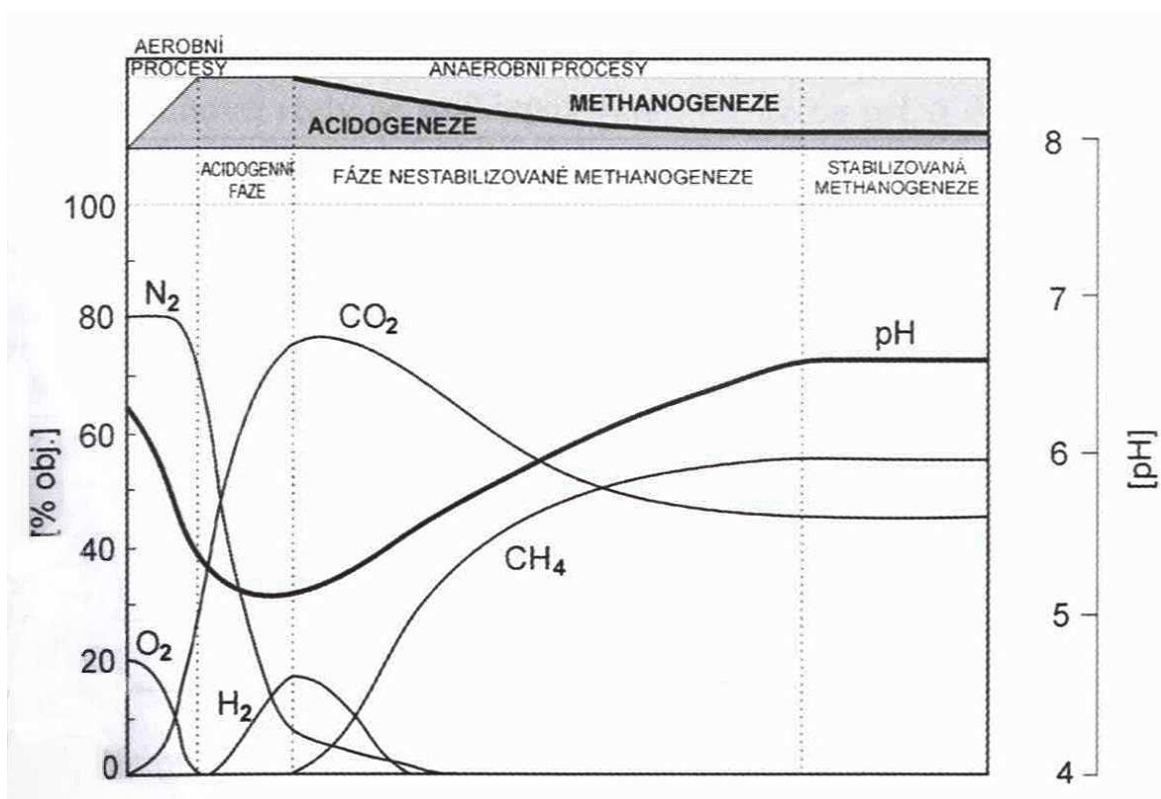
Pozitivní vliv vody na rozvoj biologických procesů v tělese skládky je logickou a nezpochybnitelnou podmínkou [1, 8-14]. Vlivy obsahu vody v odpadech a jejího pohybu ve skládce na průběhu procesu byly sledovány laboratorně i na velkokapacitních provozních jímkách. Jedny z prvních zkoušek byly provedeny roku 1972 na skládce Sonora County v Kalifornii [12]. Zde zbudovali 5 jímek o shodných rozměrech, s různým množstvím přidávané vody a jímky byly sledovány po dobu 4 let. Závěrem výzkumu bylo, že přidáním vody až k perkolačnímu limitu (tj. takový objem vody, kdy další přidávaná voda již není zachycována, ale pouze protéká) zrychluje biologický rozklad. Perkolační limit byl stanoven asi na 55 % hmotnosti odpadu. Nejlépe také prospívaly bakterie, pokud se vodní výluh pravidelným recyklem vracel zpět a pokud se k odpadu přidával prachový vápenec pro udržení pH.

Bylo prokázáno, že nedostatek vlhkosti vede ke zpomalení nebo dokonce i zastavení rozkladu organické hmoty ve skládkách za anaerobních podmínek. Zajímavostí je, že tak byly v některých starých skládkách bez přístupu vzduchu a vody [15] nalezeny např. po šesti letech trochu povadlá hnědozelená hlávka salátu nebo po dvanácti letech trochu pomačkané, ale perfektně čitelné noviny.

