

VÝROBA PALÍV



Príručka pre okresné úrady v oblasti ochrany ovzdušia

Názov: Výroba palív

Príručka pre okresné úrady v oblasti ochrany ovzdušia

Autor: prof. Ing. Juma Haydary, PhD., prof. Ing. Igor Bodík, PhD.

Jazykové korektúry: Denisa Dovičovičová

Grafická úprava: Mgr. Richard Watzka

Vydavateľ: © Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky, Slovenská agentúra životného prostredia
Tajovského 28, 975 90 Banská Bystrica

Rok vydania: 2023

Počet strán: 68

Elektronická verzia

ISBN: 978-80-8213-112-6

OBSAH

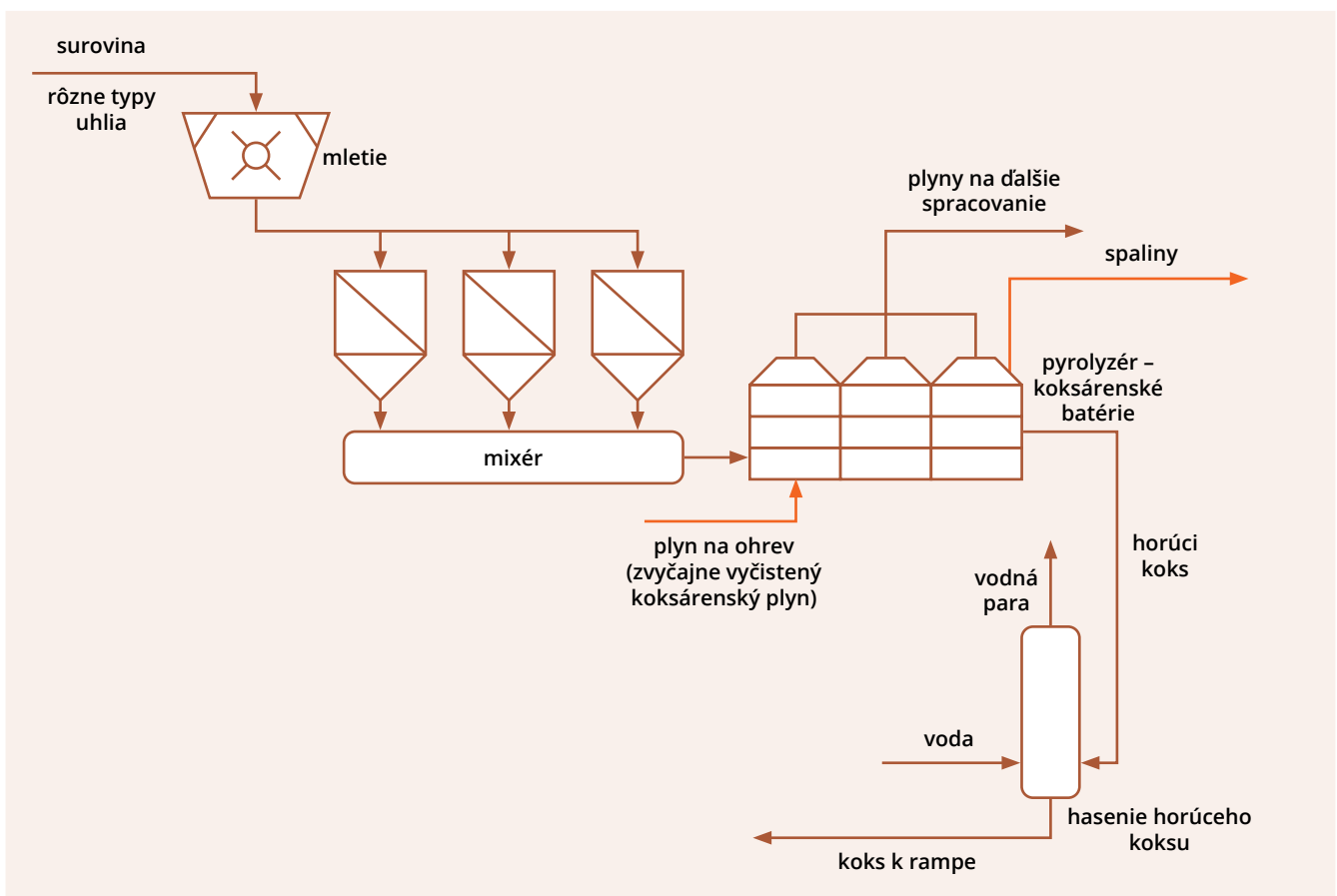
1. VÝROBA KOKSU	4
1.1. Opis technológie	4
1.2. Emisie pri výrobe koksu	6
1.3. Možnosti minimalizácie environmentálnych dopadov pri výrobe koksu	10
2. VÝROBA SYNTÉZNEHO PLYNU	15
2.1. Výroba syntézneho plynu parným reformovaním zemného plynu	15
2.2. Výroba syntézneho plynu parciálnou oxidáciou zemného plynu	17
2.3. Výroba syntézneho plynu pyrolýzou alebo splyňovaním uhlia	18
2.4. Výroba syntézneho plynu pyrolýzou alebo splyňovaním biomasy a odpadu	18
3. SPLÝŇOVANIE UHLIA	24
3.1. Opis technológie	24
3.2. Emisie pri splyňovaní uhlia	26
3.3. Možnosti minimalizácie environmentálnych dopadov splyňovania uhlia	30
4. VÝROBA BIOPALÍV TERMICKÝMI PROCESMI Z BIOMASY	33
4.1. Charakteristika lignocelulózovej biomasy	34
4.2. Výroba biopalív pyrolýzou biomasy	35
4.3. Emisie pri pyrolýze biomasy	37
4.4. Výroba biopalív splyňovaním biomasy	39
5. VÝROBA BIOPLYNU	45
5.1. Bioplyn	45
5.2. Technológie produkujúce bioplyn	49
5.3. Odporúčania pri povoľovaní zariadení na výrobu bioplynu	63
6. ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	65

1. VÝROBA KOKSU

Výroba koksu je neoddeliteľnou súčasťou hutného priemyslu. Koks je vynikajúcim redukčným činidlom pri výrobe železa zo železnej rudy vo vysokých peciach. Technológie výroby koksu sú založené na pyrolýze (zahrievanie bez prístupu kyslíka) čierneho uhlia pri vysokých teplotách. Vo všeobecnosti sú známe dva typy koksární. Prvým typom sú výrobne integrované do železiarne, tieto koksárne vyrábajú koks za účelom jeho využitia v rámci železiarne, druhým typom sú tzv. komerčné koksárne, kde sa koks vyrába za účelom jeho predaja externým odberateľom. V oboch prípadoch hlavným produktom je koks. Vedľajšie produkty výroby koksu tvoria kasárenský plyn, decht, BTX frakcia (benzol), síra a niekedy aj síran amónny.

1.1. Opis technológie

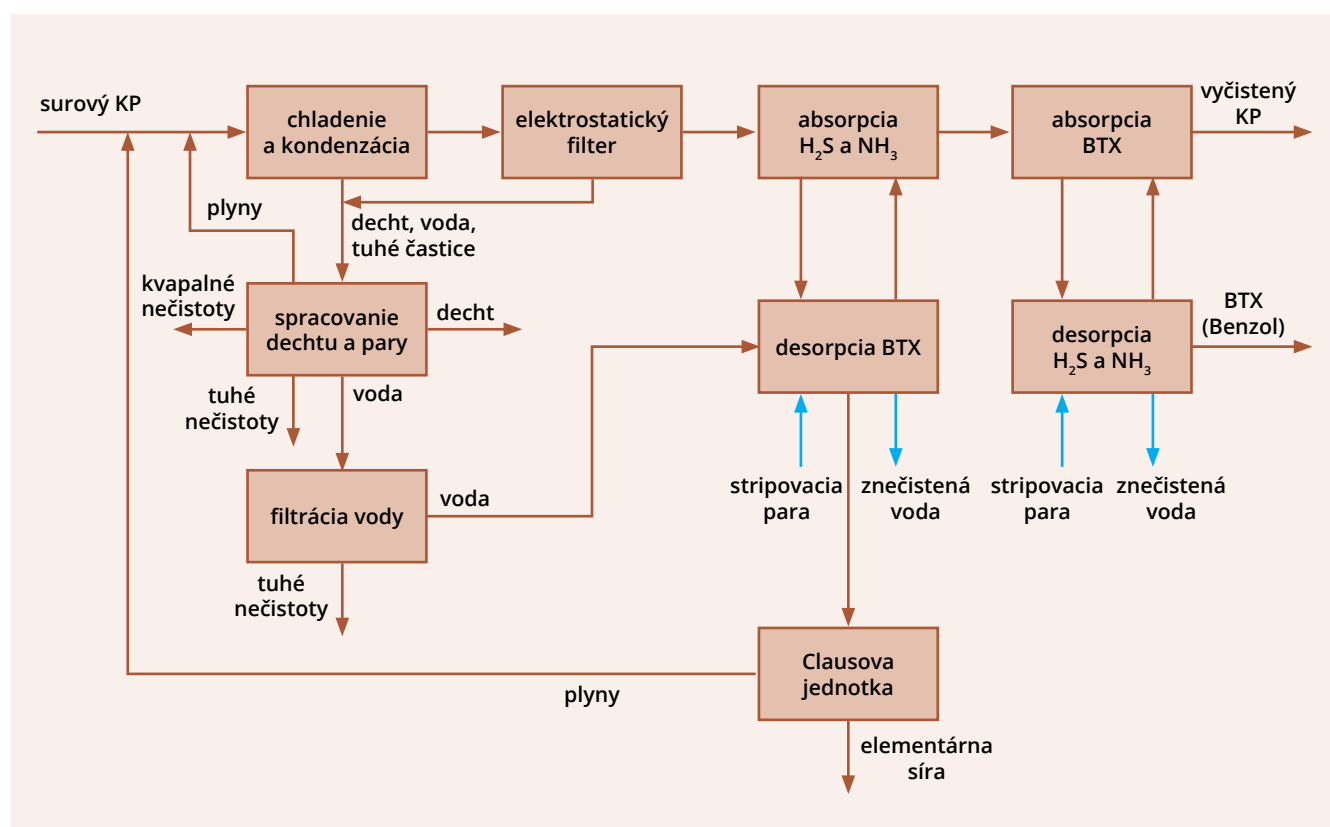
Technológiu výroby koksu a s tým spojené procesy môžeme rozdeliť do dvoch častí, a to samotná výroba koksu a spracovanie vedľajších koksárenských produktov, tzv. koksachémia (čistenie koksárenského plynu, separácia dechtov atď.). Zjednodušená technologická schéma prvej časti je znázornená na obrázku 1.1.



Obrázok 1.1: Technologická schéma výroby koksu

Na prípravu vsádzky do koksárenských batérií (ďalej len „KB“) sa používajú rôzne typy uhlia, aby sa zabezpečila potrebná kvalita vyrobeného koksu. Rôzne druhy uhlia sa dopravujú do koksárne, vykladajú a uskladňujú sa separátne, tak aby nedošlo k ich vzájomnému miešaniu. Po zomletí jednotlivých druhov uhlia sa pripraví uholná vsádzka ich kontrolovaným dávkovaním na dopravný

pás. V prípade potreby sa upravuje vlhkosť uhlia a vsádzka sa dopravuje do uhoľných veží, odkiaľ sa dávkuje do koksárenských batérií (reaktor na pyrolýzu uhlia). V koksárenskej batérii dochádza k termickému štiepeniu prchavých látok z uhlia pri teplotách 1 000 až 1 250 °C. Komory koksárenských batérií sú ohrievané nepriamo. Ako ohrevné médium sa zvyčajne používa koksárenský plyn alebo zmes koksárenského plynu s vysokopecným plynom. V závislosti od veľkosti komôr batérií a podmienok ohrevu zdržná doba materiálu v batérii sa pohybuje v rozsahu 14 – 24 hod. Po skončení cyklu sa koks vytlačí z komôr koksárenských batérií a horúci koks sa transportuje do hasiacej veže, kde sa hasí vodou. Voda použitá na hasenie koksu sa odparí do atmosféry a vychladnutý koks sa dopraví k rampe. Horúce plyny z KB sa zavedú do prevádzky koksochémie, kde sa ďalej spracujú. Koks tvorí zhruba 75 hmot. % nadávkovaného uhlia, zvyšných 25 % sú prchavé podiely, ktoré sa odvádzajú z batérií na ďalšie spracovanie.



Obrázok 1.2: Schéma spracovania surového koksárenského plynu

Neoddeliteľnou súčasťou výroby koksu je ďalšie spracovanie prchavého podielu a výrobňa koksu sa nemôže prevádzkovať bez jeho následného spracovania. Surový koksárenský plyn (ďalej len „KP“) odchádzajúci z koksárenských batérií sa ďalej spracuje v niekoľkých krokoch, pričom sa získajú vedľajšie produkty ako čistý koksárenský plyn, decht, BTX (benzén, toluén, xylén) frakcia a síran amónny. Najvýznamnejším vedľajším produktom výroby koksu je koksárenský plyn, ktorého časť sa používa na ohrev koksárenských batérií. Obrázok 1.2 vyjadruje schému ďalšieho spracovania surového koksárenského plynu. Treba si však uvedomiť, že každá časť schémy reprezentuje technologický celok, ktorý sa skladá zo súboru zariadení. V prvom kroku sa surový KP mieša s recyklovanými plynmi z Clausovej jednotky a z jednotky spracovania dechtov, následne sa chladí vo viacerých stupňoch, pričom sa kondenzuje decht, čpavková voda a odseparujú sa aj tuhé nečistoty. Pri hrubej kondenzácii sa zachytávajú tuhé nečistoty, ktoré sa zvyčajne vracajú do prípravy vsádzky do koksárenských batérií, následne pri jemnej kondenzácii sa plyn ďalej schladí a vzniká ďalší decht. Tuhé častice s rozmermi menšími ako 0,3 µm sa separujú pomocou elektrostatického separátora. Plyn zbavený tuhých častíc, čpavkovej vody a dechtu sa vedie do jednotky absorpcie sulfánu (ďalej len „H₂S“) a amoniaku (ďalej len „NH₃“). Na absorpciu H₂S a NH₃ sa používajú rôzne typy absorbentov.

Absorbovaný H_2S a NH_3 sa odseparujú v desorberi a vedú sa do Clausovej jednotky, kde sa vyrába elementárna síra, a nezreagované plyny sa vracajú na začiatok procesu a miešajú sa so surovým KP. Následne v absorbéri BTX sa od plynu oddelí BTX frakcia známa ako benzolka. Ako absorbent sa používa zvyčajne organické rozpúšťadlo ako napríklad parafínový olej. V oboch desorbéroch (striperoch) sa používa aj stripovacia para, ktorá po kondenzácii tvorí znečistenú vodu.

1.2. Emisie pri výrobe koksu

Výroba koksu je tradične spojená s emisiami TZL a plynov do ovzdušia. Mnohé z nich sa však dajú účinnými opatreniami zredukovať. Pri výrobe koksu okrem emisií do ovzdušia vznikajú aj odpadové vody a takisto sa môže kontaminovať pôda pri nedostatočných opatreniach.

1.2.1. Emisie do ovzdušia

Treba poznamenať, že koksárne majú pomerne veľký počet zdrojov emisií. Emisie koksárne do ovzdušia rozdeľujeme do troch skupín:

1. Riadené emisie, ako sú plyny odchádzajúce z komínov pre odpadové plyny z vykurovania batérií alebo z rôznych odprašovacích zariadení, ktoré sú prepravované potrubím a odchádzajú cez komín. Tieto zdroje sa dajú merať, kontrolovať a udržať na požadovanej úrovni.
2. Neriadené emisie, a to:
 - a. Difúzne emisie – vznikajú pri bežnej prevádzke, napr. manipulácia s uhlím a koksom, doprava uhlia a koksu, miešacie lôžka uhlia, dávkovanie uhlia do batérií, vytlačenie koksu a hasenie koksu. Ak nie sú zachytené, môžu sa uvoľniť cez strechu, poklop, okná a podobne. Tieto emisie môžeme redukovať len prevenciou a/alebo ďalšou úpravou po ich prevedení do odvádzaných emisií (t. j. ich zachytením).
 - b. Fugitívne emisie – vznikajú pri nesprávnej činnosti z netesnosti, napríklad únik cez dvere pece, príruby alebo pri procese spracovania vedľajších produktov. Týmto emisiám sa dá predchádzať dobrou údržbou zariadení. Ich množstvo sa však veľmi ťažko určuje.

1.2.1.1. Emisie z procesov manipulácie a prípravy uhlia

Z procesov manipulácie a prípravy uhlia sa do ovzdušia uvoľňujú najmä prachové častice (uholný prach). Radíme ich do skupiny difúzných emisií. Prachové častice vznikajú v priestoroch, kde sa s uhlím manipuluje, a ak sa nezachytia, môžu sa dostať do prostredia. Nie sú k dispozícii dáta o presných množstvách týchto emisií. V mnohých koksárňach však inštalujú zariadenia na filtráciu prachu, ktoré majú zabrániť úniku uholného prachu do prostredia.

1.2.1.2. Emisie z dávkovania uhlia do koksárenských batérií

Pri dávkovaní uhlia do batérií dochádza nielen k emisiám TZL, ale aj organických látok pochádzajúcich z rozkladu uhlia, medzi nimi aj polycyklické aromatické uhľovodíky PAH vrátane benzo(a)pyrénu (BaP). Takisto môže dochádzať k emisiám CO , H_2S , SO_2 a NH_3 . Emisie z procesu dávkovania uhlia sú difúzneho alebo fugitívneho typu. Vznikajú najmä v blízkosti dávkovacích otvorov počas dávkovania a zarovňovania vsádzky. Konceptia samotného dávkovania, geometria a správne utesnenie dávkovacích otvorov a systémov sú veľmi dôležitými prvkami pri znižovaní emisií z dávkovania uhlia. Emisné faktory, ktoré boli reportované z rôznych existujúcich prevádzok v EÚ, sú uvedené v tabuľke 1.1.

1.2.1.3. Emisie z ohrevu koksárenských batérií

Koksárenské batérie sú štandardne ohrievané koksárenským plynom, prípadne, ak výroba koksu je súčasťou železiarne, zmesou koksárenského plynu a vysokopecného plynu. Úroveň riadených emisií z komína, odvádzajúcich spaliny zo spaľovania plynu, závisí od stupňa čistenia uvedeného plynu v procese spracovania koksárenského plynu. Spaliny môžu obsahovať významné množstvá SO_2 , ak sa plyn dostatočne nevyčistí od síry. Ak separácia BTX frakcie nie je dokonalá, spaliny môžu obsahovať smoly s obsahom PAH. Emisie NO_x závisia od toho, či sú do technológie integrované tzv. nízko NO_x techniky ako stupňovité spaľovanie a recirkulácia odpadových plynov alebo nie. V prípade starších výrobných technológií na zníženie NO_x obsah NO_x v spalinách môžu dosiahnuť úroveň $1\,700\text{ mg/Nm}^3$ pri obsahu O_2 5 %, v prípade novších technológií s inštalovanou technikou na zníženie NO_x obsah NO_x v spalinách dosahuje úroveň 320 – 414 mg/Nm^3 . Z komína koksárenských batérií môžu odchádzať aj emisie, ktoré súvisia s ich nesprávnou činnosťou, ako nedokonalé spaľovanie plynu, netesnosti medzi priestorom s uhlím a ohrevným plynom. Tieto úniky sú zvyčajne spojené s viditeľným dymom z komína koksárenských batérií.

Na minimalizáciu priamych emisií z koksárenských batérií sa majú realizovať nasledujúce opatrenia:

1. dokonalé čistenie koksárenského plynu od dechtu a tuhých častíc pred spaľovaním v koksárenských batériách,
2. dokonalá desulfurizácia koksárenského plynu,
3. dokonalá separácia BTX frakcie,
4. inštalácia technológie na zníženie NO_x ,
5. dokonalá tesnosť batérií a ohrevných komôr,
6. zabezpečiť dokonalé spaľovanie plynu v ohrevných komorách batérií.

1.2.1.4. Emisie zo spaľovania prebytočných plynov na poľných horákoch

Ak výroba koksárenského plynu prevyšuje spotrebu na ohrev koksárenských batérií a neexistujú iné možnosti využitia, tieto plyny sa musia spáliť na poľných horákoch. Potreba spaľovania plynu na poľných horákoch môže byť aj z dôvodu obchádzania niektorej prevádzky, kvôli údržbe napr. procesu desulfurizácie. V tomto prípade sa musí spaľovať nevyčistený plyn od síry, čo môže spôsobiť veľké emisie SO_2 . Emisie zo spaľovania koksárenského plynu na poľných horákoch takisto závisia od úrovne vyčistenia uvedeného plynu. Pri výrobe koksu sa zhruba 25 % uhlia premení na vedľajšie produkty, prevažne koksárenský plyn. Zvyčajne sa všetok plyn nespotrebuje na ohrev koksárenských batérií. Zvyšný podiel sa môže použiť na výrobu tepla alebo elektrickej energie, avšak v niektorých prípadoch, keď neexistuje iné využitie, sa spaľuje na poľných horákoch. Koksárenský plyn by sa mal vyčistiť od TZL, uhľovodíkov, síry a čpavku bez ohľadu na to, či sa spaľuje v iných procesoch alebo na poľných horákoch.

1.2.1.5. Emisie pri vytlačení koksu

Pri vytlačení koksu sa dvierka koksárenských batérií automaticky otvárajú a koks sa vytlačí z batérie vodiacim vozíkom do vozňa na hasenie koksu. Tento proces je sprevádzaný uvoľňovaním TZL a plynov do okolia. Vodiace vozíky sú však vybavené systémom odvádzania plynov. Zachytený plyn sa vedie cez filtre, kde sa zachytávajú TZL. Za filtrom by mala byť koncentrácia TZL až do 1 mg/Nm^3 .

1.2.1.6. Emisie z procesu hasenia koksu

Hasenie horúceho koksu studenou vodou vytvára tepelný šok, pričom sa z horúceho koksu uvoľňujú častice. Vznikajúca para z vody zohriatej pri kontakte s horúcim koksom stúpa z ochladeného

koksu a vyťahuje prach z koksovej hmoty. V procese hasenia sú hlavnými zložkami emisií TZL, CO, NH₃ a H₂S. Okrem toho sa môžu uvoľňovať stopy rôznych organických zlúčenín najmä vtedy, keď uhlie nie je úplne zakoksované. Rozsah emisie z hasenia koksu je vyjadrený v tabuľke 1.1. Hasiace veže sa môžu vybavovať rozprašovacím systémom na znižovanie prachu.

Tabuľka 1.1: Rozsah emisie z niektorých operácií pri výrobe koksu

Operácia	Emisie						
	Prach [g/t]	CO [g/t]	SO ₂ [g/t]	H ₂ S [g/t]	NH ₃ [g/t]	Benzén [mg/t]	BaP [mg/t]
Dávkovanie	0,3 – 10	0,1 – 71	0,01 – 1	–	< 0,3	10 – 1 200	0,02 – 4,5
Dvere	0,3 – 6	1,5 – 30	0,1 – 1,5	0,02 – 1	0,1 – 1,5	200 – 14 000	4,5 – 45
Viečka	0,2 – 1	1,5 – 9	0,1 – 1	< 0,01	0,1 – 0,3	800 – 8 000	9 – 15
Odvodzovacie potrubie	< 0,2	0,003 – 0,3	0,01 – 0,1	< 0,01	< 0,01	10 – 100	0,3 – 3
Hasenie koksu	10 – 50	100 – 2 000	–	25 – 150	1 – 8	–	–

1.2.1.7. Emisie z procesu manipulácie s koksom

Po hasení koksu sa koks preváža do iných priestorov, kde sa drví a triedi. Pri manipulácii s koksom takisto vznikajú hlavné tuhé častice, ktoré sa musia zachytávať. Ak sa manipuluje so suchým koksom, emisie prachu sú väčšie v porovnaní s manipuláciou s mokrejším koksom. Koncentrácie prachu po filtrácii vzduchu klesnú na úroveň 0,5 – 4,5 mg/Nm³.

1.2.1.8. Emisie z procesov spracovania koksárenského plynu a vedľajších produktov

Emisie zo spracovania koksárenského plynu a vedľajších produktov, akými sú ľahký olej, decht, naftalén, fenol a amoniak, sú hlavne organické zlúčeniny. Zariadenia výroby na spracovanie vedľajších produktov zvyčajne pozostávajú z uzavretých systémov. Fugitívne emisie vznikajú pri netesnostiach zariadení, ako napr. čerpadlá, ventily, odsávače, zariadenia na pokrytie strát tlaku a podobne. Na odhad fugitívnych emisií pri spracovaní koksárenského plynu nie je k dispozícii veľa údajov. Emisné faktory z procesov spracovania vedľajších produktov odhadnuté na základe menšieho počtu reportovaných údajov sú uvedené v tabuľke 1.2.

Tabuľka 1.2: Emisné faktory procesu spracovania koksárenského plynu a vedľajších produktov

Prevádzka	Benzene [mg/t koks]	BaP [mg/t koks]	PAH [mg/t koks]
Spracovanie KP a výroba vedľajších produktov	100 – 26 000	0,06 – 0,09	1,5 – 4,5

Uvedené odhady sú platné pre prevádzky s použitím najlepšej dostupnej technológie, t. j. technológie s recykláciou plynu, bilancovaním plynu a rekuperáciou pár. V prípade zariadení, ktoré nepoužívajú tieto moderné technológie, môžu byť emisie výrazne vyššie.

1.2.2. Odpadové vody pri výrobe koksu

Toky vody v procese výroby koksu sú zrejmé z technologickej schémy na obrázkoch 1.1 a 1.2. Surový koksárenský plyn obsahuje vodu, ktorá pochádza jednak z vlhkosti uhlia (nadávkované uhlie

zvyčajne obsahuje 10 – 15 hmot. % vlhkosti) a jednak z reakcie termického rozkladu uhlia. Táto voda po schladení plynu skondenzuje spolu s dechtom, následne sa separuje od dechtu s obsahom čpavku a zvyčajne sa použije v procese absorpcie H_2S a NH_3 . Zo stripera H_2S a NH_3 táto voda odchádza spolu s kondenzátom stripovacej pary do čističky odpadových vôd. Ďalšia znečistená voda vzniká v striperi BTX frakcie, ktorá však obsahuje rôzne organické látky vrátane fenolu. Voda zo stripera BTX frakcie a niekedy aj voda z procesu desulfurizácie sa nemôže priamo vypustiť do biologickej čističky odpadových vôd, je nutné túto vodu vyčistiť od organických nečistôt ešte pred vypustením do čističky odpadových vôd. Ak sa pri zachytávaní tuhých častíc použijú vodné sprchy, potom táto voda tvorí ďalšiu odpadovú vodu, ktorú treba vyčistiť.

