



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 603

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 D 53/34

(22) Přihlášeno 11 03 86

(21) PV 1639-86.G

(40) Zveřejněno 14 03 89

(45) Vydáno 15 12 89

(75)
Autor vynálezu

ČERVENKA JAN ing. CSc., STŘEDOKLUKY, BROŽ ZDENĚK ing. CSc., PRAHA,
ČERMÁK JAN ing. DrSc., HLÁSNÁ TŘEBĚŇ, MOSTECKÝ JIŘÍ akademik, PRAHA

(54) Způsob odstraňování sirovodíku z bioplynu vyrobeného metanovou fermentací převážně z exkrementů užitkových zvířat

(57) Způsob odstraňování sirovodíku z bioplynu vyrobeného metanovou fermentací především z exkrementů užitkových zvířat absorpcí sirovodíku do vodného roztoku čpavku a/nebo technického uhličitanu amonného. Tento způsob je obzvláště výhodný v případě, kdy se odpadní voda po metanové fermentaci odčpavkovává tak, že se čpavek získává ve formě koncentrované čpavkové vody nebo koncentrovaného roztoku technického uhličitanu amonného, které se využívají jako kapalné dusíkaté hnojivo.

Vynález se týká způsobu odstraňování sirovodíku z bioplynu vyrobeného metanovou fermentací převážně z exkrementů užitkových zvířat.

Bioplyn se vyrábí metanovou fermentací organických látek. Metanová fermentace je proces, při kterém se některé složky fermentované organické hmoty rozkládají působením metanových bakterií za přítomnosti nezbytného množství vody a za nepřístupu vzduchu (kyslíku) a světla na jednoduché látky, jejichž hlavní podíl tvoří metan a oxid uhličitý. Tyto dvě složky z rozkládající se hmoty unikají ve formě bioplynu (nebo též kalového plynu). Vedle metanu (60 až 70 % objemových) a oxidu uhličitého (30 až 40 % objemových) obsahuje bioplyn příměsi malých množství dalších plynů (sirovodík, dusík, vodík atd.). Z nich nejzávažnější je pro další využívání bioplynu přítomnost sirovodíku.

Sirovodík vzniká při metanové fermentaci rozkladem organických látek obsahujících síru. Obsah sirovodíku v bioplynu je proto úměrný obsahu síry ve fermentované organické hmotě. Je vcelku zanedbatelný v bioplynu vznikajícím při metanové fermentaci přebytečného aktivovaného kalu z městských aerobních čistíren splaškových vod, která je jedním z významných zdrojů bioplynu. Důvodem je, že mikroorganismy obsažené v aktivovaném kalu v předchozím aerobním procesu rozkládají organické látky za přítomnosti přebytku kyslíku, a proto se síra v nich obsažená převádí většinou na stabilní sírany.

Významný je však obsah sirovodíku v bioplynu vznikajícím při metanové fermentaci exkrementů užitkových zvířat. Zde se za anaerobních podmínek převádí podstatná část síry obsažené v organických látkách na sirovodík, který odchází převážně jako příměs bioplynu. Obsah sirovodíku v bioplynu závisí na obsahu síry v krmivu užitkových zvířat, popř. v materiálu podestýlky. Běžně obsahuje tento bioplyn 0,1 až 1,2 % objemových, nejčastěji 0,3 až 0,7 % objemových sirovodíku.

Bioplyn se využívá jako zdroj energie, např. pro vytápění, pro výrobu elektrické energie nebo jako motorové palivo. Při všech těchto aplikacích se bioplyn spaluje za přítomnosti přebytku kyslíku. Při spalování se síra obsažená v sirovodíku oxiduje na oxid siřičitý, který potom ve spalinách uniká do ovzduší. Vedle nepříznivých ekologických dopadů v podobě vlivu emise oxidu siřičitého na životní prostředí jsou z technického hlediska závažné problémy s korozí spalovacích zařízení (kotlů, motorů), vyvolanou působením vznikajícího oxidu siřičitého. Jak z důvodů ekologických, tak z důvodů technických je proto žádoucí obsah sirovodíku v bioplynu snížit.

Produkce bioplynu v bioplynových stanicích je malá (obvykle v rozsahu 1 000 až 10 000 m³/den) v porovnání s produkcí průmyslových plynáren. Pro odstraňování sirovodíku z bioplynu proto prakticky nelze používat způsoby běžné při odstraňování sirovodíku z koksárenských plynů, svítiplynu atd. Technologické schéma plynárenských postupů je většinou složité. Výstavba v plynárenství obvyklého zařízení a jeho provozování by neúměrně zvýšila náklady na vyrobený bioplyn.

Při odstraňování sirovodíku z bioplynu se obvykle využívá granulovaná čistící hmota z vhodného druhu železné rudy obsahující hydratovaný oxid železitý. Při styku dochází k zachycování sirovodíku z bioplynu v čistící hmotě, kde sirovodík reaguje s železitými ionty za vzniku sirníku železitého. Aby se omezila spotřeba, regeneruje se zreagovaná čistící hmota vzduchem. Při regeneraci sirník železitý reaguje s kyslíkem obsaženým ve vzduchu za vzniku volné síry a původního hydratovaného oxidu železitého. Počet cyklů použití čistící hmoty v procesu je omezen tím, že se granule čistící hmoty obalí uvolněnou sírou, která dále znemožní sorpci sirovodíku.