2.2 Složení skládkových plynů

2.2.1 Majoritní složky

V průběhu procesu se mění poměrná zastoupení jednotlivých složek bioplynu ukazuje Farquhar-Roversův diagram pro skládkové plyny (Obr. 2).



Obr. 2. Vývoj složení plynů a pH při postupné aktivaci biomethanizace [1, 16, 17]

Proces samovolného rozvoje mikroorganismů ve skládkách odpadů je mnohem pomalejší než v reaktorech a jednotlivé fáze se zpočátku nepřekrývají.

Prvotní rozklad organické hmoty začíná již při samotném sběru a svážení odpadů, většinou jako hydrolytické procesy. Po zkompaktování celé hmoty na skládce dojde k rychlému vyčerpání kyslíku a aerobní procesy se rychle změní na anaerobní. Procesy acidogeneze a metanogeneze ve skládkách nabíhají oproti obdobným procesům v reaktorech velmi pomalu a zpočátku ne souběžně. Nejprve se začne vyvíjet acidogeneze, přičemž metanogeneze nastupuje mnohdy až po více než dvou letech od uložení odpadu na skládku, po úplném odstranění i posledních stop kyslíku.

Na počátku, v acidogenní fázi, tak můžeme v tělese skládky nalézt zcela atypické složení bioplynu. Plyn zde může obsahovat přes 50 % obj. oxidu uhličitého, často dokonce

přes 80 % obj. a může obsahovat i jednotky procent obj. vodíku [1, 18]. Zde shledává odborná literatura chybu ve Farquhar-Roversově diagramu (Obr. 2), protože v něm uvedená hodnota 20 % obj. vodíku je oproti praxi přemrštěná. Toto složení plynu v podstatě odporuje zavedené definici pojmu bioplyn, přesto se v počátečních stádiích rozkladu na skládce často vyskytuje a způsobuje tak ve stadiu acidogeneze výrazné okyselení skládky, což je patrné také na obsahu nižších mastných kyselin (MK) a projevuje se také v měnícím se pH a složení výluhových vod. Složení výluhových vod s rostoucím stářím skládky ukazuje tabulka (Tab. I) [19], změnu pH v závislosti na čase pak obrázek (Obr. 3) [20]. Je také jasné, že výrazně nebezpečnější jsou průsaky z kyselinové fáze nebo dokonce z takových skládek, kde se pro přístup vzduchu, nedostatečnou vrstvu odpadů nebo nedostatečné zhutnění odpadů nemohla rozvinout fáze methanogenní. Dalším problémem je, že nižší MK přítomné ve výluzích výrazně zvyšují vyluhovatelnost těžkých kovů.

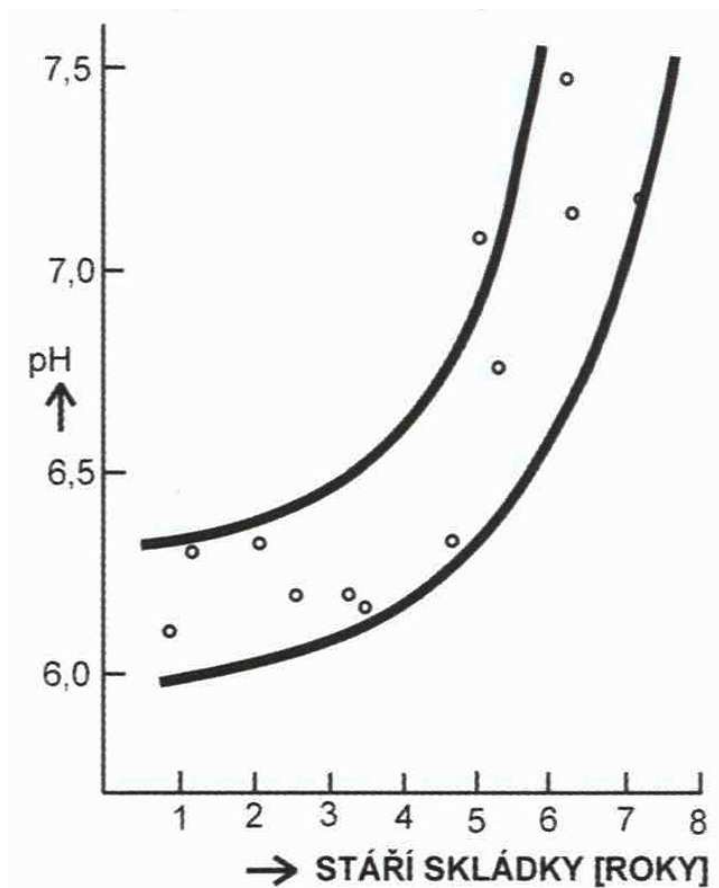
Tab. I. Typická mezní složení výluhových vod [1, 19]