Úroveň znečistenia odpadových vôd sa výrazne líši v závislosti od prevádzky. V tabuľke 1.3 sú uvedené koncentrácie znečisťujúcich látok a iné aspekty odpadových vôd, reportované z európskych koksární.

Tabuľka 1.3: Reportované parametre odpadových vôd pred a po čistení

	Jednotka	Dáta	
Kapacita výroby	m ³ /h	0,63 – 1,25	
Odpadová voda z uhlia	m ³ /h	16 – 80	
Zriedenie inými odpadovými vodami	m ³ /h	0 – 40	
Celkový výtok odpadovej vody	m ³ /h	22 – 86	
Špecifický výtok odpadovej vody	m ³ /t koksu	0,31 – 0,69	
Parameter		Vstup	Výstup
pH		8,5 – 9,5	7,6 – 8,0
Tuhé látky	mg/l	30 – 40	42 – 75
COD	mg/l	200 – 6 500	45 – 800
TOC	mg/l	835 – 1 215	30 – 60
BOD ₅	mg/l	800 – 3 000	< 20
Fenol	mg/l	500 – 1 500	0,1 – < 2
SCN	mg/l	150 – 380	< 4,0
Kjeldahl-N	mg/l	300	3,10
NH ₃	mg/l	50 – 200	0,6 – 80
Dusitany	mg/l	NA	< 1,3
Dusičnany	mg/l	NA	0 – 27
Oleje a dechty	mg/l	40	5,15
PAH	µg/l	200	0,2 – < 50

Voda sa pri výrobe koksu spotrebuje aj na hasenie koksu. Pri tomto procese sa však všetka použitá voda odparí a odpadová voda nevzniká. Ďalej sa voda používa v uzavretých chladiacich okruhoch, pričom pri chladení vody v chodiacich vežiach dochádza k určitým stratám vody, ktoré sa musia doplniť. V niektorých prevádzkach sa na chladenie plynu používa priame chladenie (miešaním vody s horúcim plynom, pričom táto voda sa odparí do plynu). Táto voda môže po kondenzácii tvoriť ďalšiu odpadovú vodu.

1.2.3. Procesné zvyšky z koksárni

Pri výrobe koksu vznikajú aj tuhé zvyšky, škvary a kaly vo forme odpadu z rôznych častí prevádzky. Ich množstvo je zhruba 1 kg/t koksu vrátane čistiarenskeho kalu. Dôležité je, aby sa tieto zvyšky recyklovali a vrátili späť do koksárenských batérií. V niektorých prípadoch sa však určité množstvo tohto odpadu bezpečne uskladňuje.

1.2.4. Možnosti kontaminácie pôdy pri výrobe koksu

V prevádzke spracovania koksárenského plynu sa decht a iné organické zlúčeniny (napr. BTX) získavajú z koksárenského plynu. Rozliatie alebo únik týchto zlúčenín môže spôsobiť nebezpečenstvo znečistenia pôdy. Okrem toho aj rozliatie alebo únik uhoľnej vody môže spôsobiť znečistenie pôdy. Možné opatrenia, ktoré minimalizujú vplyv prevádzky koksárne na znečistenie pôdy, sú:

- minimalizácia počtu prírub a doplnkov;
- udržiavanie potrubia a príruby čo možno najlepšie viditeľné pre kontrolu (napr. umiestnené nad zemou), pokiaľ to umožňuje vek a konštrukcia zariadení;
- skladovanie a preprava látok, ktoré sú potenciálne nebezpečné pre znečistenie pôdy takým spôsobom, že sa prijímú preventívne opatrenia na zabránenie úniku do pôdy;
- zrážanie podzemnej vody v prípade potreby.

1.3. Možnosti minimalizácie environmentálnych dopadov pri výrobe koksu

1.3.1. Pri manipulácii s uhlím

Hlavným problémom pri procesoch manipulácie s uhlím je prach (tuhé častice). Pri tomto procese by sa mali zariadenia na drvenie uhlia čo najlepšie utesniť a vzniknutý prach by sa mal zachytávať. Vzduch z priestorov manipulácie s uhlím by sa mal odsávať do filtrov prachu, môžu sa použiť mokré alebo suché filtre. Pri transporte uhlia by sa mali použiť uzavreté vozy. Pri uskladnení sa môžu použiť plastické emulzie na zníženie prašnosti. Aplikáciou rôznych opatrení sa dá dosiahnuť úroveň koncentrácie TZL vo vzduchu 10 – 20 mg/Nm³.

1.3.2. Pri dávkovaní koksu do batérií

Možnosti minimalizácie emisií pri dávkovaní uhlia sú nasledovné:

1. BezdyMOVÉ dávkovanie – tento systém využíva plynotesné spojenia medzi koksárenskou batériou a dávkovacím vozňom. Komory sa rýchlo plnia cez štyri alebo päť plniacich otvorov. Nasávanie sa vytvára vstrekaním pary alebo vody do stúpajúcej rúry.
2. Sekvenčné alebo etapové dávkovanie – pri tomto procese sa dávkovacie otvory dávajú jeden po druhom. Tento typ dávkovania trvá pomerne dlho. Nasávanie sa generuje na oboch stranách pece. Spojenia medzi dávkovacím vozňom a pecou nie sú plynotesné, ale vďaka nasávaniu nevznikajú prakticky žiadne emisie, keď je prítomný len jeden otvor do atmosféry.
3. Dávkovanie pomocou objímok teleskopu, známe aj ako „japonské dávkovanie“ – tento druh dávkovania sa vykonáva súčasným dávkovaním cez (zvyčajne) štyri otvory. Spojenia medzi plniacim vozňom a koksárenskou pecou nie sú plynotesné, ale sú uzavreté „objímkami teleskopu“, z ktorých sa plyny odvádzajú a vedú do zberného potrubia cez spojenie medzi zberným potrubím a plniacim vozňom. Odsávané plyny sú spaľované a spaliny sú vedené cez filtre prachu, ktorý je umiestnený na zemi.

Vo všetkých uvedených systémoch sa dá dosiahnuť nízka úroveň emisie pri dávkovaní uhlia do batérií. Meranie množstva emisie z dávkovania je veľmi problematické, dá sa však odhadnúť podľa

doby viditeľných emisií počas dávkovania. Bežne sa počas dávkovania dosahuje 30 sekúnd viditeľných emisií. Pri optimálnom dávkovaní sa dá táto doba skrátiť na 10 sekúnd.

1.3.3. Pri činnosti koksárenských batérií

Pri činnosti koksárenských batérií vznikajú hlavne difúzne emisie, ktoré sa dajú vhodnými opatreniami a pravidelnou údržbou minimalizovať. Niektoré najvýznamnejšie činnosti, ktoré vedú k minimalizácii emisií, sú nasledovné:

1. Utesnenie stúpačiek a dávkovacích otvorov
Po dávkovaní, počas samotného koksovania by sa malo zabezpečiť riadne tesnenie dávkovacích otvorov a stúpačiek. Štandardným spôsobom tesnenia stúpačiek je vodný uzáver. Po zatvorení dávkovacích otvorov by sa mali utesniť vhodným materiálom. Vhodné sú napríklad materiály ílového typu. Koksáreň by mala mať vypracovaný technologický postup čistenia dávkovacích otvorov, stúpačiek, poklopov atď. a takisto metodiku monitorovania únikov počas koksovania.
2. Hladký chod koksárenských batérií
Významný podiel emisií z výroby koksu je spôsobený mechanickými poškodeniami batérií a stien oddelujúcich komory batérie od vykurovacieho priestoru. K týmto poškodeniam dochádza v dôsledku nerovnomerných a nekonštantných teplotných polí v zariadení a teplotných fluktuácií, ktoré vznikajú v dôsledku nepravidelného a nehladkého chodu zariadenia. Vznik týchto situácií sa dá minimalizovať jednak pravidelnou údržbou a čistením zariadení a jednak monitorovacím systémom teplôt povrchu ohrevných stien. Významný efekt môže mať aj kamerový systém na monitoring únikov.
3. Pravidelná údržba koksárenských batérií
Pravidelná údržba koksárenských batérií má veľmi dôležitý význam z hľadiska hladkého chodu zariadení a minimalizácie fugitívnych emisií. Neexistuje nijaký všeobecne platný systém údržby. Každý prevádzkovateľ by mal však mať vypracovanú exaktnú metodiku pravidelnej údržby.
4. Väčšie komory koksárenskej pece
Vo všeobecnosti, ak komory koksárenských batérií sú väčšie, vyžaduje sa menší počet operácií s dávkovaním a vytlačením pri výrobe rovnakého množstva koksu. Väčší objem komory však vyžaduje väčšiu pozornosť pri tesnení otvorov. Takisto by sa mal brať do úvahy vplyv veľkosti komôr na celkové riadené emisie z ohrevu koksárenských batérií.
5. Dobré tesnenie dverí a rámu koksárenskej pece
Plynotesnosť dvierok batérií je kľúčová na obmedzenie emisie z koksárenských batérií počas ich chodu. Plynotesnosť dverí sa dá dosiahnuť použitím pružinových, flexibilných tesniacich dverí, starostlivým čistením dvierok a ich rámu pri každom vytlačení koksu a plynovými kanálmi vo vnútri dverí, čím sa zníži tlakový rozdiel na oboch stranách dvierok. Zavádzaním uvedených opatrení sa dajú redukovať fugitívne emisie cez dvere až o 93 %.
6. Čistenie dvierok a rámu
Čistenie dverí a rámu po každom cykle dávkovania a vyprázdňovania batérie, hlavne dvierok bez pružinových flexibilných tesnení, môže výrazne znížiť fugitívne emisie cez dvierka. Pokročilé čističe dvierok používajúce škrabky pri každom cykle vykazujú dobré výsledky. Ďalším spôsobom čistenia dverí koksárenskej pece je použitie vysokotlakového vodného lúča. Čistenie dvierok vysokotlakovým vodným lúčom však nemožno vykonať pri každom cykle.
7. Zabezpečenie a udržiavanie voľného prietoku plynu v koksárenskej peci
Vo vrchnej časti koksárenskej pece sa musí zabezpečiť a udržiavať určitý voľný priestor na voľné prúdenie plynov a ich odvádzanie cez stúpačky. To zabezpečí dobrú distribúciu tlaku v komorách batérie a zníži fugitívne a difúzne emisie. Okrem správnej hladiny uhlia v batérii je odstrá-

nenie grafitu zo stien komôr, hlavne vrchnej steny, kľúčové pri predchádzaní vzniku pretlaku v komorách.

8. Variabilná regulácia tlaku pecí počas procesu koksovania

Jedným z najväčších environmentálnych problémov výroby koksu sú difúzne a fugitívne emisie z koksárenských batérií. Hlavným dôvodom difúzných emisií z batérií je pretlak v ich komorách. Koksárenské batérie pracujú pri miernom pretlaku. Najväčší pretlak v batérii je zhruba po dvoch hodinách od začiatku cyklu, keď dochádza k najväčšiemu uvoľneniu prchavých látok. V centrálnom zbere koksárenských plynov sa musí udržať pretlak z dôvodu ďalšieho transportu plynov. Keď sa batérie spoja s centrálnym zberom plynu, tlak vo vrchnej časti komôr je určený tlakom v centrálnom zbere. Teda pri dávkovaní, vytlačaní a v prípade existencie netesností aj počas cyklu dochádza k úniku prchavých látok a TZL do okolia. Nová technológia s názvom PROven (Pressure Regulated Oven) umožňuje reguláciu tlaku v jednotlivých batériách tým, že pri dávkovaní a vyprázdňovaní batérií ich oddelí od centrálného zberu plynov, a tým môže byť v batérii nižší tlak ako v centrálnom zbere. Týmto spôsobom sa dá dosiahnuť výrazné zníženie emisie, napríklad aplikáciou tohto systému boli znížené emisie PAH až o 70 %.

1.3.4. Pri ohreve koksárenských batérií

Ohrev komôr koksárenských batérií naplnených uhlím sa realizuje spaľovaním plynu a transportom tepla cez stenu zo žiaruvzdorných tehál. Najdôležitejšími znečisťujúcimi látkami z ohrevu koksárenských pecí sú NO_x , SO_2 a prach. Ak sa steny pece poškodia, plyny a prach z komôr s uhlím sa dostanú do komôr s palivom, čo spôsobuje ďalšie emisie prachu, ale aj organických látok vrátane PAH. Zníženie emisií z ohrevu pece sa dá dosiahnuť dobrou údržbou muriva, ako aj primárnymi a sekundárnymi opatreniami na zníženie pre každú znečisťujúcu látku. Možné spôsoby a technológie zníženia emisie z ohrevu koksárenských batérií sú nasledovné:

1. Minimalizácia netesností medzi komorami batérie a spaľovacími komorami

V dôsledku poškodenia muriva stien komôr koksárenských batérií môžu vznikáť netesnosti a diery spájajúce komory pece so spaľovacími komorami. Cez tieto poškodené miesta sa prach a plyn z komôr s uhlím dostanú do spaľovacích komôr a výrazne zvýšia emisie vypúšťané z komína. Tieto emisie sú často viditeľné a indikujú poškodenia muriva pece. Pravidelné monitorovanie, údržba a úprava stien pece sú kľúčové činnosti potrebné na minimalizáciu týchto emisií.

2. Primárna redukcia emisie NO_x

NO_x vznikajú hlavne v dôsledku reakcie N_2 s O_2 zo vzduchu pri vysokých teplotách. Teplota plameňa má kľúčový vplyv na vznik tzv. termického NO_x . Na koncentráciu NO_x v spalinách má vplyv aj obsah N_2 vo vykurovacom plyne. Primárna redukcia emisie NO_x spočíva najmä v znížení teploty plameňa pri spaľovaní ohrevného plynu. Na druhej strane však nižšia teplota plameňa môže znížiť teplotu v komorách pece s uhlím, čo by malo za následok nedokonalú pyrolýzu uhlia alebo predĺženie času koksovania. Teplotu plameňa je možné znížiť recirkuláciou spalín alebo postupným dávkovaním spaľovacieho vzduchu. Ďalšou možnosťou je znižovanie teploty v spaľovacích komorách pri súčasnom znižovaní tepelného odporu stien (tenšie steny, steny s vyššou tepelnou vodivosťou). Zavedením uvedených opatrení boli v mnohých koksárňach dosiahnuté koncentrácie NO_x v spalinách od 320 do 415 mg/Nm³.

3. Sekundárna redukcia emisie NO_x

Emisie NO_x sa dajú redukovať aj sekundárnou katalytickou reakciou na N_2 a H_2 pomocou NH_3 . Ako katalyzátor sa často používajú oxid vanadičný V_2O_5 , oxid volfrámový WO_3 alebo oxid titaničitý TiO_2 . Optimálna teplota procesu je 300 až 400 °C. Taká vysoká teplota znižuje podiel energie získanej v regenerátoroch energie koksárenského plynu.

4. Redukcia emisie SO_2 desulfurizáciou koksárenského plynu.

Mnohé druhy uhlia obsahujú významný podiel síry (0,5 – 2 hmot. %), táto síra sa dostáva do koksárenského plynu, ktorý sa následne používa ako palivo v koksárenských batériách. Prevažná časť síry v koksárenskom plyne sa nachádza vo forme H_2S . Ak sa koksárenský plyn nevyčistí od H_2S , emisie SO_2 v spalinách z ohrevu koksárenských batérií môžu byť vysoké. Úroveň emisie SO_2 teda veľmi závisí od obsahu síry v uhlí. Jedna z možností, ako znížiť emisie SO_2 , je použitie uhlia s nízkym obsahom síry. Táto možnosť je však limitovaná, preto je často nutná desulfurizácia koksárenského plynu. Sú známe rôzne technológie na desulfurizáciu koksárenského plynu. Vo všeobecnosti ich delíme na mokré oxidačné procesy ako Stretford, Takahax[®], Thylox[®], Perox[®] a Fumaks[®] – Rhodacs[®] a absorpčné procesy, založené na fyzikálnej absorpcii ako Carl Still, Diamex[®] – Cyclasulf[®] alebo ASK, Vacasulf[®], Sulfiban[®] a Desulf[®]. V prípade fyzikálnej absorpcie sa zvyčajne H_2S a NH_3 absorbujú selektívnym rozpúšťadlom, z ktorého sa následne oddelia stripovaním. H_2S sa následne v Clausovej jednotke premení na elementárnu síru alebo na kyselinu sírovú. V Európe sa najčastejšie na desulfurizáciu koksárenského plynu používa proces ASK, ktorý vyplýva aj zo schémy na obrázku 1.2. Mokré oxidačné metódy majú vyššiu účinnosť odstránenia síry až 99,9 % (koncentrácie H_2S vo vyčistenom plyne 1 mg/Nm³) oproti klasickým absorpčným metódam (okolo 95 %, koncentrácie H_2S vo vyčistenom plyne 50 – 500 mg/Nm³). Redukcia H_2S a NH_3 v moderných tzv. Oxy-Clausových jednotkách (Kalusova jednotka použitím kyslíka namiesto vzduchu) môže dosiahnuť účinnosť až 99,9 %.

1.3.5. Pri vytlačaní koksu z batérií

Na minimalizáciu emisie z procesu vytlačania koksu sa môžu aplikovať nasledujúce technológie:

1. Inštalácia filtrov TZL na strane vytláčaného koksu a následné zachytenie emisií na vrecových filtroch.
2. Používanie kontajnerových vozov. Koks sa vytláča priamo do uzavretých kontajnerových vozov, pričom nedochádza ku kontaktu s kyslíkom a dochádza iba k úniku veľmi malého množstva TZL a iných emisií.
3. Používanie zariadenia na transport koksu s integrovanou odsávačkou prachu a vrecovými filtraťmi zvaný Minister Stein System. Počas procesu vytlačania je voz na hasenie koksu umiestnený v dosahu odsávacieho systému, do ktorého sa vytláčaný koks nakladá.
4. Umožniť dostatočný čas koksovania, homogénny ohrev a dodanie optimálneho množstva energie na ohrev, aby sa zabránilo nedokonalému koksovaniu.

Bez potrebných opatrení emisie TZL z procesu vytlačania koksu môžu dosiahnuť hodnoty až 500 g/t koksu. Z horeuvedených systémov boli najlepšie výsledky reportované aplikáciou systému Minister Stein System, ktorým sa dosiahla redukcia emisie prachu až o 99 %.

1.3.6 Pri hasení koksu

Hasenie koksu sa vo všeobecnosti môže realizovať dvoma spôsobmi, suchým a mokrým. Pri suchom hasení sa nepoužíva voda a koks sa chladí cirkuláciou plynu skladajúceho sa z dusíka a iných inertných plynov. Moderné systémy suchého hasenia koksu sú vybavené primárnymi a sekundárnymi systémami na zachytenie TZL. Týmto systémom sa dajú dosiahnuť pre TZL emisné faktory 3 g/t koksu, reprezentujúce koncentrácie prachu 20 mg/Nm³. Emisie SO_2 sú na úrovni 200 mg/Nm³. Emisie do vody a povrchových vôd sú takmer nulové. Emisie PAH a iných organických látok sú nevýznamné. Pri tejto metóde sa odpadové teplo horúceho koksu môže odvádzať cirkulovaným plynom a použiť v kotle na výrobu až 0,5 tony vodnej pary na tonu koksu.

Pri mokrej metóde, ktorá je považovaná za konvenčnú metódu hasenia koksu, sa koks hasí v hasiacej veži naplnenej vodou, pričom z koksu emituje vodná para a TZL vo forme mraku. Emisie z procesu hasenia koksu konvenčnou metódou sa dajú znížiť nasledujúcimi spôsobmi:

1. Sprejovanie mraku prachu vodou, pričom si treba uvedomiť, že nečistoty sa zachytia do vody, ktorú treba následne vyčistiť.
2. Vhodný návrh konštrukcie hasiacej veže s lamelami na zachytenie prachu.
3. Pravidelná údržba hasiacej veže, prípadne existencia paralelnej náhradnej veže.

Emisie TZL z procesu mokrého hasenia koksu bez aplikácie akýchkoľvek opatrení sú v rozsahu 200 – 400 g/t koksu a použitím horeuvedených technológií sa dajú znížiť až na 50 g/t koksu pri obsahu tuhých častíc vo vzniknutej vode 50 mg/l.

1.3.7. Pri procesoch čistenia koksárenského plynu a spracovania vedľajších produktov

Procesy čistenia koksárenského plynu sa majú realizovať v uzavretých plynotesných cirkulačných okruhoch tak, aby do prostredia neunikli žiadne látky. Špeciálna pozornosť sa má venovať procesu separácie BTX frakcie a dechtu. Tieto frakcie obsahujú karcinogénne látky ako benzén a PAH vrátane benzo (a) pyrén. Zdrojmi možných únikov do prostredia môžu byť rôzne netesnosti na prírubách, ventiloch, čerpadlách a podobne. Maximálna plynotesnosť zariadení sa dá dosiahnuť nasledujúcimi opatreniami:

- minimalizácia počtu prírub,
- používanie plynotesných čerpadiel, čerpadla s dvojitým tesnením,
- zabránenie emisiám z tlakových ventilov na zásobných nádržiach pripojením ich výstupu do centrálnej zberne koksárenského plynu,
- používanie vhodných tesnení na prírubách a ich dôsledná pravidelná kontrola,
- recyklácia dechtového kalu (tuhá fáza separovaná z dechtu) v uzavretom systéme.

Ďalšie opatrenia na minimalizáciu environmentálnych dopadov procesov spracovania vedľajších produktov sú:

- čistenie čpavkovej vody od dechtu pred zavedením do biologickej čističky odpadových vôd (štandardná čpavková voda by nemala obsahovať dechty, ale ak obsahuje dechty, musí sa od dechtov vyčistiť napr. pridaním koagulačných chemikálií a následnou mechanickou separáciou; dechty obsahujú PAH a tie pôsobia toxicky aj na mikroorganizmy v biologickej čističke odpadových vôd);
- recyklácia všetkých vzniknutých odpadových prúdov späť do procesu;
- optimalizácia množstva stripovacej pary do striperov H₂S a BTX (zníženie množstva odpadových vôd);
- vypracované postupy a ich prísne dodržanie pri manipulácii s produktmi, akými sú decht a BTX frakcia (bezolka); oba tieto produkty sú jedovaté, horľavé a obsahujú nebezpečné karcinogénne látky.

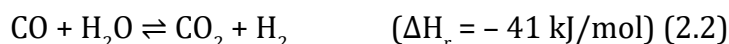
2. VÝROBA SYNTÉZNEHO PLYNU

Pojmom syntézny plyn sa pôvodne označovala zmes oxidu uhoľnatého a vodíka v rôznych pomeroch, ktorý sa používal na syntézu metanolu a amoniaku. V súčasnosti sa často pojmom syntézny plyn označuje aj plyn, ktorý okrem hlavných zložiek H_2 a CO obsahuje aj iné zložky ako CO_2 , CH_4 a nečistoty. Zmes CO a H_2 sa nazýva aj vodný plyn, keďže sa môže vyrábať reakciou vodnej pary s uhlíkom (koksom). V širšom slova zmysle každý plyn s prevažným obsahom H_2 a CO získaný splynovaním, pyrolýzou alebo iným termickým procesom z rôznych organických zdrojov ako zemný plyn, uhlie, biomasa či odpad sa nazýva syntézny plyn. Na základe tejto širšej definície aj koksárenský plyn opísaný v kapitole 1 sa môže takisto považovať za syntézny plyn. V tejto kapitole pojem syntézny plyn budeme používať v tomto širšom význame.

Syntézny plyn sa môže vyrobiť autotermálnou metódou, pričom teplo potrebné pre proces sa získava čiastočným spaľovaním suroviny alebo alotermálnou metódou, pri ktorej sa potrebné teplo na rozklad suroviny dodá z externých zdrojov. Ako surovina môže slúžiť zemný plyn, uhlie, ropa, iné uhľovodíkové zmesi, biomasa a odpad.

2.1. Výroba syntézneho plynu parným reformovaním zemného plynu

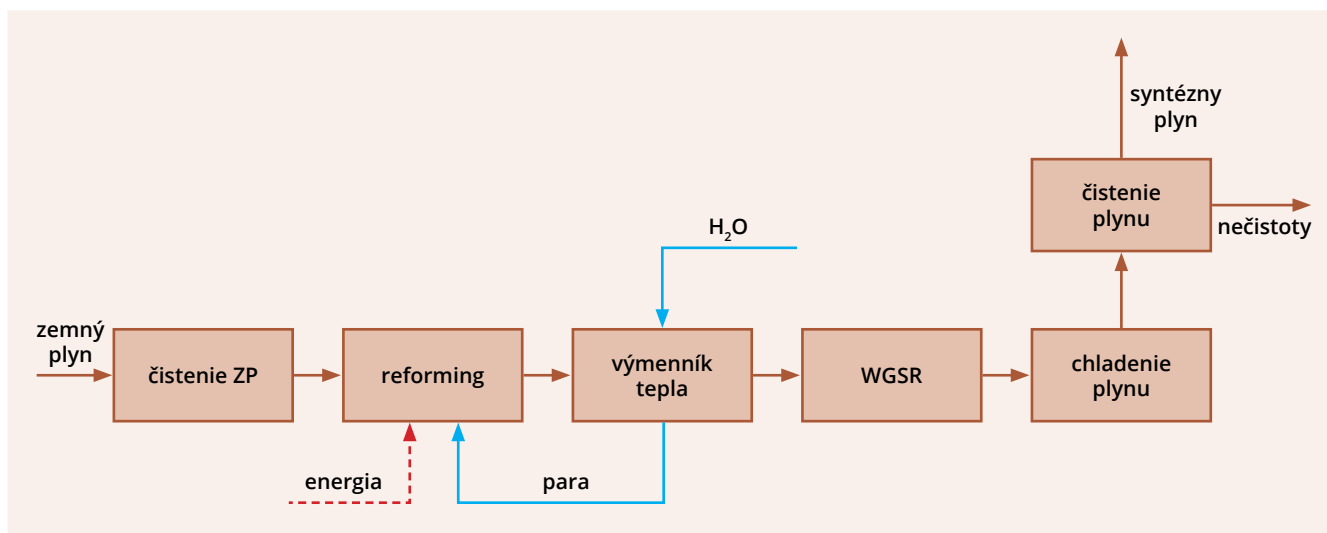
Jednou z najčastejšie používaných technológií je reakcia metánu s vodnou parou (reakcia 2.1). Táto reakcia je endotermická a rovnováha je posunutá smerom doprava pri vyšších teplotách.