Takto znehodnocenou čistící hmotu je třeba nahradit čerstvou čistící hmotou. Znehodnocená čistící hmota se deponuje na skládce. Moderní zařízení na provedení odsiřování bioplynu pomocí čistící hmoty pracují kontinuálně. Do bioplynu se dává malé množství vzduchu a směs protéká zdola nahoru vrstvou čistící hmoty. Čistící i regenerační reakce potom probíhají souběžně. Na

vršek vrstvy se přisypává čerstvá čisticí hmota a ze spodku vrstvy se odebírá sírou znehodnocená čisticí hmota.

Nevýhodou popsaného způsobu odsiřování je, že odsiřovací zařízení pro kontinuální provoz je technicky náročné (dávkování čerstvé čisticí hmoty, odběr znehodnocení čisticí hmoty a dávkování vzduchu do bioplynu). Kromě toho je třeba zajistit stálý přísun čerstvé čisticí hmoty.

Způsob odsiřování bioplynu vyrobeného převážně metanovou fermentací z exkrementů užitkových zvířat podle tohoto vynálezu do značné míry odstraňuje nevýhody předchozích způsobů. Podstatou vynálezu je způsob odstraňování sirovodíku z bioplynu vyrobeného metanovou fermentací převážně z exkrementů užitkových zvířat. Bioplyn se v absorberu uvádí do styku se současně přiváděným vodným roztokem čpavku a/nebo technického uhličitánu amonného obsahujícím 3 až 15 % hmot. amoniakálního dusíku. Teplota v absorberu se chlazením udržuje v rozmezí 5 až 35 °Celsia.

V absorberu dochází k pohlcování sirovodíku a oxidu uhličitého z bioplynu do roztoku a k jejich následné reakci za vzniku sirníku a uhličitánu amonného. Reakce mezi sirovodíkem a čpavkem je velmi rychlá, zatímco reakce mezi oxidem uhličitým a čpavkem je poměrně pomalá (probíhá přes hydratační stupeň, viz např. Ramm V. M., Absorpční pochody v chemickém průmyslu, SNTL Praha 1954, str. 273). Pohlcování sirovodíku do roztoku je proto i v přítomnosti oxidu uhličitého velmi účinné. Z absorberu vytéká roztok technického uhličitánu amonného s příměsí sirníku amonného a odsiřený bioplyn zbavený i části oxidu uhličitého. Obě reakce jsou exotermní a proto je třeba z absorberu odebírat tepelnou energii chlazením.

Použití tohoto způsobu odstraňování sirovodíku z bioplynu je výhodné zejména tehdy, když na metanovou fermentaci navazuje odčpavkování odpadní vody z fermentovaných exkrementů způsobem, jehož produktem je kromě odčpavkované odpadní vody koncentrovaný roztok čpavku ve vodě nebo koncentrovaný roztok technického uhličitánu amonného. V takovém případě je vždy k dispozici přebytek potřebného absorpčního roztoku, který se obvykle využívá jako kapalně dusíkaté hnojivo.

Zařízení na provádění tohoto způsobu odstraňování sirovodíku je nenáročné, technicky jednoduché a velmi malé. Například při použití absorberu s probublávanou vrstvou kapaliny je potřebný objem absorberu asi 0,1 až 0,2 cm³ na odstraňování sirovodíku z 1 000 m³ bioplynu za den. Příměsí sirníku amonného se roztok technického uhličitánu amonného neznehodnocuje z hlediska jeho použití jako kapalně hnojiva, a proto se proces nekomplikuje nutností absorpčního roztoku regenerovat.

P ř í k l a d

Jako příklad jsou uvedeny parametry procesu odstraňování sirovodíku z bioplynu podle tohoto vynálezu. Jedná se o bioplyn vyráběný metanovou fermentací v čistírně na komplexní zpracování tekutého hnoje z velkochovu vepřů.

V čistírně se zpracovává tekutý hnůj od 20 000 ks vepřů. Metanovou fermentací se získává denně 4 140 kg bioplynu (cca 4 000 m³/den), v němž je obsaženo 20 kg sirovodíku, 140 kg vodní páry a 2 380 kg oxidu uhličitého. Zbytek tvoří převážně metan (1 600 kg/den). Pro odstraňování sirovodíku z bioplynu je k dispozici denně 4,1 t roztoku o obsahu 410 kg čpavku (NH₃), který se získává odčpavkováním odpadní vody rektifikací. Bioplyn se v absorberu uvádí do styku s absorpčním roztokem. Proces je kontinuální. Z absorberu vystupuje jako plynná fáze za den 3 297 kilogramů bioplynu obsahujícího 0,5 kg sirovodíku, 60 kg vodní páry, 1 630 kg oxidu uhličitého a 6 kg čpavku. Zbytek tvoří převážně metan (1 600 kg/den). Dalším výstupem z absorberu je 4,943 t/den kapalně hnojiva - roztoku technického uhličitánu amonného obsahujícího 404 kg čpavku, 750 kg oxidu uhličitého a 19,5 kg sirovodíku v příslušné vazbě. Zbytek je voda. Z absorberu se chlazením odebírá 1,9 GJ tepelné energie za den.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob odstraňování sirovodíku z bioplynu vyrobeného metanovou fermentací převážně z exkrementů užitkových zvířat vyznačený tím, že se bioplyn v absorberu uvádí do styku se současně přiváděným vodným roztokem čpavku a/nebo technického uhličitanu amonného obsahujícím 3 až 15 % hmot. amoniakálního dusíku, přičemž teplota v absorberu se chlazením udržuje v rozmezí 5 až 35 °C.