	Jednotka	Acidogenní fáze	Methanogenní fáze
pH	[1]	5,7	7,6
CHSK	mg O ₂ /l	65 000	7 000
MK (jako kys. octová)	mg/l	26 600	až 0
Aminy	mg/l	250	až 0
HCO ₃ ⁻	mg/l	17	12 000
SO ₄ ²⁻	mg/l	1 500	150
Fe	mg/l	1 500	40
Ca	mg/l	2 600	100

V odpadech vybraných z tělesa mladých skládek je již zjevné anaerobní prostředí a odpad šíří velmi intenzivní zápach zde dočasně převládající kyseliny máselné. Při otevírání nepřiliš starých skládek je tak zápach většinou mnohem vážnějším problémem, nežli vývin hořlavého plynu.

Proces biomethanizace ve skládce se spolu s acidogenezí ustanovuje do rovnováhy pomalu a tato různě dlouhá mezidobí se označují jako methanogenní fáze nestabilizovaná, protože rozvoj methanizačních procesů může být omezen, popřípadě i prakticky úplně zastaven, například při omezení přístupu vody nebo při přístupu vzduchu do tělesa skládky třeba z nevhodně uspořádaných drenáží. To může způsobit zpomalení či úplné zastavení

rozvoje methanogenů a návrat z nestabilizované fáze methanogenní do fáze acidogenní. Návrat skládky do acidogenní fáze neovlivňuje jen složení plynu, ale také okyselování výluhových vod až na pH okolo hodnoty 4, což způsobí vyplachování čtených iontů těžkých kovů.



Obr.3. Naměřené změny pH výluhové vody se stářím skládky [1, 20]

Skládkový bioplyn je tedy v majoritním složení většinou trísložkovou směsí methanu, oxidu uhličitého a dusíku s možnými nárůsty obsahu kyslíku a výjimečně i vodíku. Typické příklady složení plynů v jednotlivých vývojových fázích tělesa skládky jsou uvedeny v tabulce (Tab. II). Tato tabulka také ukazuje, jakým směrem se mění složení plynu, pokud je odsáván s příliš velkou rychlostí a do systému odplynění je přidáván vzduch. První změny ve skládce postižené zavzdušňováním vedou vždy k úbytku methanu a nárůstu obsahu dusíku, aniž by se však objevil volný kyslík. Teprve po dlouhodobějším zavzdušňování začne růst obsah kyslíku v plynu a spolu s tím dojde také k rychlému poklesu objemu methanu a také ke vzrůstu obsahu dusíku. Pokud obsah kyslíku v plynu překročí 3 % obj., není to sice ještě důvod nebezpečí akutní exploze, ale je to signál, že

pokud v brzké době nedojde k zastavení aerobizace tělesa skládky, bude obsah methanu opravdu prudce klesat.

Tab. II. Složení plynů ve skládkách odpadů (% obj.) jako příklady různých stavů tělesa skládky [1]

	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂
Acidogenní fáze ("mladý" odpad)	0	80	0	18	2
Methanogenní fáze nestabilizovaná	20	64	0	16	0
Methanogenní fáze nestabilizovaná	40	55	0	5	0
Methanogenní fáze stabilizovaná	62	37	0	1	0
Methanogenní fáze stabilizovaná (skládka přetížena odsáváním)	47	33	0	20	0
Skládka dlouhodobě přetížena, systém odplynění aerobizován	40	27	3	30	0

2.2.2 Minoritní složky

Skládkový bioplyn však může také obsahovat řadu dalších minoritních složek. Jsou to například sirné sloučeniny, většinou ve formě sulfanu, halogenderiváty či sloučeniny křemíku.