Priemyselné parné reformovanie zemného plynu prebieha pri teplotách od 700 do 1 000 °C a tlakoch od 3 do 25 bar. Ako katalyzátor sa používajú prechodné kovy, najmä nikel na alumine alebo iných nosičoch s veľkým špecifickým povrchom. Veľký špecifický povrch katalyzátora je dôležitý v tomto procese, pretože rýchlosť reakcie je obmedzená difúziou reaktantov do pórov katalyzátora. Pri procese sa musí použiť veľký nadbytok vodnej pary (molový pomer vodnej pary k metánu je 4 : 5) a veľké množstvo energie treba na dosiahnutie vysokých teplôt a pokrytie energetickej spotreby endotermických reakcií.

Syntézny plyn z parného reformovania zemného plynu sa často používa na výrobu vodíka jeho separovaním od ostatných plynov. Na zvyšovanie koncentrácie H_2 v syntéznom plyne je reakcia metánu s vodnou parou kombinovaná s reakciou premeny vodného plynu (WGSR – Water Gas Shift Reaction, rovnica 2.2), ktorá umožňuje výrobu ďalšieho vodíka reakciou CO s vodnou parou. V reaktore WSGR sa udržiava teplota okolo 350 °C. Táto reakcia je slabo exotermická. Samozrejme, tieto dve reakcie nie sú jedinými reakciami, ktoré prebiehajú pri tomto procese. Proces je sprevádzaný aj inými vedľajšími reakciami.

Obrázok 2.1 schematicky vyjadruje technológiu výroby syntézneho plynu parným reformovaním zemného plynu. Vodná para potrebná v procese sa zvyčajne vyrába pomocou energie získanej z chladenia reakčných produktov (syntézneho plynu) potom, ako reakčné produkty opúšťajú WGSR reaktor. Odchádzajúci plyn z WGSR obsahuje okrem vodíka aj CO , CO_2 , CH_4 , H_2O a iné nečistoty. V ďalších krokoch sa syntézny plyn vyčistí od nečistôt.



Obrázok 2.1: Schéma procesu výroby syntézného plynu parným reformovaním zemného plynu

2.1.1. Emisie

Emisie z parného reformovania zemného plynu môžeme rozdeliť na riadené emisie a neriadené emisie. Riadené (komínové) emisie vznikajú v dôsledku ohrevu zemného plynu na potrebnú reakčnú teplotu (700 – 1 000 °C) a výrobu potrebnej vodnej pary. Ako palivo sa používa zemný plyn, pričom emisie sú podobné ako pri iných zariadeniach spaľujúcich zemný plyn. Ide najmä o emisie CO₂, NO_x a CO v prípade nedokonalého spaľovania. Pri výrobe vodíka parným reformovaním zemného plynu bola úroveň emisie CO₂ stanovená na 8 889,44 g CO₂/kg H₂. Vo všeobecnosti na výrobu 1 kg H₂ parným reformovaním metánu máme od 7 do 10 kg emisií CO₂.

Neriadené (fugitívne) emisie z procesu parného reformovania zemného plynu môžu byť významné najmä z dôvodu emisie metánu v procese prípravy zemného plynu, jeho kompresie a transportu do procesu parného reformingu a na spaľovanie. Vo všeobecnosti však všetky procesy parného reformovania prebiehajú v uzavretých systémoch a nemala by existovať možnosť úniku surovín či produktov nielen z environmentálnych dôvodov, ale aj bezpečnostných dôvodov. Pre prevádzku s kapacitou 10 000 kmol/h vodíka boli stanovené celkové fugitívne emisie v množstve 1 117,55 mg/s.

Zhromaždením dát únikových emisií z výroby vodíka parným reformovaním metánu v USA zistili, že emisie prchavých látok (VOC) sa pohybujú od 1 až 2 mg/MJ H₂, emisie PM₁₀ od 0,5 po 2 mg/MJ H₂, emisie PM₅ od 1 po 2 mg/MJ H₂, emisie NO_x od 2 do 6 mg/MJ H₂, emisie CO od 2 do 4 mg/MJ H₂.

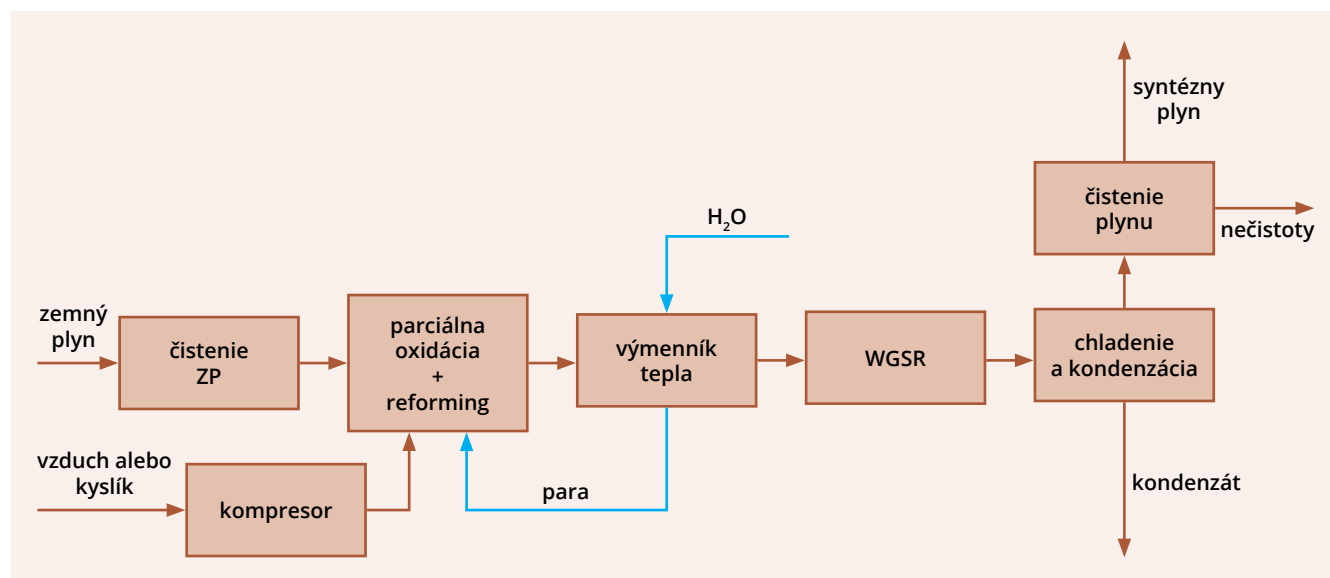
2.1.2 Možnosti minimalizácie emisií

Pri tomto procese sa automaticky predpokladá, že ako surovina sa používa vyčistený zemný plyn bez obsahu síry. Maximálna tepelná integrácia procesu môže znížiť spotrebu paliva. Jednou z možností, ako znížiť energetickú náročnosť procesu, je využitie odpadového tepla vyrobeného plynu na výrobu vodnej pary tak, ako je to označené na obrázku 2.1. Takisto spaliny odchádzajúce z reaktora obsahujú ešte veľké množstvo energie, ktoré môže byť použité na predohrev suroviny alebo na výrobu vodnej pary. Cieľom tepelnej integrácie procesu je maximalizovať energetickú účinnosť procesu. V závislosti od úrovne tepelnej integrácie procesu sa energetická účinnosť procesu môže zvýšiť až na 90 %. Teda z jedného MJ energie dodaného do procesu bude až 0,9 MJ energie obsiahnutej v syntéznom plyne. Čím vyššia energetická účinnosť, tým nižšie riadené komínové emisie.

Absolútna plynotesnosť zariadení, pravidelná kontrola a údržba všetkých ventilov, spojov, najmä kompresorov, pece a zásobných nádrží sú kľúčové úkony na zamedzenie únikových emisií.

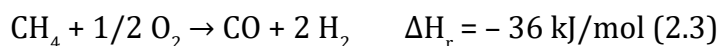
2.2 Výroba syntézneho plynu parciálnou oxidáciou zemného plynu

Pri parnom reformovaní zemného plynu sa energia potrebná pre proces dodá z externého zdroja tepla. Táto výmena energie sa dá realizovať len s určitou účinnosťou. Energeticky výhodnejším procesom je autotermálne parné reformovanie alebo len parciálna oxidácia bez použitia vodnej pary. Pri tomto procese energia potrebná na ohrev suroviny a pokrytie endotermických reakcií sa získava čiastočným spaľovaním zemného plynu.



Obrázok 2.2: Schéma výroby syntézneho plynu parciálnou oxidáciou zemného plynu (ZP)

Hlavnou reakciou pri tomto procese je:



Samozrejme, v prítomnosti kyslíka prebiehajú aj ďalšie reakcie, ako napr. oxidácia CO na CO_2 :



ΔH_r vyjadruje reakčnú entalpiu (znamienko mínus indikuje, že pri reakcii sa teplo uvoľňuje, teda reakcia je exotermická). Ako oxidačné činidlo sa používa čistý kyslík, vzduch alebo ich kombinácia s vodnou parou. V dôsledku použitia kyslíka vyrobený plyn bude obsahovať viac CO_2 oproti procesu parného reformingu a ak sa použije vzduch, plyn bude obsahovať veľké množstvo dusíka, v dôsledku čoho výhrevnosť plynu bude výrazne nižšia. Schému výroby syntézneho plynu parciálnou oxidáciou zemného plynu v kombinácii s parným reformovaním vyjadruje obrázok 2.2.

2.2.1. Emisie

Rovnako ako pri parnom reformovaní emisie môžeme rozdeliť na riadené emisie a neriadené (difúzne a fugatívne) emisie. V tomto prípade riadené emisie vznikajú v dôsledku výroby potrebnej vodnej pary. To, či na parciálnu oxidáciu sa používa vzduch alebo čistý kyslík, závisí od ďalšieho použitia syntézneho plynu. Ak je syntézny plyn určený na výrobu vodíka či metanolu, zvyčajne sa ako oxidačné médium používa čistý kyslík. V tomto prípade treba mať aj prevádzku na výrobu kyslíka. V takom prípade (ak sa ako oxidačné médium používa čistý kyslík) je potrebné, aby mala prevádzka aj vlastnú výrobu kyslíka, k čomu sa, samozrejme, viažu ďalšie emisie, ktorým sa však v tejto príručke nebudeme venovať.

Ak je syntézny plyn určený na výrobu amoniaku, na parciálnu oxidáciu sa používa vzduch v takom pomere, aby bol zabezpečený potrebný stechiometrický pomer H_2 a N_2 3 : 1. Priamy ohrev parciálnou oxidáciou zabezpečí vyššiu energetickú účinnosť procesu, tým sa znižujú emisie CO_2 a NO_x oproti nepriamemu ohrevu. Na druhej strane však proces separácie vzduchu na kyslík a dusík je spojený s ďalšími emisiami. Podobne, ak sa ako oxidačné médium používa vzduch a vyrobený plyn sa má použiť na iný účel ako výroba amoniaku, resp. spaľovania, treba rátať s emisiami spojenými so separáciou uvedených zložiek.

Pravdepodobnosť vzniku únikových emisií z procesu parciálnej oxidácie zemného plynu je zhruba rovnaká ako pri procese parného reformovania zemného plynu uvedených v časti 2.1.1.

2.2.2. Možnosti minimalizácie environmentálnych dopadov

Rovnako ako pri parnom reformovaní, aj pri parciálnej oxidácii sa používa vyčistený zemný plyn bez obsahu síry. Maximálna tepelná integrácia procesu môže znížiť spotrebu paliva. Jednou z možností, ako znížiť energetickú náročnosť procesu, je využitie odpadového tepla vyrobeného plynu na výrobu vodnej pary tak, ako je to označené na obrázku 2.2. Cieľom tepelnej integrácie procesu je maximalizovať energetickú účinnosť procesu. Pri kombinácii parciálnej oxidácie a parného reformovania a maximálnej tepelnej integrácie procesu možno dosiahnuť energetickú účinnosť až 95 %. Teda z jedného MJ energie dodaného do procesu bude až 0,95 MJ energie obsiahnutej v syntéznom plyne. Čím vyššia energetická účinnosť, tým nižšie riadené komínové emisie.

Absolútna plynosťnosť zariadení, pravidelná kontrola a údržba všetkých ventilov, spojov, najmä kompresorov, pece a zásobných nádrží sú kľúčové úkony na zamedzenie únikových emisií.

2.3. Výroba syntézneho plynu pyrolýzou alebo splyňovaním uhlia

Pyrolýza uhlia bola opísaná v časti výroby koksu. Ako už bolo spomenuté, koksárenský plyn v širšom slova zmysle sa dá považovať za určitú formu syntézneho plynu. Ďalšie spracovanie koksárenského plynu a environmentálne problémy spojené s ním boli opísané v kapitole 1 (Výroba koksu). Jedným z najstarších spôsobov výroby syntézneho plynu je splyňovanie uhlia. Splyňovaniu uhlia je venovaná kapitola 3, kde sú podrobne opísané aj environmentálne problémy s ním spojené.

2.4. Výroba syntézneho plynu pyrolýzou alebo splyňovaním biomasy a odpadu

Fosílné zdroje, z ktorých sa v súčasnosti prevažne vyrába syntézny plyn, sú obmedzené a zároveň výroba plynu z nich je väčšinou sprevádzaná aj výrobou CO_2 a iných skleníkových plynov. Treba si však uvedomiť, že každá metóda výroby syntézneho plynu je spojená s nejakou environmentálnou stopou.

Jedným z možných obnoviteľných zdrojov syntézneho plynu je biomasa. Biomasa má veľký potenciál byť významným zdrojom obnoviteľnej energie v krajinách EÚ vrátane Slovenska. Pod pojmom biomasa je možné rozumieť biologicky rozložiteľný materiál, napr. zvyšky rastlín z poľnohospodárstva, lesníctva, rôzne kaly alebo biologicky rozložiteľné zložky priemyselného odpadu či komunálneho odpadu. Z hľadiska biologickej rozložiteľnosti biomasu môžeme rozdeliť na rýchlo rozložiteľnú biomasu ako zvyšky potravín, plodiny, kaly a podobne a pomalú rozložiteľnú biomasu ako drevo, slama, lístie a iná lignocelulózová biomasa.

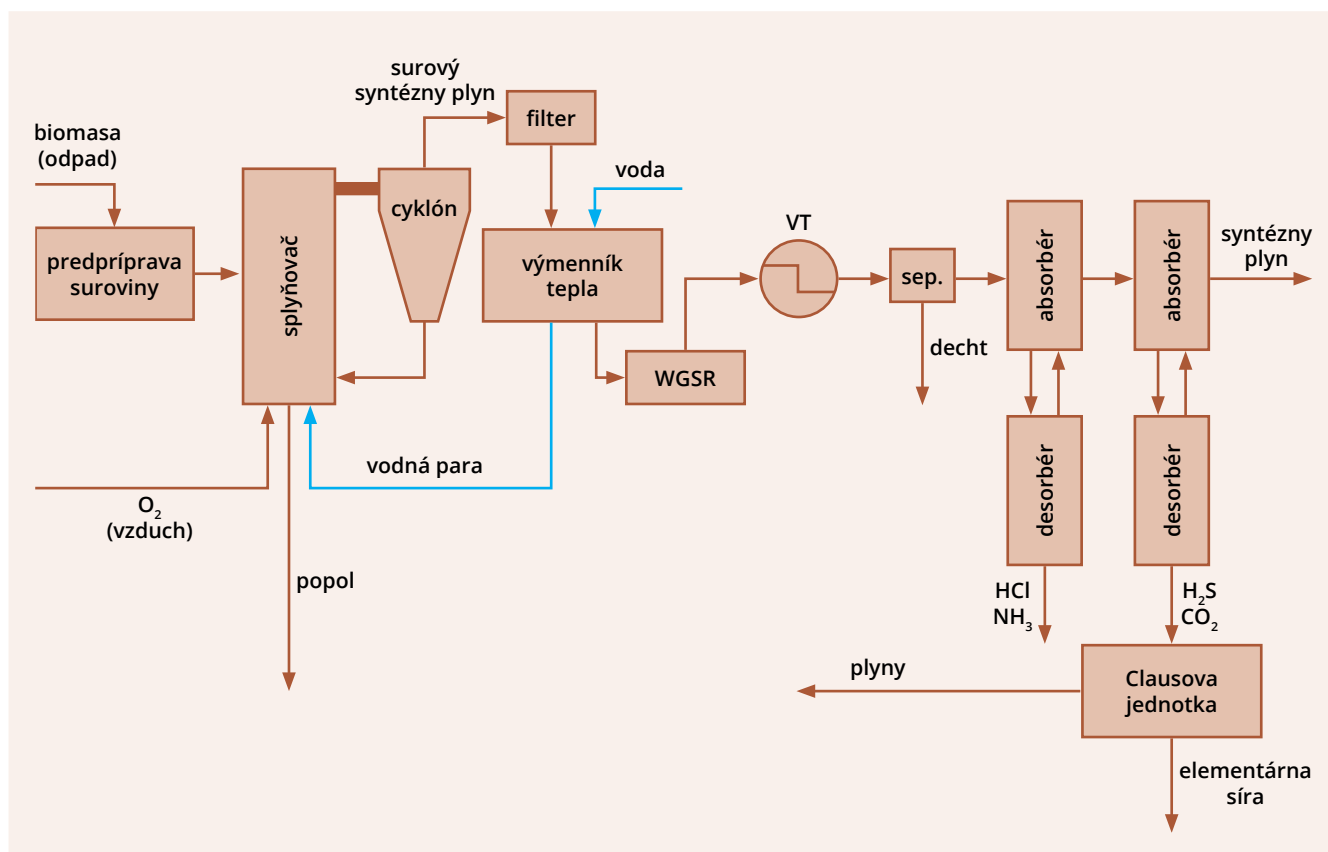
Výroba syntézneho plynu z biomasy je možná dvomi cestami, termokatalytickou alebo biologickou cez výrobu biometánu. Biologické cesty sú prevažne vhodné na spracovanie ľahko rozložiteľných druhov biomasy. V prípade ťažko rozložiteľnej lignocelulózovej biomasy sú vhodnejšie termicko-katalytické metódy. Lignocelulózová biomasa sa prevažne skladá z reťazcov prírodných polymérov:

celulóza, hemicelulóza a lignín. Tieto makromolekuly sa skladajú z uhlíka, kyslíka a vodíka. Rastliny, samozrejme, okrem uvedených prírodných polymérov obsahujú aj iné organické a minerálne látky

Biomasa sa termokatalyticky môže rozložiť pyrolýzou v prostredí bez kyslíka, splyňovaním (parciálnou oxidáciou alebo súčasnou parciálnou oxidáciou a parným reformovaním) alebo skvapalnením. Chemické reakcie, ktoré prebiehajú pri termickom rozklade a splyňovaní biomasy, sú totožné alebo veľmi podobné chemickým reakciám pri pyrolýze a splyňovaní uhlia (porov. [kapitolu 3 Splyňovanie uhlia](#)). Biomasa však obsahuje väčší podiel kyslíka, preto v prípade pyrolýzy vyrobený plyn obsahuje väčší podiel oxidov uhlíka.

Ďalšou možnou surovinou na výrobu syntézneho plynu môže byť odpad. Niektoré zložky odpadu pochádzajú z obnoviteľných zdrojov ako potravinársky odpad, poľnohospodársky odpad, odpad z dreva, papiera a celulózy a iná odpadová biomasa. Iné zložky odpadu pochádzajú z fosílnych zdrojov ako plasty, niektoré textilné materiály, odpad zo spracovania ropy a uhlia a podobne. Separácia jednotlivých druhov odpadu za účelom ich mechanickej recyklácie (výroba nových produktov z odpadu ich mechanickým spracovaním) často môže byť náročná a ekonomicky veľmi nevýhodná. Všetky odpady organického pôvodu sa však skladajú prevažne z atómov uhlíka, vodíka, kyslíka, dusíka a síry. Samozrejme, niektoré typy materiálov obsahujú aj väčší podiel anorganických látok. Napriek tomu, že plasty a iné syntetické polyméry nepochádzajú z obnoviteľných zdrojov, výroba syntézneho plynu z tohto typu odpadu môže mať významnú pozitívnu environmentálnu stopu, pretože nevyužitý plastový odpad má veľkú negatívnu environmentálnu stopu. Zjednodušená procesová schéma výroby syntézneho plynu z biomasy, resp. odpadu je znázornená na obrázku 2.3.

Pri pyrolýze a splyňovaní odpadu prebiehajú tie isté chemické reakcie, aké sú opísané v predchádzajúcich kapitolách a pri splyňovaní uhlia v nasledujúcej kapitole. Surový plyn získaný splyňovaním odpadu obsahuje najmä H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , ale aj niektoré nežiaduce látky ako HCl , NH_3 , H_2S , dechty a tuhé častice. Plyn z pyrolýzy plastového odpadu okrem uvedených zložiek obsahuje aj významný podiel ľahkých uhľovodíkov.



Obrázok 2.3: Schéma procesu pyrolýzy syntézneho plynu splyňovaním biomasy alebo odpadu

2.4.1. Emisie

2.4.1.1. Príprava suroviny

Biomasa a odpad sa pred vstupom do pyrolýzneho či splyňovacieho reaktora musia predpripraviť. Sušenie, drvenie, prípadne peletizácia alebo iné spôsoby zhutňovania sú bežné operácie, ktorým sa podrobí surovina pred vstupom do reaktora. Samotné uskladnenie odpadu pred použitím tiež môže byť zdrojom environmentálneho znečistenia, najmä kontaminácie pôdy. Výpary z procesu sušenia môžu byť zdrojom zápachu, prachu a prchavých nečistôt. Z procesov drvenia a peletizácie biomasy či odpadu sa do prostredia uvoľňujú TZL.

2.4.1.2. Pyrolýzny (splyňovací) reaktor

Pyrolýzny reaktor a splyňovací reaktor s nepriamym ohrevom sú ohrievané externým zdrojom tepla. Zvyčajne sa na ohrev používa určitý podiel samotného vyrobeného plynu. Úroveň priamych emisií z komína zo spaľovania plynu závisí od stupňa čistenia uvedeného plynu. Spaliny môžu obsahovať významné množstvá SO_2 , ak sa plyn dostatočne nevyčistí od síry. Ak separácia dechtov nie je dokonalá, spaliny môžu obsahovať smoly s obsahom PAH. Emisie NO_x takisto môžu byť významné najmä pri vysokoteplotných procesoch.

Ak proces splyňovania je autotermálny (potrebná energia sa získa čiastočným spaľovaním suroviny), z ohrevu reaktora nevznikajú spaliny. Vyrobený plyn však má iné zloženie, obsahuje viac CO a CO_2 , a ak je ako splyňovacie médium použitý vzduch, obsahuje aj veľa dusíka. Surový syntézny plyn odchádzajúci zo splyňovacieho alebo pyrolýzneho reaktora okrem žiaducich zložiek obsahuje aj nečistoty, ktoré sa musia z plynu v následných krokoch odstrániť.

V závislosti od zloženia suroviny, najmä obsahu popola a fixného uhlíka, určitý podiel suroviny zo splyňovacieho reaktora odchádza v tuhej fáze ako popol alebo pyrolýzne uhlie (Char). Obsah organických látok v tuhej fáze závisí od toho, či ide o pyrolýzu alebo splyňovanie, a od stupňa premeny uhlíka v reaktore. V prípade pyrolýzneho reaktora tuhú fázu tvorí pyrolýzne uhlie, ktoré okrem popola obsahuje aj významný podiel organických látok, najmä uhlíka. V prípade splyňovacieho reaktora tuhá fáza obsahuje hlavne popol, niekedy popol + škvaru a takisto menší podiel organických látok. Tuhá fáza z procesu pyrolýzy či splyňovania odpadu môže obsahovať významné koncentrácie ťažkých kovov, PAH a iných látok, preto musí existovať jasný koncept ďalšieho narábania s touhou fázou. Časť tuhej fázy je unášaná z reaktora vo forme popolčeka, ktorý sa zvyčajne zachytáva cyklónmi a recykluje sa späť do reaktora.

Zo splyňovacieho či pyrolýzneho reaktora odpadu či biomasy môžu vznikať aj neriadené emisie, tuhé častice, prchavé organické látky, PAH, CO, CH_4 , HCl, H_2S a iné, ak zariadenie obsahuje netesnosti. Zariadenia môžu vyžadovať časté čistenie od koksu a dechtov, tento proces môže byť sprevádzaný difúznymi emisiami.

2.4.1.3. Chladenie plynu

Plyny odchádzajúce z pyrolýzneho či splyňovacieho reaktora sa ochladia v systéme výmenníkov tepla, pričom skondenzujú dechty a iné kondenzovateľné podiely vrátane vody, ktoré sa odvádzajú z procesu. Ak je zámerom výroba syntézneho plynu, dechty v plyne sú nežiaduce, pretože spôsobujú zapchatie potrubí a poškodenie iných zariadení. Obsah dechtu v plyne predstavuje významný technický problém pri výrobe syntézneho plynu z odpadu či biomasy. Vo vývoji sú mnohé technológie zamerané na zníženie obsahu dechtu v plyne. Aby sa zabránilo kondenzácii dechtov v systéme výmenníkov tepla, často sa aplikuje primárny alebo sekundárny katalytický rozklad dechtov. Každá výroba syntézneho plynu z odpadu alebo biomasy by mala mať jasné riešenie pre kvapalný podiel, ktorý sa kondenzuje v systéme výmenníkov tepla. Tento kvapalný podiel sa zvyčajne skladá z organickej frakcie a z vodnej frakcie. Voda pochádza z prítomnej vlhkosti v materiáli, z vodnej pary,

ktorá sa dávkuje ako splyňovacie médium, a z chemických reakcií prebiehajúcich pri splyňovaní. Táto voda je znečistená a pred vypustením do prostredia sa musí podrobiť čisteniu.