Sulfan

Sulfan produkují anaerobní sulfátredukující bakterie (SRB), které jsou schopny rozkládat jak organické, tak anorganické sloučeniny síry, zvláště sírany a bílkoviny.

Sulfan je toxický plyn, který při koncentraci přibližně 1,4 g/m³ znamená kolaps a smrt v několika sekundách při jediném nadechnutí. Již koncentrace okolo 1 g/m³ jsou nebezpečné při expozici v několika desítkách vteřin až jednotek minut. Tato skutečnost je nebezpečná hlavně u reaktorové přípravy bioplynu, protože skládkový odpad obsahuje obvykle relativně velká množství kovového, hlavně železného odpadu. Tento kovový odpad je v průběhu tvorby karbonových kyselin v acidogenních procesech silně korodován, přičemž anaerobní prostředí udržuje v kapalně fázi hlavně železnaté ionty. Při podmínkách methanogeneze, kdy pH vystoupí do hodnot 6,5-7,5 i výše, představují železnaté ionty hlavní sorbent H₂S dle rovnice (3):



Přesto se zásadně nedoporučuje společné ukládání komunálních odpadů a odpadního energosádrovce, protože vysoký podíl síranů v této směsi by mohl poskytovat tak vysoké produkce sulfanu činností SRB, že na jejich zachyt by skládka již neměla potřebné množství kovového odpadu a sulfan by se tak mohl stát i majoritní složkou bioplynu. Jakékoliv biologicky rozložitelné odpady a síranové odpady dohromady nepatří.

Halogenuhlovodíky

Přítomnost těchto látek v bioplynech v podstatě identifikuje plyn jako skládkový a je sledována nejen s ohledem na globální dopad jejich emisí na životní prostředí, ale také pro jejich korozní vliv na technologická zařízení. Zvláštní pozornost je věnována vinylchloridu, který má kancerogenní účinky a který byl v bioplynech nalezen často i ve velmi významných množstvích.

Halogenuhlovodíky ohrožují svou přítomností kvalitu především skládkových plynů, přičemž hlavně pocházejí z chlorderivátů ethanu a ethenu užívaných jako rozpouštědla. Pro skládky, ale také pro bioreaktory představují rozpouštědla typu trichloru hlavní a nejnebezpečnější enviromentální riziko. Postupnou dechlorací vzniká vedle dichlorderivátů velmi nebezpečný vinylchlorid, jehož sledování je žádoucí hlavně tam, kde by se odplyny ze skládek mohly dostávat do atmosféry nespálené anebo biologicky nezreagované.

Naopak PVC je pro skládky a bioreaktory naprosto neškodným materiálem, protože biomethanizační procesy z něj nejsou schopny uvolnit ani monomer, ani halogen samotný.

Sloučeniny křemíku

Skutečným problémem se křemík v bioplynech stal až při řešení sporů o životnost motorů poháněných bioplynem, konkrétně při hledání příčin vzniku nánosů SiO_2 v motorových spalovacích prostorech. Za nejvíce problematické z hlediska výskytu v bioplynu se považují nízkomolekulární siloxany, i když analýzy zatím ty úplně nejlehčí nenalezly. Zatím byly prokázány jen cyklické siloxany se třemi, čtyřmi a pěti stavebními jednotkami $-\text{SiO}-$.

Organokřemičité sloučeniny jsou v kyselém prostředí ($\text{pH} < 7$) stabilnější, než v prostředí alkalickém – i malé přebytky alkálií způsobují rychlý a úplný hydrolytický rozklad silanů.

Z celkového výzkumu problematiky zanášení motorů vyplývá, že některé motory se zanášejí a jiné ne (zatím není zcela jasné proč). Zavádět k úpravě bioplynu technologii k odstraňování stopových množství křemíku není rentabilní. Finančně mnohem levnější je využití nezanášivého motoru, popř. jednou za několik let motor vyměnit.

Další minoritní složky

Dalšími minoritními složkami mohou být například oxid dusný, rtuť, arsen, kyanovodík nebo dokonce tritium. Jsou to většinou pouze stopová množství, ukazují však

kupříkladu u tritia, jak jsou potřebné studie o složení látek unikajících ze skládek, abychom mohli vhodně volit samotné složení náplně skládek.

2.3 Srovnání složení reaktorového a skládkového bioplynu

Nejtypičtějšími rozdíly jsou v majoritních složkách obsahy dusíku a kyslíku, v minoritních složkách pak obsahy sulfanu a halogenuhlovodíků. Přehlednější shrnutí viz tabulka (Tab. III).

Tab. III. Rozdíly ve složení bioplynů reaktorových a skládkových [1]

Složka	Reaktorový bioplyn	Skládkový bioplyn
Methan	60-65 % obj. vyjíměčně 58-80 % obj.	50-62 % obj. vyjíměčně 45-75 % obj.
Kyslík	vždy pod 0,1 % obj.	kvalitní plyn - pod 0,1 % obj. "přečerpaná" skládka - 0,5-2 % obj.
Dusík	téměř žádný (pod 3 % obj.) běžně i pod 0,2 % obj.	hodnoty pod 1 % obj. spíše výjimkou, běžně 3-10 % obj. "přečerpané" skládky až 30 % obj.
Sulfan	nízký u nízkosírných vsázek, vysoký u odpadů proteinového typu, extrémně vysoký v přítomnosti síranů, (nízký 100 mg/m ³ , vysoký 4000-5000 mg/m ³ , extrémně vysoký až 80 g/m ³)	ideálně i pod 1 mg/m ³ , běžně 0,5-2 mg/m ³ , mladé partie cca 100 mg/m ³ , vysoký - jen u sírany bohatých deponií
Halogenované uhlovodíky	velmi nízké, pokud surovina není jimi kontaminována	běžný komunální odpad 20-50 mg/m ³ , staré zátěže s vysokou kontaminací až 5 000 mg/m ³ , možnost nálezu VCM
Křemík (siloxany)	není podstatných rozdílů	
Uhlovodíky a jejich deriváty nehalogenované		skladba minoritních složek je ve skládkovém plynu řádově pestřejší, typická příměs jsou ftaláty a produkty jejich metabolismu (měkčený PVC)

3. VYUŽITÍ SKLÁDKOVÉHO BIOPLYNU

3.1 Kogenerace

Kogenerace je termín označující kombinovanou výrobu elektřiny a tepla [21, 22]. Při výrobě elektřiny principiálně dochází k uvolnění odpadního tepla. Využití tohoto tepla je výhodné z hlediska ekologického i ekonomického, zejména snížením množství spotřebovaného paliva při rovnocenném uspokojení energetických potřeb.

Bioplyny jsou často nestálé ve své kvalitě, a to jak proměnlivým množstvím škodlivých látek, tak klesající výhřevností. Ale s tím si dnes moderní řídicí systémy plynových motorů s regulací směšovacího poměru a antidetonačními přístupy k řízení předstihu zážehu dokáží velmi dobře poradit. Je však třeba s ohledem na rozmanitý obsah škodlivých látek ve skládkových bioplynech zvýšit nároky na kvalitu a frekvenci údržby zařízení, používání speciálních olejů apod.

3.2 Trigenerace

Termín trigenerace zahrnuje kombinovanou výrobu energie, tepla a chladu [22]. Je to v podstatě kogenerace obohacená o výrobu chladu. Využití kogeneračních jednotek je limitováno poptávkou po tepelné energii v letních měsících. Při využití trigenerace se tato tepelná energie využije na absorpční chladicí proces. Výhodami tohoto přístupu je nahrazení dražší elektrické energie ve vstupu do chladicí jednotky levnější tepelnou energií, minimální hlučnost, jednoduchost, spolehlivost a ekologická nezávadnost. Nevýhodou ve srovnání s klasickým kompresorovým chlazením jsou vyšší pořizovací náklady a větší rozměry a hmotnost celého zařízení. V praxi se trigenerace využívá na pokrytí základních odběrů a ostatní technologie pro pokrytí odběru ve špičce.

3.3 Doprava

Ve využití bioplynu pro dopravu jsou možné dvě cesty [23]. Buďto úprava samotného bioplynu a jeho použití jako pohonné hmoty nebo jeho úprava a využití ve směsi se zemním plynem. V obou případech je vyžadován obsah methanu nad 90 % obj., odstranění CO₂, dusíku a sloučenin síry. Oba principy narážejí na řadu nevýhod, v případě

mísení se zemním plynem nemožnost záruky trvalé kvality a složení bioplynu, v obou případech nedostatečné pokrytí republiky čerpacími stanicemi na plyn.