2.4.1.4. Čistenie plynu

Plyn sa musí vyčistiť od tuhých častíc, dechtu, H_2S , NH_3 a HCl . Tuhé častice sa zachytávajú pomocou cyklónov, filtrov a pračiek, na čistenie od ostatných kontaminantov sa zvyčajne používajú absorpčné alebo absorpčno-reakčné systémy. Tieto procesy prebiehajú v uzavretých systémoch, z ktorých sa však môžu očakávať fugatívne emisie. Dôležité je, aby existovala jasná koncepcia nakladania so separovanými nečistotami.

2.4.2. Možnosti minimalizácie negatívnych environmentálnych dopadov

Výroba syntézneho plynu z odpadu alebo biomasy môže mať celkový environmentálny benefit, ak sú zavedené opatrenia, ktoré minimalizujú možnosť emisie škodlivých látok do prostredia. V nasledujúcej časti sú uvedené možné postupy, metódy a technológie, ktorých zavedením sa negatívny environmentálny dosah technológií môže dostať na minimálnu úroveň.

2.4.2.1. Charakteristika suroviny, uskladnenie suroviny, príprava suroviny

Obsah škodlivých látok v produktoch procesov termického rozkladu odpadu a biomasy, a tým aj ich následná separácia veľmi závisia od zloženia suroviny. Obsah vlhkosti, popola, uhlíka, vodíka, dusíka, kyslíka, síry, chlóru a kovov v surovine je kľúčový, na základe ktorého sa musia zvoliť potrebné čistiace kroky syntézneho plynu.

- Vysoká vlhkosť suroviny vyžaduje veľké množstvo energie na odparenie vody a odparená voda po kondenzácii bude veľmi znečistená a bude vyžadovať čistenie. Preto sa odporúča, aby vlhkosť suroviny pri vstupe do reaktora neprekročila 10 – 15 hmot. % suroviny.
- Suroviny s vyšším obsahom popola majú nízku výhrevnosť. Pri surovinách s vysokým obsahom popola proces nemusí byť energeticky rentabilný. Teda proces môže spotrebovať viac energie, ako sme schopní následne získať z vyrobeného syntézneho plynu. Vyššia energetická náročnosť procesu znamená vyšší negatívny environmentálny dosah. Odpadové zmesi s výhrevnosťou pod 15 MJ/kg by sa mali podrobiť procesom úpravy tak, aby sa ich výhrevnosť zvýšila. Príkladom je výroba tuhého alternatívneho paliva TAP, ktorý sa vyrába z komunálneho odpadu odseparovaním anorganických zložiek a vlhkých biologicky rozložiteľných zložiek. Akceptovateľná kvalita suroviny môže byť rôzna pre rôzne typy prevádzok, preto každá prevádzka musí mať definovanú charakteristiku suroviny. Obsah chlóru, flóru, brómu, jódu a síry v surovine sa musí monitorovať a regulovať tak, aby zodpovedal normám pre tuhé palivá. Ak sa v odpade nachádzajú komponenty s vysokým obsahom chlóru, ako napríklad polyvinylchlorid (PVC), tie sa musia odseparovať. Vo všeobecnosti suroviny s vyšším obsahom chlóru ako 1 hmot. % nemožno považovať za vhodné na výrobu syntézneho plynu štandardnými technológiami. Chlór je prekurzorom vzniku polychlórovaných-di-benzo dioxinov/furanov (PCDD/F), ktoré sú vysoko toxické, karcinogénne látky. Ak surovina obsahuje chlór a v procese je prítomný kyslík, môžu sa tieto látky tvoriť pri vysokých teplotách. V dôsledku prítomnosti kyslíka pravdepodobnosť vzniku PCDD/F látok pri priamom (autotermálnom) splyňovaní odpadu a biomasy je vyššia ako pri nepriamom splyňovaní bez prítomnosti kyslíka. Niektoré typy biomasy, ako napr. pšeničná slama, môžu takisto obsahovať významné podiely chlóru, ale vo všeobecnosti neprekračujú hodnoty 0,5 – 0,7 hmot. %. Separáciou niektorých zložiek odpadu, prípadne riedením odpadu inými zložkami sa dá zabezpečiť obsah chlóru a síry akceptovateľný pre tuhé palivá. Obsah kovov v surovine sa takisto musí kontrolovať. Najmä obsah ortuti (Hg), keďže má veľký potenciál dostať sa do syntézneho plynu.

Surovina sa po prijatí do prevádzky musí uskladniť v priestoroch, ktoré sú zabezpečené proti úniku škodlivých látok do pôdy a vody. Priestory by mali mať hydroizoláciu a odtoky vody z otvorených skladov musia byť kontrolované a regulované. Zapáchajúce zložky odpadu by sa mali uskladniť vo vnútorných priestoroch s ventilačným systémom a možnosťou ďalšieho spracovania odventilovaného vzduchu, napríklad jeho použitím ako oxidačné médium v reaktore.

Na sušenie suroviny by sa malo použiť odpadové teplo z procesu (spaliny odchádzajúce z reaktora pri nepriamom ohreve alebo procesný plyn pri priamom ohreve). Vzduch použitý pri sušení sa musí podrobiť čisteniu napríklad pomocou filtrov na báze aktívneho uhlia. Zariadenia na drvenie suroviny by mali byť vybavené filtrami. Vzduch z priestorov, kde sa surovina drví, prípadne peletizuje, by mal byť odvedený ventilačným systémom cez filtre na zachytenie tuhých častíc.

2.4.2.2. Reaktor

Na výrobu syntézneho plynu z odpadu alebo biomasy sa používajú reaktory rôzneho typu s rôznou konštrukciou. Množstvo nečistôt v syntéznom plyne a potreba následného čistenia plynu závisí aj od podmienok v reaktore. Konštrukcia reaktora, teplota, tlak a prítomnosť katalyzátora v reaktore môžu ovplyvniť obsah nečistôt v plyne, najmä obsah dechtov a tuhých častíc. Katalýza môže byť primárna, pričom katalyzátor sa priamo pridáva do reaktora, alebo sekundárna, keď sa zaradí sekundárny katalytický reaktor.

Ak je reaktor ohrievaný nepriamo, potom budú okrem fugitívnych emisií existovať aj riadené komínové emisie vo forme spalín. Úroveň priamych emisií závisí od typu použitého paliva. Na ohrev reaktorov sa prevažne používa samotný vyrobený syntézny plyn. Syntézny plyn by sa mal pred použitím ako ohrevné médium v reaktore vyčistiť od nečistôt tak, aby zodpovedal kvalite plynného paliva, v opačnom prípade musí byť považovaný za odpad a spaľovať sa v súlade s pravidlami platnými pre spaľovanie odpadov. V prípade použitia surového plynu ako paliva v reaktore sa spaliny musia vyčistiť od tuhých častíc, organických látok, SO_2 , NO_x , HCl , HF , Hg , PCDD/F a iných nečistôt zaradením mokrých absorpčných alebo suchých adsorpčných čistiacich jednotiek pred vypustením spalín do komína. Potreba čistenia spalín sa znižuje, ak sa na ohrev reaktora použije vyčistený syntézny plyn. V prípade priameho ohrevu parciálnou oxidáciou suroviny z reaktora nie sú riadené emisie, vyrobený plyn však bude obsahovať viac CO_2 a v prípade použitia vzduchu ako oxidačného média aj veľa N_2 .

Na minimalizáciu únikových emisií z reaktora na výrobu syntézneho plynu z odpadu a biomasy sa musí zabezpečiť dobrá plynosť všetkých spojov, prírub a ventilov, musí existovať systém na zachytávanie a recykláciu uniknutého prachu a tuhých častíc, musí existovať pravidelný plán čistenia a údržby reaktora. Reaktor môže pracovať v kontinuálnom alebo vsádzkovom režime. Pretržité (vsádzkové) dávkovanie reaktora sa musí realizovať cez mechanizmy zabraňujúce úniku plynu do prostredia. Vyprázdňovanie tuhého zvyšku z reaktora sa musí realizovať v uzavretých systémoch a musí byť zabezpečené systémom na zachytávanie TZL.

2.4.2.3. Čistenie plynu od tuhých častíc

Plyn opúšťajúci reaktor môže obsahovať významné množstvo tuhých častíc, ktoré sa musia zachytiť a späť recyklovať do procesu. Na zachytenie tuhých častíc rôznych veľkostí sú potrebné rôzne zariadenia ako cyklóny, keramické filtre, prípadne adsorpčné zariadenia. Zvyčajne sú tieto filtre zdvojené a pracujú v cyklickom režime (kým jedna vetva je v prevádzke, druhá vetva sa čistí alebo regeneruje). Proces čistenia filtrov môže byť spojený s únikovými emisiami TZL. Priestor, kde sa filtre čistia, musí byť odventilovaný a vzduch odvedený na ďalšiu filtráciu.

2.4.2.4. Chladienie plynu a kondenzácia vody a dechtov

Po ochladiení plynu v systéme výmenníkov tepla prítomná voda a dechty skondenzujú a kondenzát sa odseparuje od plynu v separátore fáz. Veľkosť organického podielu kondenzátu závisí od typu procesu a suroviny. Pri pyrolýze (bez prítomnosti kyslíka) môže byť v kondenzáte väčší podiel organických látok. Vodná fáza takisto môže obsahovať rozpustné organické látky. Prevádzkovateľ musí mať vypracovaný účinný systém na recykláciu, resp. ďalšie využitie organickej a vodnej fázy kondenzátu. Ak organická fáza nebude mať využitie ako produkt, dá sa recyklovať späť do reaktora. Časť vodnej fázy sa takisto po úprave môže použiť na výrobu vodnej pary a recyklovať späť do reaktora.

2.4.2.5. Čistenie plynu od HCl, H₂S a NH₃

Na čistenie plynu od zlúčenín chlóru, síry a dusíka sa môžu použiť suché metódy pri vyšších teplotách alebo mokré absorpčné metódy pri nízkych teplotách. Z hľadiska environmentálneho dosahu procesu je veľmi dôležité, aby existoval jasný koncept regenerácie použitých rozpúšťadiel a spôsob následného nakladania so zachytenými nečistotami. V prípade dostatočnej kapacity prevádzky a významného množstva síry sa môže zaradiť Clausova jednotka na výrobu elementárnej síry. V prípade prevádzok s menšou kapacitou môžu výmenu a regeneráciu rozpúšťadla zabezpečiť aj dodávatelia absorpčných rozpúšťadiel.

Ak účelom výroby syntézneho plynu je jeho následné použitie na výrobu metanolu, obsah CO₂ sa takisto musí redukovať na požadovanú úroveň. Štandardne na súčasné zachytávanie CO₂ a H₂S sa používajú vodné roztoky etanolaminov.

3. SPLYŇOVANIE UHLIA

3.1. Opis technológie

Jedným z najstarších spôsobov výroby syntézneho plynu je splyňovanie uhlia. Uhlie môžeme podobne ako zemný plyn premeniť na syntézny plyn s obsahom CO, H₂ a CO₂. Syntézny plyn vyrobený splyňovaním uhlia však obsahuje viac nečistôt, napr. tuhé častice, dechty, zlúčeniny síry, chlór a dusíka a iné kontaminanty. Technológia splyňovania uhlia v závislosti od účelu použitia vyrobeného syntézneho plynu môže mať rôzne rozmery. Od veľkokapacitných integrovaných splyňovacích systémov do kombinovaného paroplynového cyklu (IGCC – integrated gasification combined cycle) po malokapacitnú výrobu syntézneho plynu. Technológia splyňovania uhlia, ale podobne aj biomasy a odpadu (porov. kapitole 2), sa skladá z reakčnej časti a časti čistenia syntézneho plynu. Ak sa termický rozklad uhlia realizuje alotermálne, bez prítomnosti kyslíka, hovoríme o pyrolýze uhlia. Pri pyrolýze je celkový výťažok syntézneho plynu nižší, prevažná časť suroviny sa získava vo forme koksu a dechtu. Pyrolýzou vyrobený plyn však obsahuje menej oxidov uhlíka a má vyššiu výhrevnosť. Pyrolýza uhlia je v podstate totožná s technológiou výroby koksu opísanou v kapitole 1 a syntézny plyn vyrobený pyrolýzou uhlia je vlastne koksárenský plyn.

Splyňovanie uhlia za účelom výroby syntézneho plynu sa však najčastejšie realizuje autotermálne. Potrebná energia na splyňovanie sa získava parciálnou oxidáciou uhlia. Hlavné reakcie prebiehajúce pri splyňovaní uhlia sú:



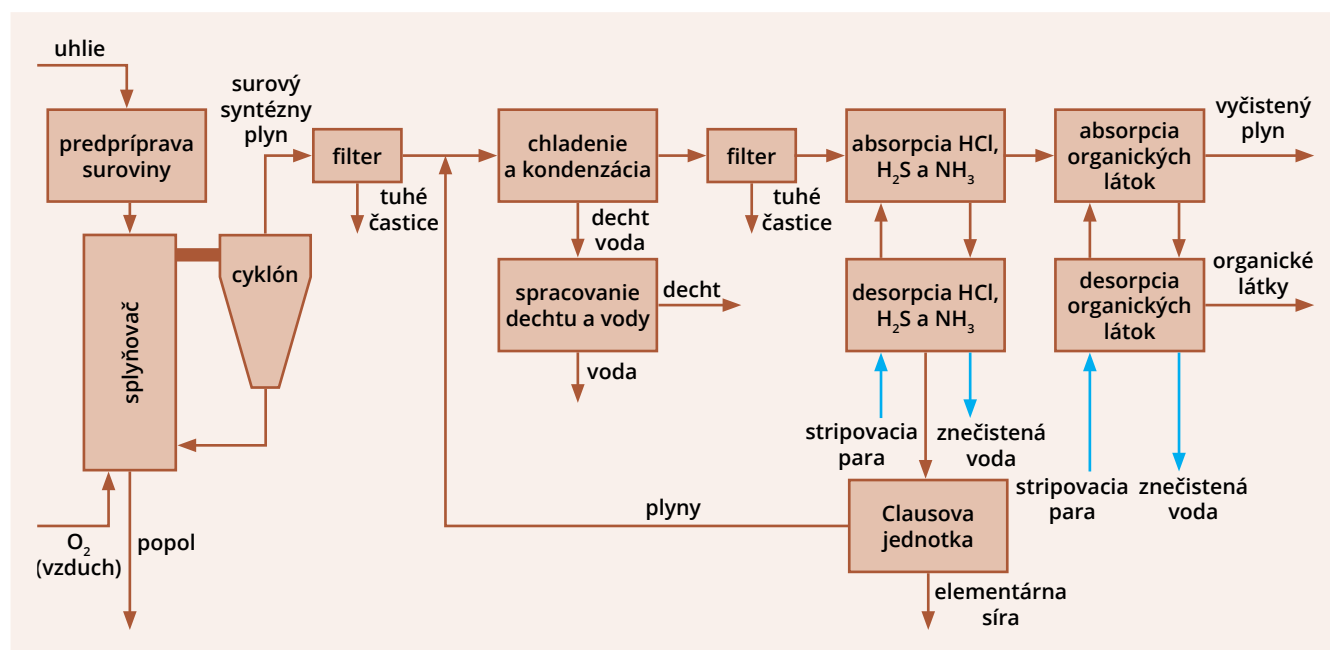
Zloženie finálneho plynu veľmi závisí od typu uhlia, použitej technológie a použitých splyňovacích médií (vzduch, čistý kyslík, vodná para alebo ich kombinácia). Zloženie syntézneho plynu zo splyňovania rôznych typov uhlia použitím rôznych technológií je v pomerne širokom rozsahu (tabuľka 3.1.)

Tabuľka 3.1: Rozsahy zloženia surového plynu zo splyňovania uhlia

Zložka	mol.%	Zložka	mol.%	Zložka	mol.%
Ar	0,01 – 0,97	COS	0,01 – 0,07	N ₂	0,52 – 65,4
CH ₄	0,1 – 6,1	H ₂	6,7 – 33,49	NH ₃	0,14 – 0,33
CO	7,5 – 57,16	H ₂ O	0,24 – 27,5	Uhlíkovodíky	0,56 – 0,66
CO ₂	2,11 – 16,04	H ₂ S	0,61 – 1,18		

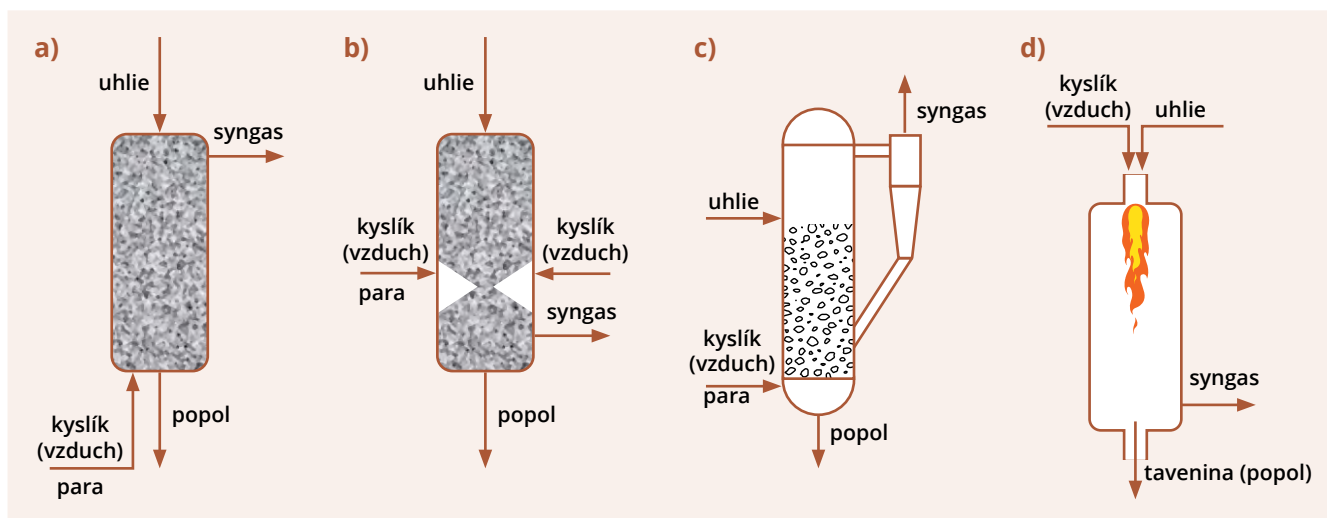
Splyňovanie uhlia sa môže realizovať aj za účelom výroby vodíka. Separácia vodíka z plynu vyrobeného z uhlia je náročnejšia ako v prípade zemného plynu. V tomto prípade sa okrem hlavných zložiek plynu musia odseparovať aj kontaminanty ako tuhé častice, dechty, komponenty S, Cl a iné látky, pretože aj malý obsah týchto látok môže znamenať výrazné obmedzenie pre ďalšiu aplikáciu vyrobeného vodíka.

Obrázok 3.1 vyjadruje zjednodušenú schému splyňovania uhlia. Ako oxidačné médium sa môže použiť vzduch alebo čistý kyslík, prípadne v kombinácii s vodnou parou. Ak sa použije vzduch, plyn bude obsahovať aj N_2 , ktorý sa na účely výroby vodíka, metanolu alebo Fischer-Tropschovej syntézy musí odseparovať. V prípade použitia čistého kyslíka sa zase vyžaduje jednotka na separáciu kyslíka zo vzduchu.



Obrázok 3.1: Schéma technológie splyňovania uhlia

Na splyňovanie uhlia sa najčastejšie používajú tri druhy reaktorov. Reaktory s pohybujúcou sa vrstvou (nazývajú sa aj nepresne reaktory s fixnou vrstvou) v dvoch variantoch zapojenia, suprúd a protiprúd, reaktory s fluidnou vrstvou a reaktory s vnášaným prúdom. Obrázok 3.2 znázorňuje jednotlivé typy reaktorov používaných pri splyňovaní uhlia. Reaktory s pohybujúcou sa vrstvou v protiprúdnom zapojení (obrázok 3.2a) sú jednoduché, je pri nich však vysoký obsah dechtu v plyne a zlé podmienky prestupu tepla a látky. Pri suprúdnom zapojení (obrázok 3.2b) sa obsah dechtov v plyne výrazne redukuje, zostávajú však problémy s úplnou konverziou suroviny. Pri fluidných reaktoroch (obrázok 3.2c) sú zabezpečené dobré podmienky prestupu tepla a hmoty, surovina však musí byť vhodne predpripravená, zároveň riadenie reaktora je náročnejšie. Reaktory s vnášaným prúdom pracujú pri vysokých teplotách a výsledný plyn má tak veľmi nízky obsah dechtu. Surovina sa vnáša v prúde oxidačného média do reaktora, preto musí byť pred vstupom do reaktora rozomletá na jemný prášok.



Obrázok 3.2: Typy reaktorov na splyňovanie uhlia: **a)** reaktor s pohybujúcou sa vrstvou suprúd, **b)** reaktor s pohybujúcou sa vrstvou protiprúd, **c)** reaktor s fluidnou vrstvou, **d)** reaktor s vnášaným prúdom

Osobitným spôsobom splyňovania uhlia je tzv. podzemné splyňovanie uhlia. Pri podzemnom splyňovaní sa splyňovacie médiá (kyslík, vzduch, vodná para) injektujú do podzemných banských šácht s uhlím a ťaží sa syntézny plyn. Tento spôsob splyňovania však presahuje rozsah tohto dokumentu, preto sa mu v tomto texte ďalej nebudeme venovať.

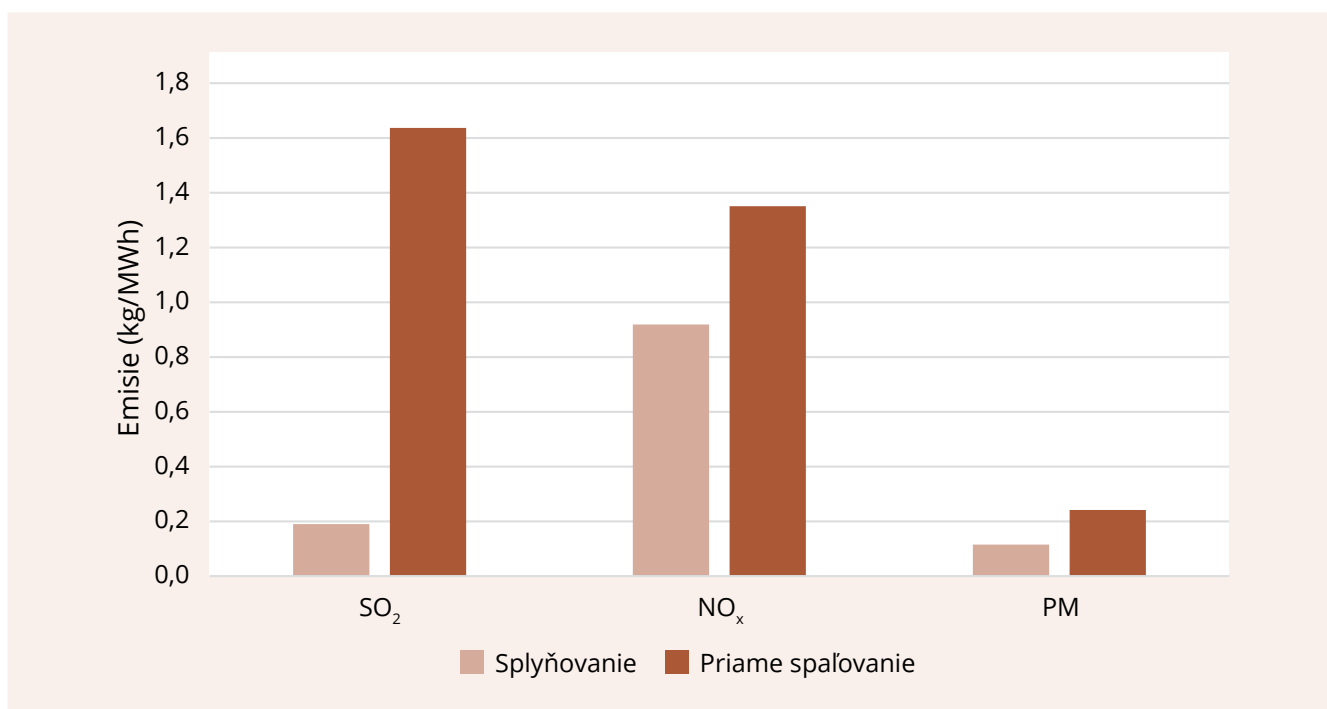
3.2. Emisie pri splyňovaní uhlia

Pri splyňovaní uhlia podobne ako pri iných procesoch termického spracovania uhlia vznikajú emisie do ovzdušia, vody a pôdy. Vo všeobecnosti sa však dajú emisie lepšie kontrolovať a ich množstvo sa dá znížiť v porovnaní napr. s priamym spaľovaním uhlia.

3.2.1. Emisie do ovzdušia

Podobne ako pri výrobe koksu, aj v prípade splyňovania môžeme emisie do ovzdušia rozdeliť na 1. priame (komínové) emisie, 2. difúzne emisie a 3. fugitívne emisie (porov. kapitulu 1.2.1). V prípade autotermálneho splyňovania uhlia však riadené emisie zo samotného procesu splyňovania sú výrazne nižšie ako pri výrobe koksu, kde ohrev reaktora sa realizuje nepriamo.

Často je však splyňovanie uhlia integrované do kombinovaného paroplynového cyklu s parnou a plynovou turbínou (IGCC – integrated gasification combined cycle). V tomto prípade sa vyrobený plyn spaľuje v plynovej turbíne. Výhodou tejto metódy sú práve nižšie emisie v porovnaní so štandardným spaľovaním uhlia a použitia iba parnej turbíny. Na obrázku 3.3 sa porovnávajú stredné hodnoty emisie na 1 MWh elektrickej energie z IGCC prevádzok a prevádzok s priamym spaľovaním uhlia v USA. Na základe týchto informácií v porovnaní so spaľovaním sú emisie SO_2 pri splyňovaní 8,6-násobne nižšie, emisie NO_x 1,5-násobne a emisie PM 2,1-krát.