Využití bioplynu v dopravě intenzivně zavádějí např. v Německu (přístup masivního budování infrastruktury plnicích stanic) nebo ve Francii (přístup zavádění bioplynu jako paliva přednostně u velkých autodopravců), u nás však zatím nemá vytvořeny vhodné podmínky pro hromadnější rozšíření. Na druhou stranu se jedná o obnovitelný zdroj energie, jehož využití může v budoucnosti s vyčerpáváním fosilních paliv nabýt na důležitosti.

3.4 Motorgenerátory

Motorgenerátory jsou stroje užívané jako záložní zdroje pro zpravidla dlouhodobější dodávky elektrické energie (hodiny až dny). Narozdíl od kogenerace slouží k dodávkám při výpadku proudu nebo ve špičce. Jsou to tedy zařízení záložní, ne stále běžící [24].

3.5 Zušlechťování skládkového plynu na kvalitu SNG

Skládkový plyn (LFG) může být upravován na náhradní zemní plyn (SNG) ve třech krocích [1, 25, 26]. Nejprve se provede odstranění vody, následně odstranění nežádoucích příměsí a nakonec odstranění většiny CO_2 .

Vypírání vody probíhá buď absorpcí glykoly nebo adsorpcí na silikagelu či molekulových sítích. Prakticky nejrozšířenější sušící procesy využívají di- či triethylenglykol. Pokud však LFG obsahuje tepelně nestálé halogenuhlovodíky, je tato metoda nepoužitelná z důvodu vznikající HCl . Proto se pracuje při teplotě -23°C , kdy nebyl vznik HCl pozorován.

CO_2 se odstraňuje např. metodou PSA na molekulových sítích. Vstupující plyn nesmí obsahovat ani zbytky vody, butanů ani těžkých sloučenin, protože tyto látky zanášejí adsorbent a snižují tak jeho účinnost. V procesu adsorpce však také dochází k 15-25 % ztrátám CH_4 . Alternativním postupem pro odstranění CO_2 je proces Selexol, který se používá pro vysoké obsahy CO_2 a nízké obsahy H_2S . Skládkový plyn se pere směsí dimethyleterů polyethylenglykolu. Odstraní se tak nejen velká část kyselých plynů jako CO_2 a H_2S , ale i těžší uhlovodíky a některé stopové škodliviny.

3.6 Reaktorové skládky

Moderní technologie tzv. reaktorových skládek mění principiálně účel skládky z prostého úložiště na biologický reaktor. Do tělesa skládky jsou ukládány vytríděné a předupravené odpady s cílem rychlejší stabilizace tělesa. U mnohých skládek se předpokládá jejich budoucí vytěžení a recyklace zbytkových materiálů na kompostové substráty.

Tento projekt uvádí do provozu firma VAM v Nizozemí [1, 27]. Odpad musí nejprve projít předúpravou ve formě mechanické separace. Odpad se tak rozdělí na tři podíly:

50 % RDF (refuse-derival fuel) = směs papíru a plastů

určen ke spalování v přizpůsobených spalovnách

15 % recyklovatelný podíl ve třech skupinách (papír, plasty, železné kovy)

35 % MSOR (mechanically separated organic residue)

obsahuje okolo 40-50 % hm. vlhkosti, 25-30 % hm. inertů a 25-35 % hm. sušiny organických látek

Podíl MSOR je zpracováván na reaktorových skládkách, přičemž veškeré výluhy z tělesa skládky jsou recirkulovány tak, aby se co nejvíce urychlil rozklad a podpořila tvorba methanu. Produkce bioplynu zhruba po roce od počátku recirkulace výluhů na skládce s objemem 49 000t frakce MSOR dosáhla 150-200m³/hod. Firma předpokládá výstavbu reaktorových skládek s objemem 50 000-100 000m³. Předpokládaná časová bilance počítá s 6ti měsíční výstavbou a zavážením skládky, 6ti měsíční startovací fází než se ustaví podmínky methanogeneze, následnou biomethanizační fázi 5-8 let a post-methanovou fází, kdy se ukončí výluh mobilních polutantů (chloridy, NH₄⁺) s možností anaerobní stabilizace 15-25 let.

ZÁVĚR

Cílem mé práce bylo shrnout poznatky o využití skládkového bioplynu. V první části tohoto dokumentu jsem se soustředil na charakterizování tohoto pojmu a shrnul jsem zde také obecné principy vedoucí ke vzniku bioplynu. Ve druhé části jsem se zaměřil konkrétně na skládkový bioplyn, nutné podmínky pro jeho vznik a rozbor jeho složení. Třetí část se zabývala možnostmi využití skládkového bioplynu.

Z provedeného studia dostupné literatury vyplývá, že bioplyn je možno s úspěchem téměř bez úpravy využít ke spalování v kogeneračních nebo trigeneračních kotlích, odkud se může prodávat energie do rozvodné sítě, popř. jej lze využít v motorgenerátorech. Je zde vždy velkou předností, pokud se odběratel plynu nachází v blízkosti skládky, ze které se bioplyn čerpá, protože transport bioplynu na větší vzdálenosti se mnoho nevyplácí - doprava v tlakových lahvích je u nás zbytečně drahá s ohledem na rozvinutou plynovodní síť. U zmíněné plynovodní sítě se však naráží na nezájem plynárenských společností z důvodu nutnosti úpravy bioplynu a nemožnosti zaručení jeho trvale neměnné kvality. Ani využití bioplynu jako pohonné hmoty pro dopravu není dosud ideální.

Je však také patrné, že v bioplynu se ještě skrývá vysoký potenciál, protože se jedná o obnovitelný zdroj energie, který může být v budoucnosti při realistickém plánování a vhodném složení skládek dobrou alternativou pro náhradu neobnovitelných zdrojů energie.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- 1) STRAKA, František. Bioplyn. 1. vyd., Říčany: GAS s.r.o., 2003. 517 s. ISBN: 80-7328-029-9
- 2) Archer D. B., Robertson J. A., Peck M. W.: The Microbiology and Biochemistry of Biogas Production from Solid Wastes, 393-405 in Alstor Y. R., Richards G. E.: Landfill Gas and Anaerobic Digestion of Solid Waste (Proc. Int. Conf. 4.-7.10.) Chester UK. Publ. Harwell Lab. Oxfordshire (1988)
- 3) Archer D. B., Kirsop B. H.: „The Microbiology and control of anaerobic digestion“ 43-92 in Whetley A (Ed.) Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology., Crit. Rept. Appl. Chem. vol. 31, Elsevier Appl. Sci., London (1990)
- 4) Gijzen H. J.: „Anaerobic Digestion of Cellulosic Waste by a Rumen-Derived Process“. Disertation Univ. Nijmegen Dept. Microbiol Nijmegen, Netherland (1998)
- 5) Dohányos M. a kol.: „Anaerobní čistírenské technologie“ NOEL 2000, Brno (1998)
- 6) Dohányos M., Zábranská J.: „Anaerobní rozklad organických látek – produkce bioplynu“ Sborník přednášek semináře ČPNS, „Biotechnologické procesy výroby plynu“ Třeboň 19. 4. (1995)
- 7) Price E. C., Cheremisinoff P. N.: „Biogas Production & Utilization“ Energy Technol. Ser. Ann Arbor Sci., Butterworth Gr. Ann Arbor MI, U.S.A. (1981)
- 8) Baccini P., a sp.: „Water and Element Balances of Municipal Solis Waste Landfill“. Waste Man. Res. 5, 483-499 (1987)
- 9) Blankey N. C.: „Infiltration and Absorption of Water by Domestic Wastes in Landfills“. Landfill Leachate Symp. Harwell Lab., Cockcroft Hall, Oxfordshire UK, 19. 5. (1982)
- 10) Kasali G. B., Senior E.: „Effects of Temperature and Moisture on the Anaerobic Digestion of Refuse“. J. Chem. Tch. Biotechnol. 46, 31-41 (1989)
- 11) Klink R. E., Ham R. K.: „Effects of Moisture Movement on Methane Production in Solid Waste Landfill“. Int. Gas Res. Conf., London UK, 878-887 (1981)