Obrázok 3.3: Porovnanie emisie kombinovaného cyklu s integrovaným splyňovaním IGCC a priamym spaľovaním uhlia

Bližšia analýza emisií z výroby elektrickej energie a tepla priamym spaľovaním uhlia či integrovaným splyňovacej jednotky presahuje rámec tohto dokumentu, preto sa ďalej budeme sústreďovať na emisie zo samotného procesu splyňovania.

3.2.1.1. Emisie z procesov predúpravy uhlia

Z procesov manipulácie s uhlím a jeho predúpravy ako drvenie, sušenie, miešanie a podobne sa do ovzdušia uvoľňujú najmä prachové častice (uholný prach). Prachové častice vznikajú v priestoroch, kde sa s uhlím manipuluje, a ak sa nezachytia, môžu sa dostať do prostredia. Najmä procesy drvenia uhlia sú sprevádzané vznikom uholného prachu. Pri niektorých typoch splyňovacích reaktorov sa vyžaduje surovina vo forme jemného uholného prachu, ktorého príprava je spojená s veľkým potenciálom vzniku emisie uholného prachu.

3.2.1.2. Emisie z dávkovania uhlia do splyňovacieho reaktora

Pri dávkovaní uhlia do splyňovacieho reaktora môže dochádzať k emisiám prachu a organických látok. Takisto môže dochádzať k emisiám CO, H₂S, SO₂ a NH₃, ak zariadenie v blízkosti vstupu suroviny do reaktora obsahuje netesnosti a otvory, ktoré umožnia úniku plynu z reaktora. Úroveň emisií z procesu dávkovania je veľmi závislá od typu reaktora a spôsobu dávkovania.

3.2.1.3. Emisie zo splyňovacieho reaktora

Pri autotermálnom splyňovaní uhlia reaktor nie je ohrievaný externým zdrojom tepla. Iba pri nábehu reaktora sa zvyknú použiť pomocné palivá. Počas procesu dochádza k čiastočnému horeniu suroviny, pričom sa uvoľňuje energia, ktorá zohreje surovinu na reakčnú teplotu a na pokrytie energie pre endotermické reakcie. Výsledkom oxidačných a redukčných reakcií je samotný syntézny plyn. Teda z autotermálneho splyňovacieho reaktora neodchádzajú priame komínové emisie.

Splyňovací reaktor však môže byť zdrojom únikových emisií – tuhé častice, prchavé organické látky, PAH, CO, CH₄, HCl, H₂S a iné. Zariadenia môžu vyžadovať časté čistenie od koksu a dechtov, tento proces môže byť sprevádzaný difúznymi emisiami.

Zo splyňovacieho reaktora okrem syntézneho plynu odchádza aj tuhá fáza ako popol alebo popol s určitým obsahom nezreagovaného uhlia, niekedy popol + škvara. Tuhá fáza z procesu splyňovania uhlia môže obsahovať aj ťažké kovy v závislosti od ich obsahu v uhlí, PAH a iných látkach. Popol zo splyňovania uhlia má zvyčajne podobnú charakteristiku ako popol zo spaľovania uhlia s tým rozdielom, že môže obsahovať viac nezreagovaného uhlia, a tým aj vyšší obsah PAH. Časť tuhej fázy je unášaná z reaktora vo forme popolčeka, ktorý sa zvyčajne zachytáva cyklónmi a filtrami a recykluje sa späť do reaktora. Pri odvádzaní tuhej fázy z reaktora a ďalšej manipulácii s popolom takisto môže dochádzať k únikovým emisiám.

3.2.1.4. Emisie z procesov chladenia plynu a kondenzácie dechtov a vody

Surový plyn odchádzajúci zo splyňovacieho reaktora sa ochladí v systéme výmenníkov tepla, pričom skondenzujú dechty a voda. Chladiaci systém je uzavretý a nie sú z neho priame či fugitívne emisie. Systém sa však často zanáša koksom a dechtami a vyžaduje čistenie. Proces čistenia môže byť sprevádzaný difúznymi emisiami najmä organických látok vrátane PAH. Odvádzaný kondenzát sa skladá z organickej frakcie a z vodnej frakcie. Organická i vodná fáza obsahujú škodlivé látky. Dechty získané z kondenzátu obsahujú významné podiely PAH a iných toxických a karcinogénnych látok. Preto musí existovať jasný koncept ich ďalšieho použitia, zvyčajne sa recyklujú späť do reaktora. Vodná frakcia obsahuje okrem iných nečistôt aj fenoly, preto sa pred vypustením do čistiarne musí vyčistiť.

3.2.1.5. Emisie z procesov čistenia plynu

Surový plyn zo splyňovacieho reaktora sa čistí vo viacerých stupňoch. Za reaktorom je zvyčajne nainštalovaný cyklón na zachytávanie tuhých častíc, ktoré by sa mali späť recyklovať do reaktora. Plyn sa ďalej čistí od tuhých častíc pomocou keramických filtrov. Tieto filtre sa musia periodicky čistiť. Čistenie filtrov môže byť sprevádzané únikovými a difúznymi emisiami prachu a PAH. V nasledujúcich krokoch sa plyn čistí od dechtov, zlúčenín chlóru, síry, dusíka a v závislosti od účelu použitia aj od CO₂ a N₂.

Tieto procesy prebiehajú v uzavretých systémoch, z ktorých sa však môžu očakávať fugitívne emisie a pri odstávkach a čistení zariadení aj difúzne emisie. Aj pri týchto procesoch je dôležité, aby existovala jasná koncepcia nakladania so separovanými nečistotami. V prípade splyňovania uhlia v prevádzkach s väčšou kapacitou je nevyhnutná existencia jednotky na spracovanie zachytených kyslých plynov ako napríklad Clausova jednotka. Z Clausovej jednotky sú takisto emisie riadené aj neriadené. Ohrev pece Clausovej jednotky produkuje komínové emisie v závislosti od typu použitého paliva. Detailná analýza emisie Clausovej jednotky však presahuje rozsah tohto dokumentu.

3.2.2. Odpadové vody pri splyňovaní uhlia

Surový plyn obsahuje vodu, ktorá pochádza jednak z vlhkosti uhlia a jednak z chemických reakcií prebiehajúcich pri splyňovaní. Významný podiel vody v plyne môže pochádzať aj z nezreagovanej vodnej pary, ak sa ako splyňovacie médium použije aj vodná para. Táto voda po ochladení plynu skondenzuje spolu s dechtom, následne sa separuje od dechtu. Táto voda obsahuje rôzne nečistoty organického a anorganického pôvodu. Pri niektorých technológiách sa časť tejto vody recykluje do reaktora vo forme pary. Ďalšia znečistená voda vzniká v striperi organických látok (dechtu), ktorá však obsahuje rôzne organické látky vrátane fenolu. Odpadová voda z procesu splyňovania vody sa vo všeobecnosti nemôže priamo vypustiť do biologickej čističky odpadových vôd, je nutné túto vodu vyčistiť od organických nečistôt ešte pred vypustením do čističky odpadových vôd. Ak sa pri

zachytávaní tuhých častíc použijú vodné sprchy, potom táto voda tvorí ďalšiu odpadovú vodu, ktorú treba vyčistiť.

Tabuľka 3.2: Koncentrácie znečisťujúcich látok v odpadových vodách z prevádzky ELCOGAS IGCC plant, Puertollano, Španielsko

Zložka	Koncentrácia [mg/l]
S ²⁻	0,12
F ⁻	9,90
CN ⁻	0,15
As	0,02
Se	0,04
NH ₄ ⁺	39,00
TSS (Total suspended solids)	44,00
COD (Chemical oxygen demand)	63,00
SO ₄ ²⁻	360,00
Cd	0,01
Hg	0,01
Pb	0,05
Cr	0,01
Cu	0,01
Ni	0,17
Zn	0,27

Pri splyňovaní uhlia sa voda používa aj v uzavretých chladiacich okruhoch, pričom pri chladení vody v chladiacich vežiach dochádza k určitým stratám vody, ktoré sa musia doplniť. V niektorých prevádzkach na chladenie plynu sa používa priame chladenie (miešaním vody s horúcim plynom, pričom táto voda sa odparí do plynu). Táto voda môže po kondenzácii tvoriť ďalšiu odpadovú vodu.

Keďže splyňovanie uhlia je zväčša súčasťou ďalších procesov použitia vyrobeného syntézneho plynu, oddeliť odpadové vody zo splyňovania uhlia od vôd z ostatných procesov je obťažné. Reportované dáta zahŕňajú vody nielen zo splyňovania, ale aj z ostatných procesov. V tabuľke 3.2 sú vyjadrené koncentrácie znečisťujúcich látok v odpadových vodách z prevádzky ELCOGAS IGCC plant, Puertollano, Španielsko.

3.2.3. Možnosti kontaminácie pôdy pri splyňovaní uhlia

Okrem uskladnenia suroviny a prípadne aj tuhého zvyšku ostatné procesy pri splyňovaní uhlia sa realizujú v uzavretých systémoch a pri dodržaní všetkých štandardných postupov by nemalo dochádzať ku kontaminácii pôdy. Možnosti kontaminácie pôdy existujú v prípadoch, ak sa surovina alebo tuhý zvyšok uskladnia v nevyhovujúcich neizolovaných priestoroch. Okrem toho rozliatie alebo únik dechtu alebo kontaminovanej vody môže spôsobiť znečistenie pôdy.

3.3. Možnosti minimalizácie environmentálnych dopadov splyňovania uhlia

Splyňovanie uhlia je zvyčajne integrované s inými procesmi ako kogenerácia elektrickej energie a tepla alebo výroba metanolu či vodíka. Úroveň emisie a takisto možnosti ich obmedzenia závisia aj od toho, súčasťou akej výroby je splyňovanie uhlia. Zavedením určitých opatrení pri procese splyňovania možno minimalizovať negatívny environmentálny dopad nielen pri samotnom splyňovaní, ale aj pri ostatných nasledujúcich procesoch.

3.3.1. Predúprava uhlia

Priestory, kde sa uhlie uskladňuje a kde sa s ním manipuluje, sa musia zabezpečiť izoláciou zabraňujúcou kontaminácii pôdy a vody a takisto zabraňujúcou emisiám uhoľného prachu do ovzdušia. Zariadenia na drvenie uhlia by sa mali čo najlepšie utesniť a vzniknutý prach zachytávať. Vzduch z priestorov manipulácie s uhlím a drvenia uhlia by sa mal odsávať do odlučovačov TZL, môžu sa použiť mokré alebo suché filtre. Pri transporte uhlia by sa mali použiť uzavreté vozy. Pri uskladnení sa môžu použiť plastické emulzie na zníženie prašnosti.

3.3.2. Dávkovania uhlia do splyňovacieho reaktora

Dávkovanie uhlia do splyňovacieho reaktora musí byť bezdymové. Uhlie sa musí dávkovať do reaktora cez plynotesný systém zabraňujúci úniku plynu z reaktora. Zároveň celý dávkovací systém musí byť uzavretý, aby nedošlo k úniku uhoľného prachu do okolia.

3.3.3. Splyňovací reaktor

Zo splyňovacieho reaktora, pracujúceho v autotermálnom režime, síce neexistujú priame komínové emisie, ale typ reaktora a podmienky v reaktore môžu výrazne ovplyvniť kvalitu vyprodukovaného plynu a tuhého zvyšku, a tým aj emisie z nasledujúcich procesov. Vo všeobecnosti reaktory s fixnou (presnejšie pohybujúcou sa) vrstvou produkujú plyn s vyšším obsahom dechtu, najmä tie zapojené protiprúdovo. Podmienky prestupu tepla a látky v týchto reaktoroch nie sú dobré, a preto je zdržná doba materiálu v reaktore dlhá. Popol často obsahuje nezreagované uhlie s obsahom organických látok vrátane PAH. Reaktory s fixnou vrstvou sú však vhodné pre výroby s menšou kapacitou. Vhodné podmienky v týchto reaktoroch sa dajú dosiahnuť vhodným spôsobom dávkovania oxidačného činidla a použitím primárnej katalýzy (pridanie katalyzátora priamo do reaktora) alebo sekundárnej katalýzy. Ako katalyzátor sa môžu použiť rôzne prírodné zeolity, dolomit alebo aj komerčné katalyzátory.

Reaktory s fluidnou vrstvou vyžadujú dobrú predprípravu suroviny a dobrú reguláciu systému. Pre tieto reaktory je typický únik tuhých častíc s plynom. Vhodné reaktory s fluidnou vrstvou sú tie s recirkuláciou, keďže sú tieto reaktory vybavené cyklónom, ktorý zachytáva tuhé častice a vracia ich späť do reaktora.

Reaktory s vnášaným prúdom vyžadujú uhlie vo forme prášku, ktorého predpríprava môže byť spojená s emisiami prachu. Samotný reaktor však pracuje pri vysokých teplotách a produkuje plyn s veľmi nízkym obsahom dechtov. Popol je často vo forme škvary a je dostatočne mineralizovaný a stabilizovaný.

Typ a množstvo oxidačného činidla sa musí optimalizovať. Ak sa na parciálnu oxidáciu uhlia používa vzduch, vyprodukovaný plyn môže obsahovať veľa dusíka a nízku výhrevnosť. Ak sa používa čistý kyslík, výhrevnosť plynu bude vyššia, bude však potrebná výroba kyslíka. Používanie vodnej pary v kombinácii s kyslíkom môže zvýšiť obsah vodíka v plyne. Teplota v reaktore takisto môže výrazne ovplyvniť kvalitu plynu. Vo všeobecnosti, čím vyššia teplota, tým dostaneme plyn s nižším obsahom dechtu. Vyššia teplota sa však dosiahne na úkor spaľovania vyššieho podielu uhlia, čím

sa zníži účinnosť procesu. Preto teplota v reaktore a ekvivalentný pomer kyslíka (pomer množstva použitého kyslíka k teoretickému potrebnému množstvu kyslíka) sa musia optimalizovať.

Fugitívne a difúzne emisie zo splyňovacieho reaktora sa môžu minimalizovať tým, že bude existovať systém na monitorovanie plynosťnosti všetkých spojov (prírubby a ventily) v reaktore a plán pravidelnej údržby a čistenia reaktora. Pri čistení reaktora sa musí dbať na difúzne emisie do okolia, všetky zvyšky z čistenia sa musia vrátiť do procesu alebo vhodným spôsobom zneškodniť. Vytlačenie popola z reaktora sa musí realizovať cez plynosťný systém do uzavretého priestoru, aby nedošlo k úniku prachu do okolia. V popole by sa mal monitorovať obsah ťažkých kovov a PAH, v závislosti od ich obsahu sa popol môže recyklovať do stavebných materiálov alebo uskladniť na skládke odpadu.

3.3.4. Kondenzácie dechtov a vody

V procese splyňovania uhlia okrem tuhého zvyšku z reaktora existuje ešte jeden vedľajší prúd, a to kondenzát, ktorý vzniká po schladení plynu. Tento kondenzát obsahuje hlavne vodu, ale aj rozpustné organické látky, tuhé častice a nerozpustné dechty. Voda pochádza z vlhkosti suroviny, z chemických reakcií a z nezreagovanej vodnej pary, ak bola použitá pri splyňovaní. Kondenzát sa nesmie vypúšťať bez čistenia do čistiarne odpadových vôd. Dechty a tuhé častice sa môžu mechanicky separovať a vrátiť do procesu. Zvyšky dechtov a tuhých častíc sa môžu zachytiť na tuhých sorbentoch, ktoré sa následne môžu termicky regenerovať. Vyčistená voda sa môže znovu použiť v procese alebo odvádzať do čistiarne odpadových vôd.

Kondenzácia dechtov má za následok časté zanášanie rúrok systémov výmenníkov tepla, ktoré vyžaduje časté odstávky a čistenia. Proces čistenia systémov výmenníkov tepla môže byť zdrojom difúzných emisií. Čistenie systému by sa malo realizovať tak, aby nedošlo k úniku, rozliatiu a rozprášeniu kondenzátu a tuhých častíc. Zvyšky získané z procesu čistenia sú toxické a karcinogénne a musia sa vrátiť do procesu alebo bezpečným spôsobom zlikvidovať.

3.3.5. Čistenie plynu

Čistenie plynu od tuhých častíc sa realizuje zväčša vo viacerých stupňoch pomocou cyklónov a keramických filtrov. Proces čistenia filtrov môže byť spojený s difúznymi emisiami prachu. Priestor, kde sa filtre čistia, musí byť odventilovaný a vzduch odvedený na ďalšiu filtráciu. Tuhé častice zachytené na filtroch sa musia recyklovať do procesu alebo iným bezpečným spôsobom zlikvidovať.

Pred použitím plynu do plynového motora, turbíny alebo na výrobu iných chemikálií sa plyn musí vyčistiť od zvyškov dechtu, zlúčenín chlóru, síry a dusíka. Požadovaná úroveň čistenia plynu závisí od typu technológie, v ktorej sa plyn používa. Napríklad pri použití plynu v spaľovacom motore na výrobu elektrickej energie sú štandardné požiadavky na parametre a čistotu plynu uvedené v tabuľke 3.3.

Tabuľka 3.3: Bežné požiadavky na kvalitu syntézneho plynu pri použití v spaľovacom motore na výrobu elektrickej energie

Parameter	Limit
Relatívna vlhkosť	< 60 %
LHV	6,6 – 7 J/Nm ³ , chudobný plyn, 7,0 – 14,0 bohatý plyn
H ₂	príspevok H ₂ na LHV musí byť menší ako 40 %
F, Cl, Br, I	< 3,5 Cl – equivalent/MJ
S	H ₂ S equivalent < 70 mg/MJ

Parameter	Limit
NH ₃	< 1,5 mg/MJ
Dechty jednojadrové	< 1 500 mg/MJ
Dechty dvojjadrové	< 200 mg/MJ
Dechty trojjadrové	< 3 mg/MJ
Dechty štyri- a viacjadrové	nepovolené

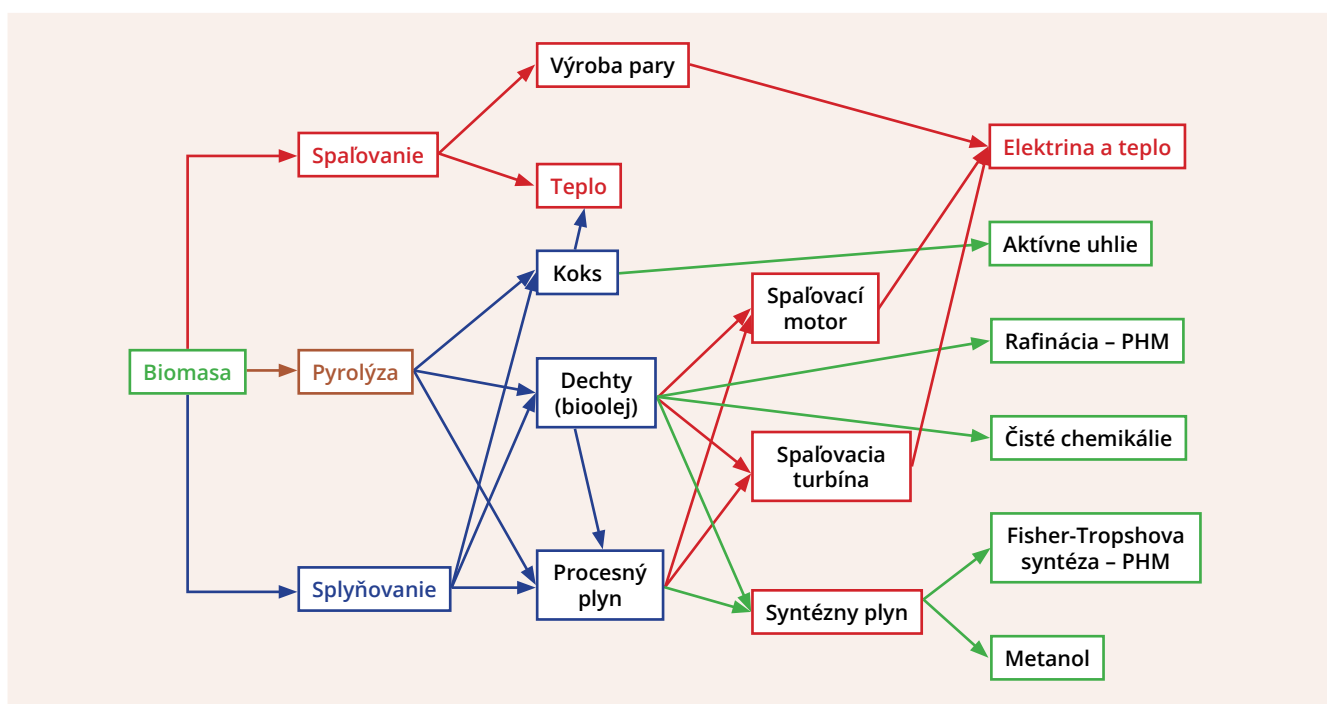
Na redukciu dechtu v plyne sa môžu použiť primárne alebo sekundárne katalytické metódy. Napriek použitiu katalyzátorov na rozklad dechtu sa požadovaná úroveň dechtov v plyne zvyčajne nedosiahne, preto sa musia implementovať mokré absorpčné metódy alebo suché adsorpčné metódy. Pri mokrých metódach sa použité rozpúšťadlo musí regenerovať a znova používať v procese. Takisto pri suchých adsorpčných metódach sa tuhý adsorbent musí regenerovať alebo iným bezpečným spôsobom zlikvidovať.

Takisto na čistenie halogénov, síry a amoniaku sa môžu použiť suché metódy pri vyšších teplotách alebo mokré absorpčné metódy pri nízkych teplotách. Aj v týchto procesoch použité rozpúšťadlá so zachytenými nečistotami sa musia regenerovať alebo bezpečne zlikvidovať. Plyn získaný z regenerácie rozpúšťadla sa ďalej spracuje v Clausovej jednotke, kde sa vyrába elementárna síra. V prípade prevádzok s menšou kapacitou výmenu a regeneráciu rozpúšťadla môžu zabezpečiť aj dodávatelia absorpčných rozpúšťadiel.

4. VÝROBA BIOPALÍV TERMICKÝMI PROCESMI Z BIOMASY

Pod pojmom biopalivo rozumieme tuhé, kvapalné a plynné palivo pochádzajúce z materiálov rastlinného alebo živočíšneho pôvodu (biomasa). Niektoré druhy biomasy sú biologicky ľahko rozložiteľné, ako zvyšky živočíšnej výroby, zvyšky potravín, čistiarensky kal, obilniny, kuchynský odpad a podobne. Na premenu tohto typu biomasy na biopalivá sú vhodné biologické procesy, teda ich rozklad pôsobením mikroorganizmov. Do tejto skupiny radíme napríklad anaeróbnu fermentáciu (výroba bioplynu), hydrolýzu a následnú výrobu bioetanolu, výrobu bionafty a podobne.

Iné typy biomasy sú biologicky ťažko rozložiteľné, ako napríklad drevo, odpad z drevospracujúceho priemyslu, odpad z lesníckej výroby, poľnohospodárske zvyšky (slama, stonky, zvyšky rastlín a pod.). Tieto typy biomasy sa skladajú z prírodných polymérov – celulóza, hemicelulóza a legnín – a nazývajú sa spoločným názvom lignocelulózová biomasa. Na rozklad lignocelulózovej biomasy sa síce môžu aplikovať biologické procesy, ale sú veľmi pomalé a ich celková účinnosť je nízka. Preto na premenu lignocelulózovej biomasy na biopalivá sa výhodne aplikujú procesy termického rozkladu. Termické procesy sú rýchle a poskytujú možnosť účinnej premeny aj biologicky ťažko rozložiteľnej lignocelulózovej biomasy na tuhé, kvapalné a plynné biopalivá. Termické procesy však prebiehajú pri vyšších teplotách a vyžadujú určitý podiel z energetického obsahu biomasy pre samotný proces. Lignocelulózová biomasa sa môže premeniť aj na tuhé biopalivo ako peletky a briкеты jednoduchým mechanickým zhutňovaním. V tomto dokumente sa obmedzíme len na procesy termickej premeny lignocelulózovej biomasy na biopalivá.



Obrázok 4.1: Možné spôsoby termického spracovania lignocelulózovej biomasy

V širšom kontexte medzi procesy termického rozkladu radíme aj spaľovanie s tým rozdielom, že pri spaľovaní sa nevyrába žiadne palivo, ale len tepelná energia. Procesy, pri ktorých sa z lignocelulózovej biomasy vyrábajú palivá, sú pyrolýza a splyňovanie. Na obrázku 4.1 sú znázornené možné hlavné spôsoby termického spracovania biomasy a vznikajúce materiálové a energetické prúdy. V tabuľke 4.1 sa porovnávajú rôzne aspekty procesov pyrolýzy a splyňovania.

Tabuľka 4.1: Porovnanie procesov pyrolýzy, splyňovania a spaľovania

	Spaľovanie	Splyňovanie	Pyrolýza
Cieľ procesu	maximalizovať konverziu paliva do spalín (CO ₂ a H ₂ O) s vysokou teplotou	maximalizovať produkty s vysokou výhrevnosťou (CO, H ₂ a CH ₄)	maximalizovať termálny rozklad suroviny na plyny a kondenzáty
Reakčné prostredie	oxidačné (oxidant vo väčšom množstve, ako je stechiometrické množstvo)	redukčné (oxidant v menšom množstve, ako je stechiometrické množstvo)	inertné
Reakčný plyn	vzduch	vzduch, čistý kyslík, vzduch obohatený o kyslík, vodná para	inertný plyn (dusík, argón)
Tlak	atmosférický	atmosférický a vyšší	mierny pretlak
Teplota	850 až 1 200 °C	550 až 990 °C (vzduch) 1 000 až 1 600 °C (O ₂)	500 až 800 °C
Produkty	CO ₂ , H ₂ O, popol	CO, H ₂ , CH ₄ , CO ₂ , H ₂ O, popol (popol + koks)	CO, H ₂ , CH ₄ uhľovodíky, pyrolýzny koks, (stretávame sa aj s názvami biokoks, biouhlie, biochar, uhoľnatý zvyšok a iné)
Emisie	SO ₂ , NO _x , HCl, PCD/F čistočne	H ₂ S, HCl, COS, NH ₃ , HCN, dechty	H ₂ S, HCl, NH ₃ , HCN, dechty
Popol	využitie kovových materiálov	obdobne ako pri spaľovaní	obsahuje značné množstvo uhlíka
Čistenie plynov	po čistení sa musia spĺňať emisné limity a sú púšťané na komín	syntézny plyn je možné dočistiť pre použitie napr. v spaľ. turbínach	podobne ako pri splyňovaní (závisí od podmienok)

Keďže pri spaľovaní biomasy sa nevyrába žiadne palivo, ale len energia, v tomto dokumente sa ďalej nebudeme zaoberať spaľovaním biomasy.