- 12) Leckie J. O., Pacey J. G., Halvadakis C.: „Landfill Management with Moisture Controll“. J. Environ. Eng. Div. EE2 (4), 337-335 (1979)
- 13) Rees J. F.: „Major Factor Affecting Methane Production in Landfills“. Landfill Gas Symp. Harwel Lab., Cockcroft Hall, Oxfordshire UK, Pap. 2, 16. 5. (1981)
- 14) Stegmann R.: „Gase aus geordneten Deponien“. ISWA-Journal 26/27, 11-22 (1978), 28/29, 12-38 (1979)
- 15) Rathje W. L.: „Once and Future Landfills“, Natl. Geographic 179 (5), pp. 116-134 (1991)
- 16) Farquhar G. J., Rovers F. A.: Gas Production during Refuse Decomposition. Water, Air and Soil Poll. 2, 483-495 (1973)
- 17) Rees J. F.: The Fate of Carbon Compounds in the Landfill Disposal of Organic Matter. J. Chem. Tech. Biotechnol. 30, 116-175 (1980), ibid. 30, 458-465 (1980)
- 18) Straka F.: Tvorba plynu ve skládkách tuhých komunálních odpadů. Kandidátská disertační práce VŠCHT Praha, srpen (1993)
- 19) Hoeks J.: Significance of Biogas Production in Waste Tips. Waste Manag. Res. 1, 323-338 (1984)
- 20) Parráková E.: Štúdia o tvorbe plynu na skládkách odpadov. Štúdia čs. strediska pre životné prostredie, Bratislava, Jún (1984)
- 21) ŠVAŇA, Vladan. Dlouhodobé zkušenosti s provozem plynových motorů spalujících bioplyny [online]. [cit. 1.6.2005] Dostupné na [www: http://www.motorgas.cz/upl/download/10049s_komplexni%20pojeti%20kogenerace%202001.pdf](http://www.motorgas.cz/upl/download/10049s_komplexni%20pojeti%20kogenerace%202001.pdf)
- 22) ŠVAŇA, Vladan. Kogenerační a trigenerační výroba energií [online]. [cit. 1.6.2005] Dostupné na [www: http://www.motorgas.cz/upl/download/10053s_MM%20clanek%20kogen%20trigen%202001.pdf](http://www.motorgas.cz/upl/download/10053s_MM%20clanek%20kogen%20trigen%202001.pdf)
- 23) ADAMEC, Vladimír a kol. Analýza možností využití bioplynu jako pohonné hmoty pro dopravu [online]. [cit. 1.6.2005] Dostupné na [www: http://www.cdv.cz/text/vz/vz1/pvz1_19.pdf](http://www.cdv.cz/text/vz/vz1/pvz1_19.pdf)

- 24) UPS technology, spol. s r. o. – Motorgenerátory [online]. [cit. 9.6.2005] Dostupné na www: http://www.ups.cz/_main/data/produkty/mtg/mtg.html
- 25) Love D. L.: „Upgrading Landfill Gas to Pipeline Specifications“. Symp. Pap. 33 IGT Chicago Conf. „Energy from Biomass and Wastes“ XIIIth 13.-17.2. New Orleans, L. A. USA (1989)
- 26) Hernandez R. J.: „Selexol – Solvent Process-Ten Year of Experience in Landfill Gas Treatment“. Symp. Pap. 34 IGT Chicago Conf. „Energy from Biomass and Wastes“ XIIIth 13.-17.2. New Orleans, L. A. USA (1989)
- 27) Oonk H., Woelders H.: „Mechanical Separation and Treatment of Organic Residues in Bioreactors“. Proc. VIIth Int. Symp. Sardinia 99, 4.-8.10., vol. 5, 343-350, S. Margherita di Pula, Sardinia, Italy (1999)

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

LFG	skládkový plyn (angl. Landfill Gas)
MK	mastná kyselina
MSOR	mechanicky separovaný organický odpad (angl. Mechanically Separated Organic Residue)
PSA	adsorpce při měnícím se tlaku (angl. Pressure Swing Adsorption)
RDF	palivo z odpadu (angl. Refuse-Derival Fuel)
SNG	náhradní (uměle vyrobený) zemní plyn (angl. Substitute Natural Gas)
SRB	sulfátredukující bakterie
VCM	vinylchlorid

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Schéma vzniku bioplynu z biologicky rozložitelných odpadů	8
Obr. 2. Vývoj složení plynů a pH při postupné aktivaci biomethanizace	12
Obr. 3. Naměřené změny pH výluhové vody se stářím skládky	14

SEZNAM TABULEK

Tab. I. Typická mezní složení výluhových vod	13
Tab. II. Složení plynů ve skládkách odpadů (% obj.) jako příklady různých stavů tělesa skládky	15
Tab. III. Rozdíly ve složení bioplynů reaktorových a skládkových	17