Pri výrobe biopalív z lignocelulózovej biomasy účinnosť procesu, kvalita produktov a environmentálny vplyv procesu závisia od mnohých faktorov ako charakteristika biomasy, typ použitej technológie a procesné podmienky.

4.1. Charakteristika lignocelulózovej biomasy

Lignocelulózová biomasa je komplexná zmes celulózy, hemicelulózy, lignínu, minoritných organických látok, vody a rôznych anorganických solí. Zastúpenie celulózy, hemicelulózy a lignínu v rôznych typoch biomasy sa pohybuje v rôznych rozsahoch. Pre niektoré typy biomasy boli v literatúre reportované zastúpenia celulózy, hemicelulózy a lignínu, uvedené v tabuľke 4.2.

Tabuľka 4.2: Zastúpenie celulózy, hemicelulózy a lignínu v niektorých typoch biomasy

Typ biomasy	Celulóza [hmot. %]	Hemicelulóza [hmot. %]	Lignín [hmot. %]
Jedľové drevo	10,50	48,60	25,30
Bukové drevo	51,30	28,00	19,60
Kukuričné listy a stonky	36,89	29,33	13,93

Typ biomasy	Celulóza [hmot. %]	Hemicelulóza [hmot. %]	Lignín [hmot. %]
Eukalyptové drevo	35,50	12,50	39,20
Kukuričný klas	45	35	15
Pšeničná slama	30	50	15
Tráva	24 – 40	35 – 50	10 – 30

Tabuľka 4.3: Približná vlhkosť a elementárne zloženie niektorých typov biomasy

Biomasa	Vlhkosť [hmot. %]	Popol [suchý základ hmot. %]	Elementárna analýza (hmot. % suchý základ)						Výhrevnosť [MJ/kg suchý základ]
			C	H	N	Cl	S	O	
Pšeničná slama	1,91	4,90	42,80	5,44	0,60	0,45	0,07	45,74	16,80
Jačmenná slama	1,94	6,90	49,70	6,90	1,00	-	0,11	35,39	16,96
Kukuričné stonky a listy	6,05	2,08	50,88	5,26	0,74	0,43	0,19	40,42	16,97
Slnečnica	14,60	7,31	45,38	5,66	0,26	0,86	0,22	40,31	14,68
Drevná štiepka	7,04	0,96	52,70	5,34	0,50	0,02	0,02	40,46	18,84

Zloženie biomasy má významný vplyv na množstvo a kvalitu vyrobených biopalív. Obsah vlhkosti môže výrazne ovplyvniť spotrebu energie pri procesoch termického rozkladu biomasy. Obsah uhlíka v rôznych typoch biomasy sa pohybuje okolo 50 hmot. %, obsah vodíka 5 – 6 hmot. %, dusíka do jedného percenta a kyslíka okolo 40 hmot. %. Niektoré druhy biomasy obsahujú významné podiely chlóru, prípadne aj síry. Závisí to od typu použitých hnojív a iných prostriedkov na ošetrovanie rastlín. Horná výhrevnosť suchej biomasy sa pohybuje v rozsahu od 14 do 19 MJ/kg. V tabuľke 4.3 sa uvádza aproximatívne zloženie a elementárne zloženie niektorých typov biomasy. Treba si však uvedomovať, že aj pri tom istom druhu biomasy sa obsah jednotlivých prvkov môže pohybovať v rámci určitého rozsahu, pretože na elementárne zloženie rastlín vplyvajú rôzne faktory ako pôda, klimatické podmienky a použité prostriedky na ošetrovanie rastlín.

4.2. Výroba biopalív pyrolýzou biomasy

Pyrolýza je termický rozkladný proces, ktorý prebieha bez prístupu kyslíka alebo iného oxidovadla, pričom dochádza k štiepeniu organických látok a uvoľňovaniu prchavých látok zo suroviny. Pyrolýza pozostáva z veľkého počtu chemických reakcií, pri ktorých vzniká veľké množstvo produktov. Časť uvoľnených prchavých produktov je skondenzovaná a predstavuje kvapalný produkt pyrolýzy známy ako bioolej, pyrolýzny olej alebo aj decht. Neskondenzovaný podiel predstavujú permanentné plyny ako CO, CO₂, H₂, metán a iné plynné uhľovodíky. Plynné produkty sa taktiež nazývajú pyrolýznym plynom alebo aj syntéznym plynom, ako už bolo spomenuté. Tuhý neprchavý zvyšok, ktorý ostáva po pyrolýze, sa nazýva pyrolýzny koks, stretávame sa aj s názvami biokoks, biouhlie, biochar, uhoľnatý zvyšok a iné. Primárne produkty pyrolýzy (uvoľnené prchavé látky) môžu byť ďalej vplyvom vysokej teploty krakované, pričom vznikajú jednoduchšie molekulové reťazce, ale aj zložitejšie molekulové reťazce v podobe polycyklických uhľovodíkov alebo až koksu. Krakovanie prchavých podielov z primárnej pyrolýzy sa označuje ako sekundárna pyrolýza alebo aj krakovanie dechtov. Podiel jednotlivých produktov pyrolýzy závisí okrem typu a zloženia suroviny aj od reakčnej teploty a tlaku v pyrolýznom reaktore, zdržného času plynnej a tuhej fázy v reaktore, od typu

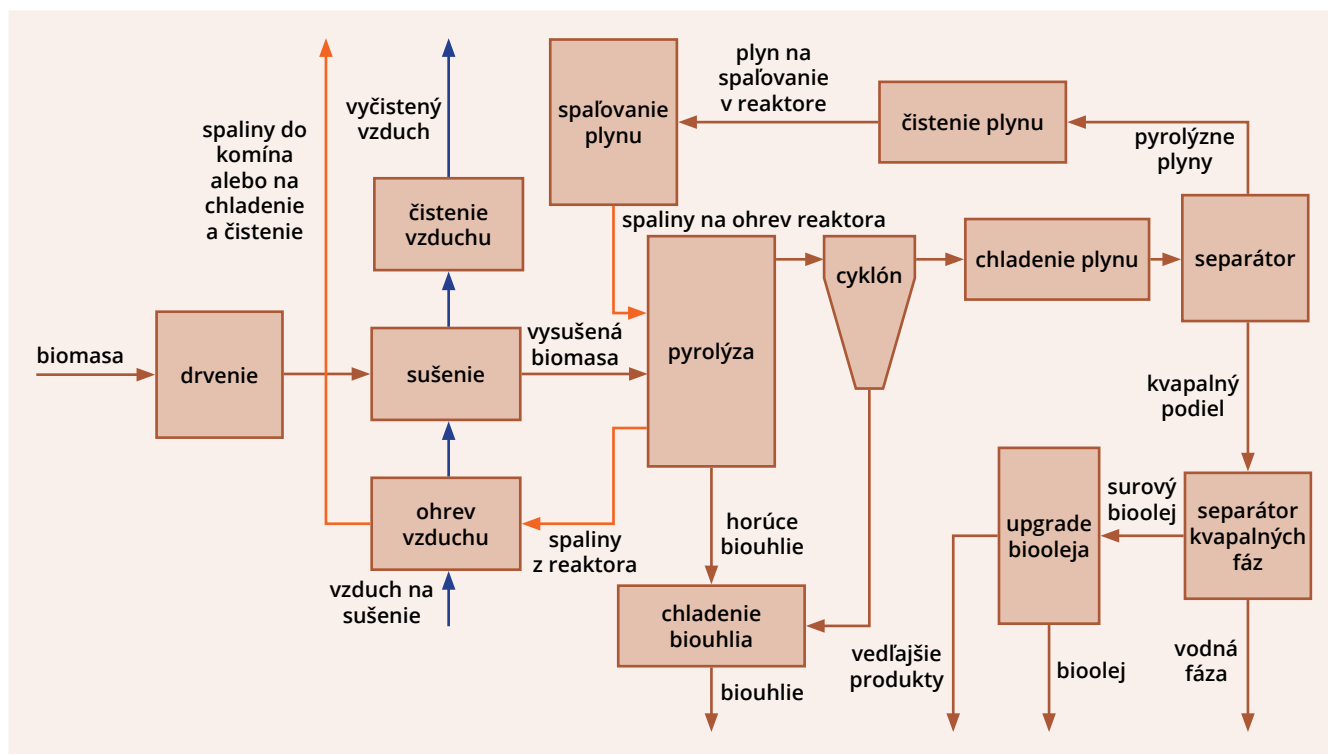
použitého nosného plynu a od prítomnosti katalyzátora. Pri teplote 400 – 500 °C a dlhej zdržnej dobe (minúty) pár v reaktore dochádza k zvýšeniu výťažku koksu. Vysoká teplota v reaktore (800 – 1 000 °C) a dlhý zdržný čas pár v reaktore má za následok navýšenie výťažku pyrolýznych plynov. Stredne vysoká teplota v reaktore (500 – 600 °C) a krátka zdržná doba (sekundy) pár má zase za následok vysoký výťažok kvapaliny. Prítomnosť katalyzátora na báze MgO, CaO alebo Al₂O₃ znižuje výťažok kvapalného podielu v prospech pyrolýzneho plynu. Pyrolýzu možno vo všeobecnosti rozdeliť na pomalú, keď vzniká najmä koks a pyrolýzny plyn, a na rýchlu, keď vzniká najmä pyrolýzny olej. Rýchla pyrolýza sa dosiahne krátkym zdržným časom tuhej aj plynnej fázy v reaktore a použitím suroviny s čo najjemnejším rozmerom častíc, ktorá bola vopred zbavená vlhkosti. V závislosti od typu biomasy a podmienok v reaktore, najmä teplota a zdržná doba, tuhý podiel pyrolýzy biomasy predstavuje 15 – 30 hmot. % suroviny, kvapalný podiel 30 – 60 hmot. % a plyný podiel 10 – 40 hmot. %.

Pyrolýza je endotermický proces, ktorý vyžaduje, aby bolo teplo dodávané surovine z vonkajšieho zdroja. Teplo môže byť dodávané elektrickým ohrevom, horúcimi spalinami alebo pomocou mikrovlnného žiarenia.

Stručná schéma procesu pyrolýzy biomasy je znázornená na obrázku 4.2. Biomasa sa drví a v závislosti od typu zhutňuje peletizáciou (táto operácia je potrebná hlavne pri typoch biomasy s nižšou sypanou hmotnosťou). Následne sa biomasa suší na potrebnú vlhkosť. Vo všeobecnosti obsah vlhkosti biomasy pri vstupe do pyrolýzera je pod 15 hmot. %. V závislosti od typu materiálu a požadovanej vlhkosti sa niekedy proces sušenia môže zaradiť pred proces drvenia. Pri príprave suroviny sa musí dbať na to, aby surovina mala konštantnú charakteristiku, najmä konštantnú výhrevnosť.

Na sušenie biomasy by sa malo použiť odpadové teplo zo samotného procesu. Napríklad odpadové teplo spalín odchádzajúce z reaktora, ak sa ohrev reaktora realizuje pyrolýznym plynom. V prípade ohrevu reaktora elektrickou energiou či mikrovlnným žiarením sa na sušenie biomasy môže použiť teplo, ktoré vzniká chladením samotných plynov odchádzajúcich z pyrolýzneho reaktora. Pyrolýzny reaktor sa najčastejšie ohrieva pyrolýznymi plynmi. Samotný spôsob ohrevu reaktora závisí od typu reaktora. Na pyrolýzu biomasy sa môžu použiť rôzne typy reaktorov. Reaktory s fixnou vrstvou, reaktory s fluidnou vrstvou, rotačné bubnové reaktory a závitkové (skrutkové) reaktory sú najčastejšie používané typy reaktorov.

Z reaktora sa odvádza tuhý podiel (biouhlie – biochar) a prchavý podiel. Horúce biouhlie sa musí odvádzať do uzavretého priestoru a ochladiť pred ďalšou manipuláciou. Prchavý podiel sa pred ochladením a kondenzáciou vyčistí od tuhých častíc v cyklóne, prípadne aj pomocou filtrov. V sérii výmenníkov tepla a separátorov sa plyn chladí, pričom z neho skondenzuje kvapalný podiel, ktorý sa v separátoroch oddelí od plynu. Plyn sa po vyčistení (ak je to potrebné) zvyčajne použije ako palivo na ohrev pyrolýzneho reaktora. Ak sa ohrev reaktora realizuje iným spôsobom, tento plyn sa môže použiť na iný účel, napríklad v kogeneračnej jednotke na výrobu elektrickej energie a tepla. Kvapalný podiel sa skladá z vodnej a organickej fázy. Vodná fáza obsahuje hlavne vodu a organické látky rozpustné vo vode. Organická fáza je surový bioolej, ktorý je často hlavným produktom pyrolýzy biomasy. Surový bioolej je nestabilný a v porovnaní s kvapalnými palivami z fosílnych zdrojov obsahuje oveľa viac kyslíka a má nižšiu výhrevnosť. Preto sa musí ďalej podrobiť operáciám na zlepšenie jeho vlastností. Častými operáciami sú: frakcionácia pomocou destilácie, hydrodeoxygenácia, katalytické krakovanie a iné.



Obrázok 4.2: Schéma procesu pyrolýzy biomasy

4.3. Emisie pri pyrolýze biomasy

Emisie z procesu pyrolýzy biomasy závisia od typu biomasy (kvality suroviny), od typu reaktora, spôsobu ohrevu reaktora a spôsobu nakladania s vedľajšími prúdmi. Vo všeobecnosti je biomasa z hľadiska emisie oxidu uhličitého považovaná za uhlíkovo neutrálny zdroj. Ak sa na ohrev pyrolytického reaktora použije plyn získaný v samotnom procese, časť energetického obsahu biomasy sa spotrebuje na rozklad biomasy a pokrytie endotermických rozkladných reakcií. V tomto prípade existujú riadené komínové emisie z pyrolytického reaktora. Treba si uvedomiť, že hlavné environmentálne problémy pri procesoch termického rozkladu (pyrolýza a splyňovanie) biomasy, uhlia či odpadu nie sú riadené emisie zo samotného procesu, ale prúdy zvyškových materiálov a znečistenej vody, ktoré, ak sa vhodným spôsobom neintegrujú do procesu, môžu spôsobiť znečistenie vody alebo pôdy alebo skončiť ako odpad.

Proces prípravy suroviny drvením a sušením môže byť sprevádzaný difúznymi emisiami prachu a niekedy aj zápachu do okolia. Pri hodnotení celkového environmentálneho vplyvu procesov spracovania biomasy treba brať do úvahy aj skutočnosť, že rôzne druhy biomasy majú pomerne nízku sytnú hmotnosť a ich zber a transport do prevádzky tiež môže mať významnú environmentálnu stopu.

Najčastejším spôsobom ohrevu reaktora je ohrev pomocou procesného plynu získaného zo samotnej biomasy. Potreba čistenia tohto plynu pred použitím ako paliva na ohrev reaktora závisí od zloženia biomasy, najmä od obsahu halogénov a síry v biomase. Vo všeobecnosti drevná biomasa neobsahuje významné podiely chlóru a síry, preto sa pyrolýzny plyn môže priamo použiť ako ohrevné médium v reaktore. V prípade poľnohospodárskych zvyškov, ako napríklad pšeničná slama, obsah halogénov v biomase, a tým aj v plyne môže byť významný, preto sa plyn pred spaľovaním musí vyčistiť od kontaminantov. Z ohrevu pyrolytického reaktora vznikajú emisie aj NO_x , CO , SO_2 a ich množstvo okrem zloženia pyrolytického plynu závisí aj od teploty a iných podmienok v reaktore.

Pri vyprázdňovaní reaktora od biouhlíka a ďalšej manipulácii s biouhlíkom môže dochádzať k difúznym emisiám tuhých častíc a PAH. Časti tuhých častíc sú unesené plynom z reaktora a zachytávajú sa v cyklóne a na filtroch. Pri čistení filtrov, cyklónu a iných častí zariadení takisto môže dochádzať k difúznym emisiám tuhých častíc a organických látok vrátane PAH.

Chladiaci systém plynu a kondenzácia kvapalného podielu je kritickým miestom pri pyrolýze biomasy. Prchavé látky opúšťajúce reaktor majú široký rozsah teplôt varu a kondenzujú pri rôznych teplotách. Dechty kondenzujúce pri vysokých teplotách spolu s tuhými časticami koksu vytvárajú usadeniny v systéme, ktoré spôsobujú jeho zapchatie a vyradenie z činnosti. Chladiaci systém často vyžaduje čistenie od dechtu a koksu zachyteného na stenách. Proces čistenia a ďalšej manipulácie so zvyškami môže byť zdrojom difúznym emisií a znečistenia okolia.

Pri pyrolýze biomasy je dôležitým faktorom z environmentálneho hľadiska spôsob ďalšej manipulácie so vzniknutou vodou, ktorá sa v separátore fáz oddelí od biooleja. Táto voda môže obsahovať rôzne fenolické a iné rozpustné organické látky a ak sa od týchto organických látok nevyčistí, môže sa stať zdrojom kontaminácie vôd.

Niektoré typy biomasy obsahujú významné podiely halogénov, vyjadrených ako chlór, ďalej síry a dusíka. V prípade pyrolýzy týchto typov biomasy možno v pyrolytickom plyne očakávať HCl, H₂S a NH₃, ktorých obsah sa musí redukovať tak, aby v prípade jeho použitia v reaktore ako palivo neboli prekročené limity SO₂, dioxínov a furánov (PCDD/F).

V prípade, ak sa plyný produkt pyrolýzy použije len na výrobu tepla, určitý obsah dechtov je akceptovateľný, ale v prípade použitia plynu na výrobu elektrickej energie v spalovacom motore alebo turbíne alebo na výrobu chemikálií sa musí plyn dokonale vyčistiť od dechtov. Pri čistení plynu od dechtov môžu vznikať ďalšie kontaminované rozpúšťadlá, ktoré treba regenerovať a zvyškové prúdy vrátiť do procesu.

4.3.1. Možnosti minimalizácie emisie a zvýšenia účinnosti

Obsah škodlivých látok v produktoch pyrolýzy biomasy, a tým aj potreba ich následnej separácie veľmi závisí od typu a zloženia biomasy. Odporúča sa, aby vlhkosť suroviny pri vstupe do reaktora neprekročila 10 – 15 hmot. %. Niektoré druhy biomasy obsahujú vyššiu vlhkosť, ktorú treba upraviť sušením. Na sušenie sa môže použiť odpadové teplo zo samotného procesu, čím sa zvýši celková energetická účinnosť procesu. Biomasa s výhrevnosťou pod 15 MJ/kg by sa mala podrobiť procesom úpravy tak, aby sa jej výhrevnosť zvýšila. Akceptovateľná kvalita suroviny môže byť rôzna pre rôzne typy prevádzok, preto každá prevádzka musí mať definovanú charakteristiku suroviny.

Niektoré druhy biomasy, najmä poľnohospodárske zvyšky, môžu obsahovať pomerne vysoký podiel halogénov a síry. Obsah týchto látok v surovine sa musí monitorovať a regulovať tak, aby zodpovedal normám pre tuhé palivá. Chlór je prekursorom vzniku polychlórovaných di-benzo-dioxínov/furánov (PCDD/F), čo sú vysoko toxické a karcinogénne látky. Ak surovinu tvorí biomasa s vyšším obsahom chlóru, vzniknutý plyn sa musí pred použitím ako palivo na ohrev reaktora vyčistiť od chlóru, v opačnom prípade existuje možnosť vzniku PCDD/F látok a prekročenie ich limitu v spalinách opúšťajúcich reaktor.

Surovina môže obsahovať biologicky rýchlo rozložiteľné zložky, ktoré sa počas uskladnenia môžu rozložiť a spôsobiť emisie zápachajúcich látok. Takisto pri uskladnení biomasy s vyššou vlhkosťou môže dochádzať k anaeróbnemu rozkladu biomasy a emisiám metánu. Tieto typy biomasy by sa mali uskladniť vo vnútorných priestoroch s ventilačným systémom a systémom ďalšieho spracovania odventilovaného vzduchu, napríklad jeho použitie ako oxidačné médium v reaktore.

Vzduch použitý pri sušení sa musí podrobiť čisteniu napríklad pomocou filtrov na báze aktívneho uhlia. Zariadenia na drvenie suroviny by mali byť vybavené vrecovými filtrami. Vzduch z priestorov, kde sa surovina drví, prípadne peletizuje, by mal byť odvedený ventilačným systémom cez filtre na zachytenie tuhých častíc.

Na pyrolýzu biomasy sa používajú reaktory rôzneho typu s rôznou konštrukciou. Množstvo nečistôt v syntéznom plyne a potreba následného čistenia plynu závisí aj od podmienok v reaktore. Konštrukcia reaktora, teplota, tlak a prítomnosť katalyzátora v reaktore môže ovplyvniť obsah nečistôt v plyne, najmä obsah dechtov a tuhých častíc.

Pri pyrolýze biomasy okrem neriadených fugitívnych emisií existujú aj riadené emisie vo forme spalín. Úroveň priamych emisií závisí od typu použitého paliva. Na ohrev reaktorov sa prevažne používa samotný vyrobený syntézny plyn. Syntézny plyn pred použitím ako ohrevné médium v reaktore by sa mal vyčistiť od nečistôt tak, aby zodpovedal kvalite plynného paliva, v opačnom prípade musí byť považovaný za odpad a spaľovať sa v súlade s pravidlami platnými pre spaľovanie odpadov. V prípade použitia surového plynu ako paliva sa ešte vo fáze vývoja musí v spalinách testovať obsah tuhých častíc, organických látok, SO₂, NO_x, CO, HCl, HF, Hg, PCDD/F a ak sú limity prekročené, je potrebné zaradiť čistiace jednotky na čistenie plynu od uvedených kontaminantov pred vypustením do komína. Potreba čistenia spalín sa znižuje, ak sa na ohrev reaktora použije vyčistený syntézny plyn alebo biomasa bez obsahu halogénov a síry.

Reaktor môže pracovať v kontinuálnom alebo pretržitom (vsádzkovom) režime. Pretržité dávkovanie reaktora sa musí realizovať cez mechanizmy zabraňujúce úniku plynu do prostredia. Vyprázdňovanie tuhého zvyšku z reaktora sa musí realizovať v uzavretých systémoch alebo musí byť zabezpečené systémom na zachytávanie TZL

Plyn opúšťajúci reaktor môže obsahovať významné množstvo tuhých častíc, ktoré sa musia zachytiť a recyklovať späť do procesu. Na zachytenie tuhých častíc rôznych veľkostí sú potrebné rôzne zariadenia ako cyklóny, keramické filtre, prípadne adsorpčné zariadenia. Proces čistenia filtrov môže byť spojený s únikovými emisiami prachu. Priestor, kde sa filtre čistia, musí byť odventilovaný a vzduch odvedený na ďalšiu filtráciu.

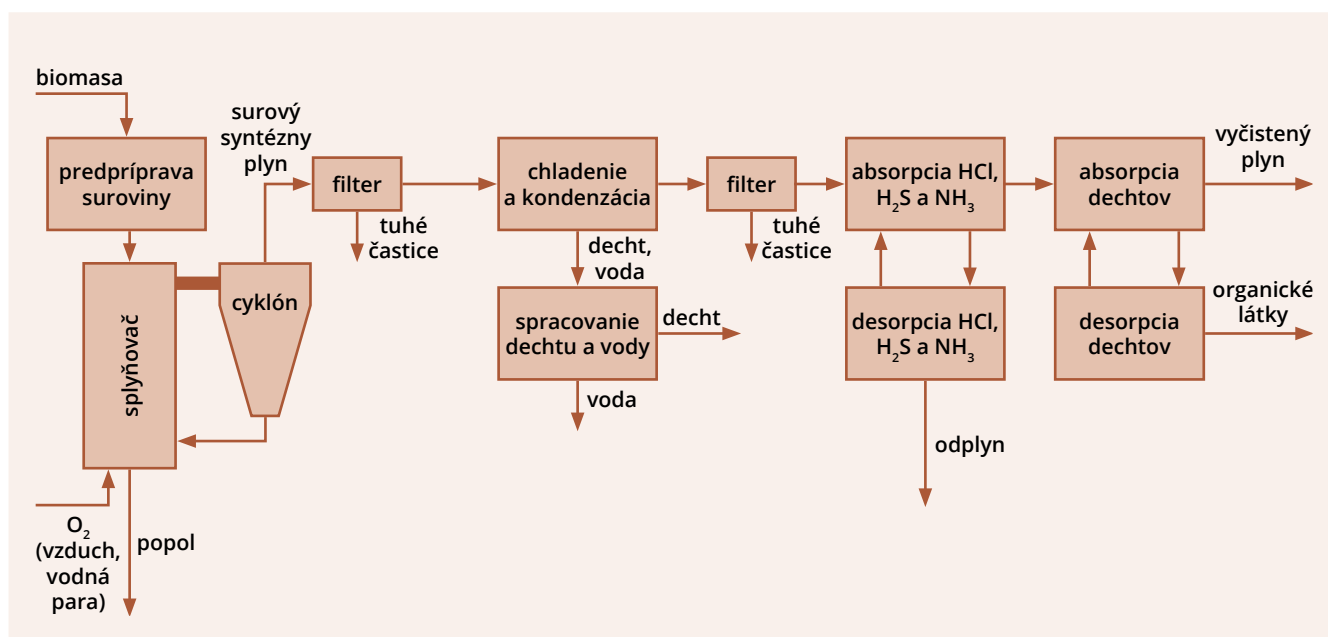
Po ochladení plynu v systéme výmenníkov tepla prítomná voda a bioolej skondenzujú a kondenzát sa odseparuje od plynu v separátore fáz. Veľkosť organického podielu kondenzátu (biooleja) závisí od typu procesu a suroviny. Vodná fáza takisto môže obsahovať rozpustné organické látky. Prevádzkovateľ musí mať vypracovaný účinný systém na recykláciu, resp. ďalšie využitie organickej a vodnej fázy kondenzátu. Časť vodnej fázy po úprave sa môže použiť na výrobu vodnej pary a recyklovať späť do reaktora. Bioolej býva hlavným produktom pyrolýzy biomasy, ktorá však v surovom stave nemá vhodné parametre kvapalného biopaliva, preto sa musí jeho kvalita zlepšovať pomocou destilácie, deoxygenácie alebo katalytického krakovania.

4.4. Výroba biopalív splyňovaním biomasy

Splyňovaním biomasy môžeme vyrobiť plynné biopalivo. Hlavné zložky tohto plynu sú vodík, oxid uhoľnatý, oxid uhličitý a metán. Proces splyňovania biomasy je v princípe rovnaký ako splyňovanie uhlia opísané v kapitole 3. Biomasa však obsahuje oveľa viac kyslíka (porov. tabuľku 4.3) a menej uhlíka v porovnaní s čiernym uhlím, preto plyn vyrobený splyňovaním biomasy má zvyčajne iné zastúpenie jednotlivých zložiek. Na obrázku 4.3 je znázornená schéma splyňovania biomasy a výroba zeleného syntézneho plynu (bioplynu, ale s iným zložením ako bioplyn z anaeróbnej fermentácie). Na splyňovanie biomasy sa môžu s určitými obmedzeniami použiť rovnaké typy reaktorov ako pri splyňovaní uhlia – reaktory s fixnou (pohybujúcou sa) vrstvou, reaktory s fluidnou vrstvou a reaktory s vnášaným prúdom, ale aj iné typy reaktorov. Obmedzenia súvisia s charakteristikou suroviny, hlavne s mechanickými vlastnosťami, sypanou hmotnosťou a výhrevnosťou. Napríklad reaktory s vnášaním suroviny v prúde vzduchu vyžadujú surovinu vo forme prášku, príprava takej suroviny v prípade biomasy je oveľa obtížnejšia ako v prípade uhlia. Inovatívne typy reaktorov sú založené na viacstupňovom splyňovaní biomasy.

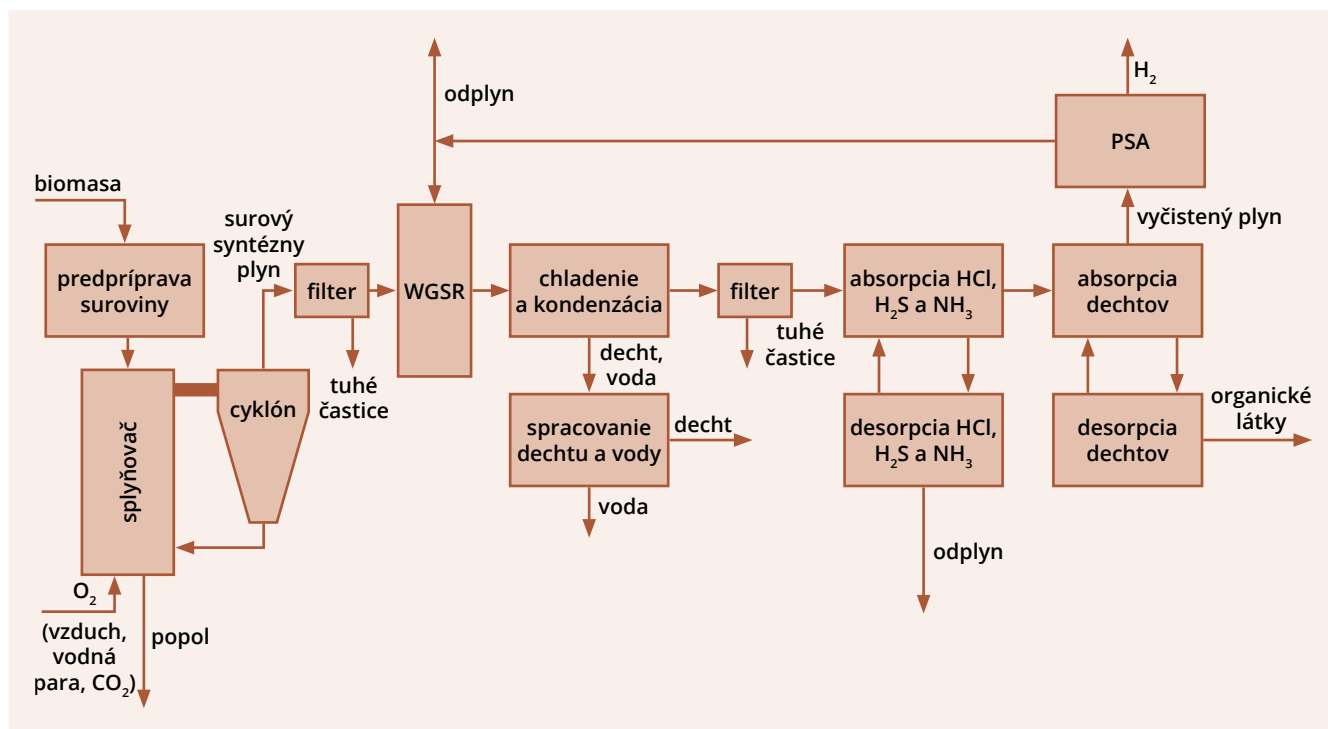
Na čistenie plynu zo splyňovania biomasy sa takisto môže aplikovať rovnaká technológia ako pri splyňovaní uhlia. Pri niektorých druhoch biomasy však separácia H_2S alebo HCl nemusí byť potrebná. Závisí to od obsahu síry a chlóru v surovine. Obsah dechtu v plyne je však problémom aj pri splyňovaní biomasy. V závislosti od účelu použitia plynu obsah dechtu v plyne sa musí redukovať na hodnoty od 10 mg/Nm^3 do $1\,500 \text{ mg/Nm}^3$.

Jednotky na splyňovanie biomasy sú často integrované do kombinovaného paroplynového cyklu s parnou a plynovou turbínou (IGCC – integrated gasification combined cycle). Kogeneračné jednotky na báze splyňovania biomasy poskytujú rad výhod oproti priamemu spaľovaniu biomasy.



Obrázok 4.3: Schéma procesu splyňovania biomasy

Splyňovanie biomasy sa môže použiť aj na výrobu vodíka. Vodík vyrobený splyňovaním biomasy je považovaný za zelený vodík, keďže biomasa je obnoviteľný zdroj. Výroba vodíka z biomasy vyžaduje separáciu ostatných zložiek syntézneho plynu. Plyn sa po čistení od tuhých častíc, dechtu a zlúčenín chlóru a dusíka zavedie do jednotky na separáciu CO_2 a H_2S . Na absorpciu CO_2 a H_2S sa zvyčajne používajú vodné roztoky etanolamínov. Následne sa plyn vyčistí od zvyškov dechtov. Vyčistený plyn s obsahom H_2 a CO sa zavedie do jednotky PSA (pressure swing absorption), kde sa vodík odseparuje od ostatných zložiek, najmä CO . Ak zámerom splyňovania biomasy je výroba vodíka, koncentrácia vodíka sa v plyne zvyšuje zaradením WGSR (Water gas shift reaction) za splyňovacím reaktorom. WGSR pracuje pri teplotách okolo $350 \text{ }^\circ\text{C}$ a oxid uhoľnatý v ňom reaguje s vodnou parou za vzniku vodíka a oxidu uhličitého. Vodík sa zo syntézneho plynu odseparuje s účinnosťou asi 70 %. Procesom PSA sa dá dosiahnuť čistota vodíka až 99,9 %. Zvyšný plyn s obsahom CO a H_2 sa recirkuluje späť do WGSR. Základné operačné jednotky pri výrobe vodíka z biomasy sú znázornené na obrázku 4.4.



Obrázok 4.4: Výroba biovodíka splyňovaním biomasy

4.4.1. Emisie pri splyňovaní biomasy

Splyňovanie biomasy je často integrované do kombinovaného paroplynového cyklu na kogeneráciu elektrickej energie a tepla. V tomto prípade sa vyrobený plyn spaľuje v plynovej turbíne. Výhodou tejto metódy sú práve nižšie emisie v porovnaní so štandardným spaľovaním biomasy s výlučne parnou turbínou. V tabuľke 4.3 sa uvádzajú reportované emisné faktory z IGCC kogeneračnej jednotky v Skive v Dánsku.

Ako vyplýva z uvedenej tabuľky, emisie CO₂ pri kogenerácii splyňovaním biomasy sú na úrovni 80 – 100 kg/MWh, emisie NO_x od 516 do 559 g/MWh a SO₂ od 123 do 193 g/MWh.

Tabuľka 4.3: Emisné faktory kogeneračnej jednotky na báze splyňovania biomasy v Skive, Dánsko

Emisie/Rok	2007/08	2008/09	2009/10	2010/11	2011/12
CO ₂ [t/MWh]	0,098	0,090	0,083	0,105	0,083
NO _x [kg/MWh]	0,516	0,540	0,538	0,549	0,559
SO ₂ [kg/MWh]	0,123	0,144	0,152	0,146	0,193

Uvedené emisie sa týkajú spaľovania plynu v spaľovacom motore alebo turbíne, netýkajú sa samotného procesu splyňovania. Ak sa splyňovanie realizuje v autotermálnom režime, zo samotného procesu nie sú priame komínové emisie. Difúzne alebo fugitívne emisie sa však nevyklučujú ani pri procese splyňovania biomasy.

Z procesov predúpravy biomasy ako drvenie, sušenie, miešanie a podobne sa do ovzdušia uvoľňujú najmä TZL a v prípade, že biomasa obsahuje aj biodegradovateľné zložky, aj zápach.

Pri autotermálnom splyňovaní biomasy reaktor nie je ohrievaný externým zdrojom tepla. Iba pri nábehu reaktora sa zvyknú použiť pomocné palivá. Počas procesu dochádza k čiastočnému horeniu

suroviny, pričom sa uvoľňuje energia, ktorá zohreje surovinu na reakčnú teplotu a pokryje potrebu energie pre endotermické reakcie. Výsledkom oxidačných a redukčných reakcií je syntézny plyn. Splyňovací reaktor však môže byť zdrojom únikových emisií, tuhých častíc, prchavých organických látok, PAH, CO, CH₄, HCl, H₂S a iných. Zariadenia môžu vyžadovať časté čistenie od sadze (nazýva sa aj koks) a dechtov, tento proces môže byť sprevádzaný difúznymi emisiami. Ak sa ako surovina použije odpadová biomasa alebo iná biomasa s vyšším obsahom chlóru, existuje možnosť vzniku PCDD/F látok. Vznik týchto látok neznamena ich automatické uvoľnenie do prostredia. Prípadne vzniknuté dioxíny a furány sa budú nachádzať najmä v kondenzáte vzniknutom po schladení plynu.

Zo splyňovacieho reaktora okrem syntézneho plynu odchádza aj tuhá fáza ako popol alebo popol s určitým obsahom nezreagovaného uhlia. Tuhá fáza z procesu splyňovania biomasy môže byť produkt vhodný na rôzne aplikácie, napríklad ako hnojivo s vhodným obsahom minerálov alebo, ak obsahuje určitý podiel nezreagovaného uhlíka, tiež ako adsorbent na čistenie odpadových vôd a podobne. Časť tuhej fázy je unášaná z reaktora vo forme popolčeka, ktorý sa zvyčajne zachytáva cyklónmi a filtrami a späť sa recykluje do reaktora alebo sa použije pri iných aplikáciách ako napríklad výroba adsorbentov na báze uhlíka.

Surový plyn odchádzajúci zo splyňovacieho reaktora sa ochladí v systéme výmenníkov tepla, pričom skondenzujú dechty a voda. Chladiaci systém je uzavretý a nie sú z neho priame či fugitívne emisie. Systém sa však často zanáša sadzou a dechtami a vyžaduje čistenie. Proces čistenia môže byť sprevádzaný difúznymi emisiami najmä organických látok vrátane PAH. Odvádzaný kondenzát sa skladá z organickej frakcie a z vodnej frakcie. Organická i vodná fáza môžu obsahovať škodlivé látky. Dechty získané z kondenzátu obsahujú významné podiely PAH a iných toxických látok. Preto musí existovať jasný koncept ich ďalšieho použitia, zvyčajne sa recyklujú späť do reaktora. Vodná frakcia obsahuje okrem iných nečistôt aj fenoly, preto sa pred vypustením do čistiarne musí od nich vyčistiť.

Surový plyn zo splyňovacieho reaktora sa čistí vo viacerých stupňoch. Za reaktorom je zvyčajne nainštalovaný cyklón na zachytávanie tuhých častíc, ktoré by sa mali späť recyklovať do reaktora. Plyn sa ďalej čistí od tuhých častíc pomocou keramických filtrov. Tieto filtre sa musia periodicky čistiť. Čistenie filtrov môže byť sprevádzané únikovými a difúznymi emisiami prachu a PAH. V nasledujúcich krokoch sa plyn čistí od dechtov, zlúčenín chlóru, síry, dusíka (ak sú prítomné). Pri výrobe biovodíka sa plyn čistí aj od CO₂ a N₂. Tieto procesy prebiehajú v uzavretých systémoch, z ktorých sa však môžu očakávať fugitívne emisie. A pri odstávkach a čistení zariadení aj difúzne emisie.

Surový plyn obsahuje vodu, ktorá pochádza z vlhkosti biomasy a z chemických reakcií prebiehajúcich pri splyňovaní. Významný podiel vody v plyne môže pochádzať aj z nezreagovanej vodnej pary, ak sa ako splyňovacie médium použije aj vodná para. Táto voda po ochladení plynu skondenzuje spolu s dechtom, následne sa separuje od dechtu. Táto voda obsahuje rôzne nečistoty organického a anorganického pôvodu. Pri niektorých technológiách sa časť tejto vody recykluje do reaktora vo forme pary. Ďalšia znečistená voda vzniká v striperi organických látok (dechtu), ktorá však obsahuje rôzne organické látky vrátane fenolu. Odpadová voda z procesu splyňovania vody vo všeobecnosti sa nemôže priamo vypustiť do biologickej čistiarne odpadových vôd, je nutné túto vodu vyčistiť od organických nečistôt ešte pred vypustením do čistiarne odpadových vôd. Ak sa pri zachytávaní tuhých častíc použijú vodné sprchy, potom táto voda tvorí ďalšiu odpadovú vodu, ktorú treba vyčistiť.

4.4.2. Možnosti minimalizácie environmentálnych dosahov splyňovania biomasy

Splyňovanie biomasy je zvyčajne integrované s inými procesmi ako kogenerácia elektrickej energie a tepla alebo výroba metanolu či vodíka. Úroveň emisie a takisto možnosti ich obmedzenia závisia aj od toho, súčasťou akej výroby je splyňovanie biomasy. Treba však poznamenať, že splyňovanie umožňuje lepšie kontrolovať emisie, a tým ich aj znížiť na nevyhnutné minimum.

Predúprava biomasy

Zariadenia na drvenie biomasy by sa mali čo najlepšie utesniť a vzniknutý prach zachytávať. Vzduch z priestorov na drvenie biomasy by sa mal odsávať a prachové častice zachytávať pomocou vrecových filtrov.

Dávkovanie biomasy do splyňovacieho reaktora

Dávkovanie biomasy do splyňovacieho reaktora musí byť bezdymové. Biomasa sa musí dávkovať do reaktora cez plynotesný systém zabraňujúci úniku plynu z reaktora. Zároveň celý dávkovací systém musí byť uzavretý, aby nedošlo k úniku prachu a plynu do okolia. Zo splyňovacieho reaktora pracujúceho v autotermálnom režime síce neexistujú priame komínové emisie, ale typ reaktora a podmienky v reaktore môžu výrazne ovplyvniť kvalitu vyprodukovaného plynu a tuhého zvyšku, a tým aj emisie z nasledujúcich procesov.

Vo všeobecnosti reaktory s fixnou vrstvou produkujú plyn s vyšším obsahom dechtu, najmä tie zapojené protiprúdovo. Podmienky prestupu tepla a látky v týchto reaktoroch nie sú dobré, a preto je zdržná doba materiálu v reaktore dlhá. Reaktory s fixnou vrstvou sú však vhodné pre výroby s menšou kapacitou. Vhodné podmienky v týchto reaktoroch sa dajú dosiahnuť vhodným spôsobom dávkovania oxidačného činidla, použitím primárnej katalýzy (pridanie katalyzátora priamo do reaktora), ako katalyzátor sa môžu použiť rôzne prírodné zeolity, dolomit alebo aj komerčné katalyzátory. Reaktory s fluidnou vrstvou vyžadujú dobrú predúpravu suroviny a dobrú reguláciu systému. Pre tieto reaktory je typický únik tuhých častíc s plynom. Vhodné reaktory s fluidnou vrstvou sú tie s recirkuláciou, keďže tieto reaktory sú vybavené cyklónom, ktorý zachytáva tuhé častice a vracia ich späť do reaktora. Reaktory s vnášaným prúdom vyžadujú biomasu vo forme prášku, ktorého predpríprava môže byť spojená s emisiami prachu. Samotný reaktor však pracuje pri vysokých teplotách a produkuje plyn s veľmi nízkym obsahom dechtov. Popol je často vo forme škvary a je dostatočne mineralizovaný a stabilizovaný.

Typ a množstvo oxidačného činidla sa musí optimalizovať. Ak sa na splyňovanie biomasy používa vzduch, vyprodukovaný plyn môže obsahovať veľa dusíka a nízku výhrevnosť. Ak sa používa čistý kyslík, výhrevnosť plynu bude vyššia, bude však potrebná výroba kyslíka. Používanie vodnej pary v kombinácii s kyslíkom môže zvýšiť obsah vodíka v plyne. Teplota v reaktore takisto môže výrazne ovplyvniť kvalitu plynu. Vo všeobecnosti, čím vyššia teplota, tým dostaneme plyn s nižším obsahom dechtu. Vyššia teplota sa však dosiahne na úkor spaľovania vyššieho podielu suroviny, čím sa zníži účinnosť procesu. Preto teplota v reaktore a ekvivalentný pomer kyslíka (pomer množstva použitého kyslíka k teoretickému potrebnému množstvu kyslíka) sa musia optimalizovať.

Fugitívne a difúzne emisie zo splyňovacieho reaktora sa môžu minimalizovať tým, že bude existovať systém na monitorovanie plynotesnosti všetkých spojov (prírubby a ventily) v reaktore a plán pravidelnej údržby a čistenia reaktora. Pri čistení reaktora sa musí dbať na difúzne emisie do okolia, všetky zvyšky z čistenia sa musia vrátiť do procesu alebo vhodným spôsobom zneškodniť. Vytlačenie popola z reaktora sa má realizovať cez plynotesný systém do uzavretého priestoru, aby nedošlo k úniku prachu do okolia.

Z procesu splyňovania biomasy okrem tuhého zvyšku z reaktora existuje ešte jeden vedľajší prúd, a to kondenzát, ktorý vzniká po schladení plynu. Tento kondenzát obsahuje hlavne vodu, ale aj rozpustné organické látky, tuhé častice a nerozpustné dechty. Kondenzát sa nesmie vypúšťať bez čistenia do čistiarne odpadových vôd. Dechty a tuhé častice sa môžu mechanicky separovať a vrátiť do procesu. Zvyšky dechtov a tuhých častíc sa môžu zachytiť na tuhých sorbentoch, ktoré sa následne môžu termicky regenerovať. Vyčistená voda sa môže znova použiť v procese alebo odvádzať do čistiarne odpadových vôd. Ak sa splyňuje biomasa s vyšším obsahom chlóru, ako je ustanovená limitná hodnota pre tuhé palivá, mala by sa v procesnom plyne monitorovať koncentrácia PCDD/F látok.

Kondenzácia dechtov a vody

Kondenzácia dechtov má za následok časté zanášanie rúrok systémov výmenníkov tepla, ktoré vyžaduje časté odstávky a čistenia. Proces čistenia systémov výmenníkov tepla môže byť zdrojom difúzných emisií. Čistenie systému by sa malo realizovať tak, aby nedošlo k úniku, rozliatiu a rozprášeniu kondenzátu a tuhých častíc. Zvyšky získané z procesu čistenia sú toxické, karcinogénne a musia sa vrátiť do procesu alebo bezpečným spôsobom zlikvidovať.

Čistenie plynu

Čistenie plynu od tuhých častíc sa realizuje zväčša vo viacerých stupňoch pomocou cyklónov a keramických filtrov. Proces čistenia filtrov môže byť spojený s difúznymi emisiami prachu. Priestor, kde sa filtre čistia, musí byť odventilovaný a vzduch odvedený na ďalšiu filtráciu. Tuhé častice zachytené na filtroch sa musia recyklovať do procesu alebo iným bezpečným spôsobom zužitkovať.

Pred použitím plynu do plynového motora, turbíny alebo na výrobu iných chemikálií sa plyn musí vyčistiť od zvyškov dechtu, zlúčenín chlóru, síry a dusíka. Na redukciu dechtov v plyne sa môžu použiť primárne alebo sekundárne katalytické metódy. Zvyčajne sa požadovaná úroveň dechtov v plyne nedosiahne použitím katalyzátorov na rozklad dechtov a na odstránenie nečistôt z plynu sa musia implementovať mokré absorpčné metódy alebo suché reakčno-adsorpčné metódy. Pri mokrých metódach sa musí použité rozpúšťadlo regenerovať a znova používať v procese. Takisto pri suchých adsorpčných metódach sa musí tuhý adsorbent regenerovať alebo iným bezpečným spôsobom zlikvidovať.

5. VÝROBA BIOPLYNU

5.1. Bioplyn

Bioplyn je vedľajší produkt vznikajúci biologickým rozkladom organických substrátov, ako sú rastliny, zvyšky plodín, zvyšky dreva, exkrementov, ale aj priemyselné organické odpady. V súčasnosti je bioplyn využívaný ako obnoviteľný zdroj energie a v oblasti výskumu sa študuje možnosť pridania rôznych odpadov s cieľom podporiť tvorbu bioplynu a zastúpenie metánu v ňom. Podiel zastúpenia jednotlivých zložiek vo výslednom plynnom produkte ovplyvňuje vstupujúca surovina. Platí, že najnižší percentuálny podiel metánu je dosiahnutý v sacharidických substrátoch – okolo 50 %, naopak najvyšší podiel metánu sa získava pri substrátoch s vyšším obsahom tukov a olejov na úrovni vyše 70 % (Straka a kol., 2006).

Tabuľka 5.1: Zloženie bioplynu vznikajúceho anaeróbnym rozkladom (Straka a kol., 2006)

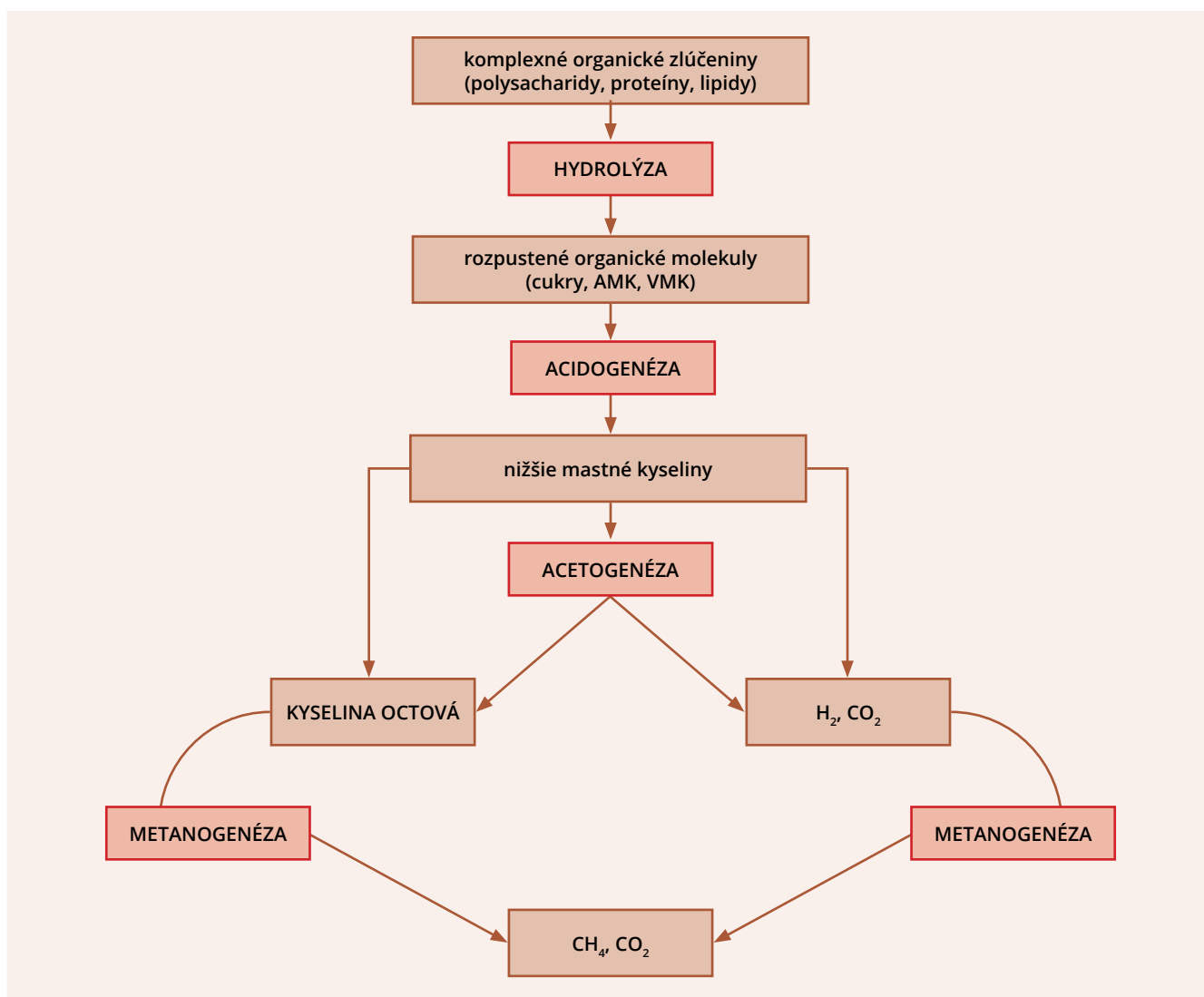
Zložka bioplynu	Zastúpenie [objemové %]
metán	40 – 75
oxid uhličitý	25 – 50
voda	0 – 10
dusík, kyslík	0 – 5
amoniak, sulfán	0 – 1

Približne polovicu vznikajúceho bioplynu tvorí metán, ktorý zároveň predurčuje možnosti jeho použitia. Plyn obsahuje relatívne veľké množstvo CO_2 a môže obsahovať aj zložky ako voda (vodná para), dusík, kyslík a iné v závislosti od prebiehajúceho procesu a suroviny, ktorá bola rozkladaná. Nežiaduce zložky sú odstraňované vo výmenníku tepla, keď sa odstráni časť obsiahnutej vodnej pary a do kondenzátu prechádza aj časť amoniaku a sulfánu.

Proces tvorby bioplynu je v princípe identický vo všetkých verziách technologických procesov jeho produkcie (skládka odpadov, bioplynové stanice, čistenie priemyselných odpadových vôd, stabilizácia kalov). V podstate ide o anaeróbný (bez prístupu kyslíka) rozklad organického substrátu na metán, na ktorom sa podieľa množstvo mikrobiálnych populácií. Jednotlivé procesy anaeróbného rozkladu sú spojené s individuálnymi substrátmi a špecifickými produktmi. Produkt jednej skupiny mikroorganizmov sa stáva substrátom druhej skupiny, a preto nedostatočná aktivita jednej skupiny môže spôsobiť porušenie rovnováhy v celom systéme a znížiť účinnosť procesu. V rámci procesu rozoznávame štyri súbory biochemických reakcií – hydrolýzy, acidogenézy, acetogenézy a metanogenézy (Dohányos a kol., 1998).

V prvom štádiu rozkladu – **hydrolýze** – sa rozkladajú makromolekulárne rozpustené aj nerozpustené organické látky (polysacharidy, lipidy, proteíny) na nízkomolekulárne látky rozpustené vo vode, čo sa deje pomocou extracelulárnych hydrolytických enzýmov, produkovaných hlavne fermentačnými baktériami. Vznikajúce nízkomolekulárne látky sú na rozdiel od vysokomolekulárnych látok schopné transportu do vnútra bunky. Produkty hydrolýzy sa počas **acidogenézy** ďalej rozkladajú na jednoduché organické látky, najmä kyseliny, alkoholy, CO_2 a H_2 . Pri nízkom parciálnom tlaku vodíka sú produkované hlavne kyselina octová, CO_2 a H_2 , pri vyššej koncentrácii vodíka sa tvoria vyššie kyseliny, kyselina mliečna, etanol a pod.

V ďalšom štádiu – **acetogenéze** – prebieha oxidácia týchto látok na vodík, oxid uhličitý a kyselinu octovú. Dôležitou skupinou sú syntrofné acetogénne mikroorganizmy produkujúce vodík, pretože rozkladajú kyselinu propiónovú, alkoholy a niektoré aromatické zlúčeniny. Je potrebná súčinnosť týchto mikroorganizmov s ďalšími, ktoré spotrebúvajú vodík tvorený acetogénnymi mikroorganizmami. Prebytok vodíka inhibuje činnosť týchto mikroorganizmov a tým aj produkciu metanogénnych substrátov v systéme. Kyselina octová sa tiež tvorí acetogénnou respiráciou CO_2 a H_2 homoacetogénnymi mikroorganizmami. V poslednom štádiu – **metanogenéze** – dochádza k tvorbe metánu a oxidu uhličitého z dostupných metanogénnych substrátov, čo sú niektoré jednoduhlíkaté látky (metanol, kyselina mravčia, metylamíny, CO , CO_2 , H_2 a kyselina octová). V rámci štyroch uvedených súborov biochemických reakcií je možné rozlíšiť deväť metabolických krokov so zodpovedajúcimi druhmi mikroorganizmov, ktoré zodpovedajú za realizáciu jednotlivých krokov (obr. 5.1).



Obrázok 5.1: Základná schéma tvorby bioplynu v procesoch anaeróbnej fermentácie (Straka, 2006)

V súčasnosti je vo svete snaha o výrobu bioplynu (hlavne z biologicky rozložiteľných odpadov) a následne o jeho úpravu na tzv. biometán. Biometán je upravený bioplyn, ktorý získavame anaeróbnou fermentáciou biomasy. Jeho výroba spočíva v kvalitatívnej úprave vyrobeného bioplynu tak, aby obsah metánu dosahoval aspoň 95 %. Náročnosť tejto úpravy závisí od obsahu CO_2 a stopových prvkov, ktoré sa v bioplyne nachádzajú (H_2S , NH_3 , vodná para a i.). V súčasnosti je niekoľko technologických spôsobov úpravy (zvyšovania) bioplynu na biometán, pričom najčastejšie sú používané:

- tlakové vodné pranie (DWW)
- adsorbcia zmenou tlaku (PSA)
- chemické pranie (MEA)
- fyzikálne pranie pomocou špeciálnych odstraňovačov CO₂ a H₂S (DEA)
- oddelovanie cez polymérové membrány
 - suché
 - mokré
- kryogénne oddelovanie
- metóda nízkotlakovej adsorpcie (LPA)

Výsledný produkt biometán je prakticky rovnocenný so zemným plynom a môže sa vtláčať do distribučnej siete zemného plynu, môže byť stláčaný ako náhrada CNG alebo skvapaľňovaný ako náhrada LNG.

5.1.1. Vplyv základných faktorov na priebeh tvorby bioplynu

Teplota

Podobne ako všetky biochemické procesy teplota ovplyvňuje aj anaeróbne procesy, t. j. s rastúcou teplotou rastie rýchlosť metanizačných procesov. Teplota ovplyvňuje interakciu medzi jednotlivými druhmi anaeróbných mikroorganizmov. Odozva mikroorganizmov na zmenu teploty je u všetkých druhov kvalitatívne prakticky rovnaká, avšak kvantitatívne môže byť celkom odlišná. To znamená, že zmenou teploty sa mení zastúpenie jednotlivých druhov mikroorganizmov, čo má za následok porušenie rovnováhy procesu a môže viesť až k úplnej havárii procesu. Podľa pracovnej teploty rozoznávame štyri základné oblasti metanizácie, ktoré sú uvedené v tab. 5.2. Väčšina anaeróbných reaktorov na bioplynových staniciach, na stabilizácii kalov aj na čistení odpadových vôd pracuje pri teplotách v mezofilnej oblasti. V termofilnej oblasti sa dosahujú vyššie rýchlosti rozkladu organických látok (pri stabilizácii kalu vyšší stupeň jeho rozkladu a lepšia deštrukcia patogénnych mikroorganizmov). Nevýhodou termofilnej metanizácie je vyššia spotreba energie na ohrev, nižšia stabilita procesu a v prípade stabilizácie zhoršená kvalita kalovej vody (Hutňan, 2010).

Tabuľka 5.2: Pracovné teploty tvorby metánu (Straka, 2006)

Oblasť	Teplota [°C]		
	minimálna	maximálna	optimálna
kryofilná	0	7	5
psychrofilná	5	27	20
mezofilná	35	45	37
termofilná	45	60	55

Z uvedeného vyplýva, že na udržanie stability procesu je potrebné zaručiť konštantnú teplotu. Zmeny teploty sú tým nebezpečnejšie, čím je kratšia doba zdržania a nižšia koncentrácia biomasy v reaktore. Pri prechode na inú teplotu je potrebná dlhodobá adaptácia biomasy, prípadne nová inokulácia (Dohányos a kol., 1998).

pH

Hodnota pH predstavuje ďalší z dôležitých faktorov ovplyvňujúcich priebeh biologických procesov. Extrémne nízke alebo vysoké hodnoty pH pôsobia inhibične na mikroorganizmy. Inhibične však

môžu pôsobiť rôzne chemické zlúčeniny, ktorých disociačný stupeň je závislý od pH, a inhibične pôsobí ich nedisociovaná forma. Takýmito zlúčeninami sú napr. amoniak, nižšie mastné kyseliny, sulfán, od pH závisí tiež uhličitanová rovnováha biologického systému. Najdôležitejšími tlmivými systémami vo vyhnívacom systéme sú uhličitanový ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$) a amoniakálny ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) tlmivý systém. Mierou hodnoty tlmivého systému je jeho kyselinová neutralizačná kapacita. Táto sa zvyšuje s vyšším obsahom tuhých látok vo vyhnívanom kale, bielkovín v substráte a stupňom rozkladu. Čím je vyššia hodnota kyselinovej neutralizačnej kapacity, tým je menšie nebezpečenstvo, že hodnota pH v anaeróbnom reaktore nadobudne hodnotu v kritickej oblasti.

Optimálna produkcia bioplynu sa dosiahne, ak sa pH vstupnej zmesi pohybuje medzi hodnotami 6 – 7. Hodnota pH tiež pôsobí na zdržnú dobu zmesi v reaktore. Na začiatku prevádzky fermentácie sa tvorí veľké množstvo organických kyselín, čo môže spôsobiť pokles pH na hodnotu 5 alebo aj nižšie. Tento pokles pH spôsobuje inhibíciu, prípadne zastavenie celého procesu vyhnívania. Metanogénne baktérie sú veľmi citlivé na pH a nie sú schopné pracovať pod hodnotou 6,5. Naopak, pri pokračujúcom vyhnívaní a stúpajúcej koncentrácii amoniaku spôsobenej premenou dusíka môže pH stúpnuť nad 8,5, čo taktiež môže spôsobiť spomalenie, resp. zastavenie tvorby bioplynu. Pri ustálenej produkcii metánu sa pH pohybuje v rozmedzí 7,2 – 8,2 (Hutňan a kol., 2010).

Použitý vstupný materiál (substrát)

Pre správny priebeh anaeróbného rozkladu je dôležité, aby substrát (odpad, biomasa, odpadová voda, kal) mal vyvážený pomer organického uhlíka a makro- a mikronutrientov. Z bilancie produkcie biomasy sa udáva pomer CHSK : N : P v rozmedzí od 300 : 6,7 : 1 do 500 : 6,7 : 1. Často sa odporúča ako dostačujúci pomer C : N : P = 100 : 1 : 0,2. Ak je pomer C : N veľmi vysoký, metanogénne mikroorganizmy spotrebujú dusík veľmi rýchlo a nebudú následne rozkladať prítomný uhlík. Ak však bude pomer C : N veľmi nízky, dusík sa bude akumulovať vo forme amoniaku, čo spôsobí nárast pH. Vedľa dusíka a fosforu je žiaduca aj prítomnosť mikronutrientov: Na, K, Ca, Mg, Fe, S, Ni, Co, Mo, Se, W, ktoré sú súčasťou niektorých enzýmových systémov hlavne acetogénnych a metanogénnych baktérií (Straka a kol., 2006).

Toxické a inhibujúce látky

Za toxické alebo inhibujúce látky považujeme tie, ktoré nepriaznivo ovplyvňujú biologický proces tvorby bioplynu. Prakticky všetky látky potláčajú biologickú aktivitu, ak sú prítomné v dostatočne vysokých koncentráciách. Z tohto hľadiska je presnejšie hovoriť o toxických látkach. Látky alebo prvky, ktoré sú súčasťou biologických buniek a ich enzýmov alebo môžu byť na ne premenené, pôsobia v nízkych koncentráciách stimulačne a vo vysokých inhibične. Takými látkami sú napr. prvky uvádzané ako mikronutrienty. Nepriaznivo pôsobí vyššia koncentrácia ťažkých kovov (Cu, Pb, Cr, Zn a i.), sulfidov, kyanidov a i. Ďalej sú pre anaeróbne baktérie tiež škodlivé oxidanty – molekulárny kyslík, peroxid vodíka a pod. Jednorazová vysoká dávka je pre stabilitu procesu nebezpečnejšia než kontinuálne postupné dávkovanie. Taktiež aj doba zdržania biomasy má rozhodujúci význam pre odolnosť procesu. Dlhá doba zdržania biomasy umožňuje adaptáciu mikroorganizmov na nepriaznivé podmienky, anaeróbnou zmesnou kultúrou môže byť metabolizovaný celý rad látok predtým uvádzaných ako toxické. Dlhodobou adaptáciou však možno vypestovať biomasu tolerujúcu omnoho vyššiu koncentráciu amónnych iónov, napr. pri spracovaní slepačieho trusu alebo prasacej hnojovice (Schulz, Eder, 2004).

5.2. Technológie produkujúce bioplyn

Technológie, resp. procesy, pri ktorých je cielene produkovaný bioplyn, sú:

- skládky komunálneho odpadu
- anaeróbne čistenie priemyselných odpadových vôd
- anaeróbna stabilizácia čistiarenských kalov na komunálnych ČOV
- bioplynové stanice (BPS)

Okrem týchto cielených technologických produkcií bioplynu je ešte množstvo iných neregulovaných zariadení, kde sa bioplyn produkuje „nechcene“. Ide napr. o žumpy a septiky akumulujúce splaškové odpadové vody, kde sa pri vhodných podmienkach tvorí bioplyn (v lete, pri dlhých vývozných intervaloch), neriadené (alebo nevhodne, nesprávne riadené) kompostoviská, kde sa vnútri kompostu vytvárajú anaeróbne podmienky a produkuje sa bioplyn. Bioplyn sa produkuje aj v riečnych sedimentoch, kanalizáciách, močiaroch, stojatých jazerách a pod.

V nasledujúcom texte budú cielené bioplynové technológie bližšie opísané z hľadiska ich prevádzky, prevádzkových problémov a emisií metánu do prostredia.

5.2.1. Skládky komunálneho odpadu

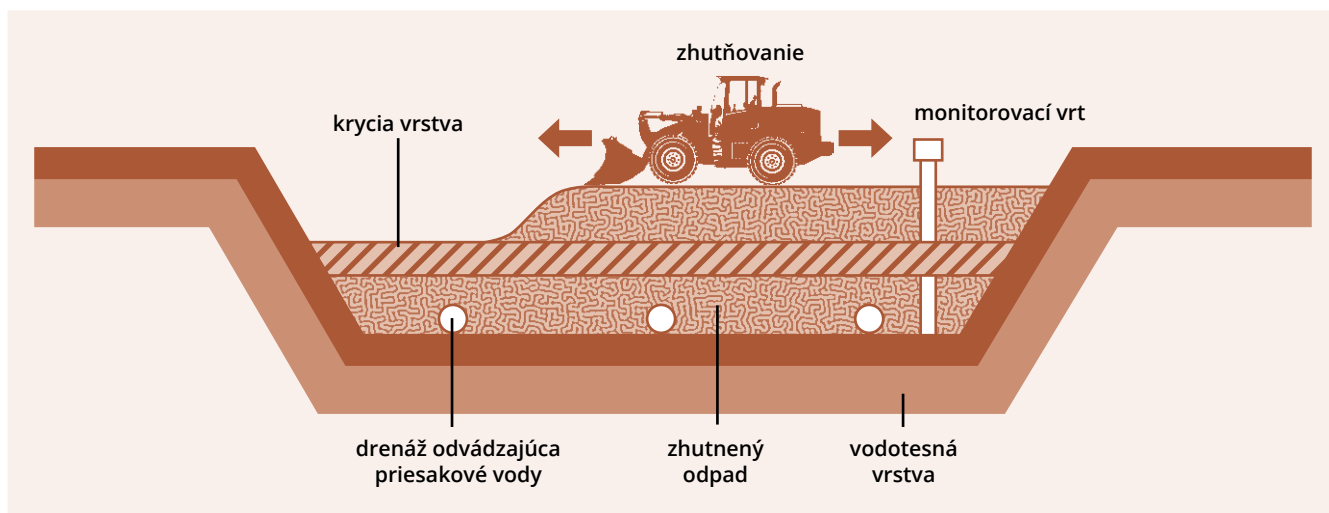
Veľké množstvo komunálneho odpadu vznikajúceho na Slovensku je ukladané na skládky komunálneho odpadu. Napriek separácii jednotlivých zložiek komunálneho odpadu ešte stále zostáva v odpade pomerne veľký podiel biologicky rozložiteľného odpadu, ktorý sa v podmienkach telesa skládky rozkladá a produkuje skládkový plyn (hlavne ako metán a oxid uhličitý). Principiálne je pojem skládkový plyn identický s pojmom bioplyn, vzniká úplne rovnakým biochemickým procesom (porov. obr. 5.1) ako ostatné typy bioplynu, názvom skládkový plyn len chceme zdôrazniť miesto jeho vzniku.

V súčasnosti je na Slovensku takmer 90 skládok komunálneho (nie nebezpečného) odpadu. Všetky tieto skládky sú prevádzkované v anaeróbnom režime, teda produkujú skládkový plyn. Na 11 skládkach je inštalované zariadenie na energetické zhodnocovanie skládkového plynu s celkovou ročnou produkciou asi 7,5 mil. m³ plynu a výrobou 10 800 MWh elektrickej energie. Zvyšné skládky deklarujú, že zneškodňujú produkovaný skládkový plyn spaľovaním na poľných horákoch (flérach) (NEIS, 2022).

Základná schéma procesu (so zameraním na skládkový plyn)

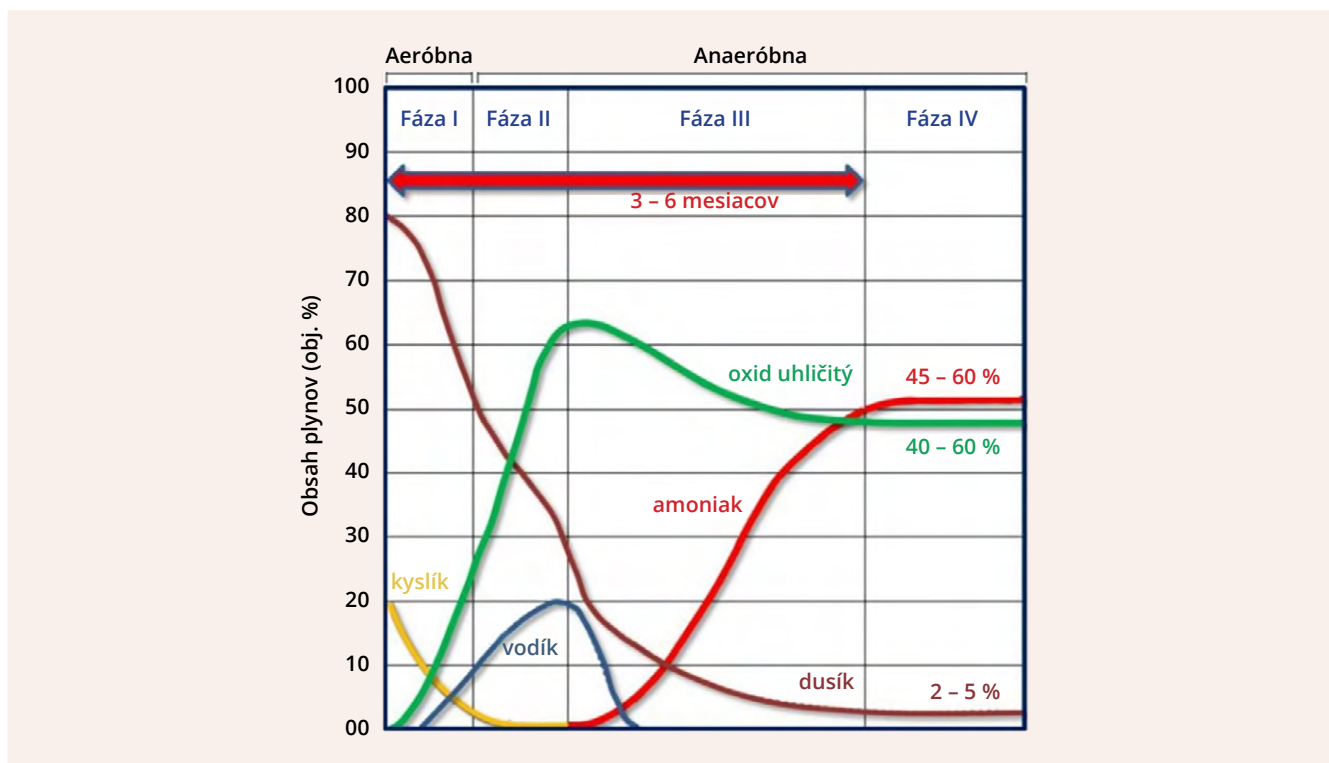
Štandardná skládka komunálneho odpadu pozostáva z jednotlivých vrstiev uloženého komunálneho odpadu, ktorý sa dostatočne zhutňuje (stláča), aby v telese skládky zostalo čo najmenej vzduchu (kyslíka). Kyslík je inhibítorom procesu tvorby skládkového plynu, preto sa ho potrebujeme zbaviť hneď na začiatku navážania odpadu na skládku.

Voda, ktorá bola súčasťou navázaného komunálneho odpadu, sa v procese anaeróbnej fermentácie odpadu uvoľňuje z odpadu a ako tzv. priesaková voda prechádza telesom skládky nadol, kde sa zachytáva v potrubí a odvádza sa na technologické čistiarenské procesy. Priesaková voda môže obsahovať zanedbateľný podiel skládkového plynu, ktorý sa môže uvoľniť na výstupe vody z telesa skládky (zmena tlaku, zmena teploty, stripovanie a pod.). Nízke množstvo vody (vodnej pary) môže obsahovať aj vznikajúci skládkový plyn.



Obrázok 5.2: Základná schéma technológie skládky komunálneho odpadu (upravené podľa old.vscht.cz)

Tvorba skládkového plynu prebieha prakticky v celom telese skládky, intenzita tvorby je však závislá hlavne od veku danej časti skládky, od zloženia odpadu, fyzikálno-chemických podmienok v telese skládky a pod. Tesne po navezení a zhuťňení odpadu ešte skládkový plyn nevzniká. Je to spôsobené ešte pomerne vysokým obsahom kyslíka a dusíka v telese skládky, avšak ich postupným vytesnením alebo spotrebou sa začína tvoriť z odpadu najprv oxid uhličitý a následne aj metán (obr. 5.3). Ich vzájomný pomer závisí od zloženia rozložiteľnej časti odpadu (tuky, bielkoviny, sacharidy, pomer C : N a pod.). Výsledný pomer CH_4 : CO_2 je obvykle v rozsahu 40 – 60 : 45 – 60 %, čo možno považovať za „štandardný“ skládkový plyn. Ten však ešte môže obsahovať aj určitý podiel iných plynov, pričom ich zastúpenie je opäť závislé od zloženia odpadu a podmienok v skládke. Ide hlavne o plyny ako kyslík, amoniak, dusík, sulfán, vodná para a pod. (Hrabčák, 2022).



Obrázok 5.3: Priebeh tvorby skládkového plynu v závislosti od času (Hrabčák, 2022)

Skládkový plyn produkovaný v telese skládky je technologicky sústredovaný do zberných plynových systémov, odkiaľ je odvádzaný na spracovanie. Keďže sú tieto plyny známe negatívnymi účinkami na životné prostredie, je potrebné vznikajúci skládkový plyn zachytávať a minimalizovať jeho únik do atmosféry. Povinnosť zachytávať skládkový plyn zo všetkých skládok, na ktorých je ukladaný biologicky rozložiteľný odpad, je ustanovená vo vyhláske Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 382/2018 Z. z. o skládkovaní odpadov a uskladnení odpadovej ortuti v znení vyhláske č. 26/2021 Z. z. (<https://www.slov-lex.sk/pravne-predpisy/SK/ZZ/2018/382/20210126>). V zmysle tejto vyhláske sa skládkový plyn musí zachytávať zo všetkých skládok odpadov, na ktoré sa ukladá biologicky rozložiteľný odpad, ak sa na skládke odpadov tento plyn vytvára v technicky spracovateľnom množstve. Zachytený skládkový plyn sa musí upraviť a využiť na výrobu energie; ak sa zachytený skládkový plyn nemôže využiť na výrobu energie, musí sa spáliť podľa STN 83 8108 alebo v súlade s inou obdobnou technickou špecifikáciou s porovnateľnými alebo prísnejšími požiadavkami. Zachytávanie, úprava a využitie skládkového plynu sa musí uskutočniť spôsobom, ktorý minimalizuje alebo nemá negatívny vplyv na životné prostredie a zdravie ľudí.

Energetické využitie skládkového plynu prebieha buď v jednoduchom plynovom kotle (iba výroba tepla), alebo v tzv. kogeneračnej jednotke (KGJ), ktorá produkuje teplo aj elektrinu. Spôsob funkcie KGJ spočíva v jej jadre: spaľovacom motore. Tento motor spaľuje skládkový plyn a prevádzkuje generátor na výrobu elektrického prúdu. Odpadové teplo, ktoré vzniká pri spaľovaní, sa spätne získava a využíva na vykurovanie, prípravu teplej vody a pod. KGJ dosahujú stupeň účinnosti až 90 %, pričom pomer vyrobenej elektrickej a tepelnej energie je približne 1 : 2.

Podobne ako pri ostatných technológiách, kde je produkovaný bioplyn, aj pri skládkach odpadov je v poslednom čase snaha o produkciu biometánu – teda zvyšovanie obsahu metánu v skládkovom plyne na úroveň až cca 95 % – technológiami, ktoré sú už dnes dostupné aj na našom trhu (membránová separácia, PSA technológia a pod.). V prostredí skládkového plynu je však často kvalita plynu nízka, nestabilná, obsahuje zvýšený podiel prímies, takže proces zušľachtovania skládkového plynu by bol finančne dosť nákladný.

Opis možných problémov a ich riešení (so zameraním na skládkový plyn)

- Nekontrolovaný únik skládkového plynu z telesa skládky
 - zabezpečiť plynotesné a hermetické uzavretie telesa skládky
- Požiadavky na spaľovanie skládkového plynu v KGJ sú uvádzané vo vyhláske MŽP SR č. 410/2012 Z. z., ktorou sa vykonávajú niektoré ustanovenia zákona o ovzduší v znení neskorších predpisov)
 - spaľovať iba plyny s dostatočnou kvalitou (vyhláska MŽP č. 228/2014 Z. z., ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu palív a vedenie prevádzkovej evidencie o palivách v znení neskorších predpisov)
 - ak ide o spaľovanie bioplynu na koncovom horáku zo spracovania odpadov, prevádzková teplota musí byť $\geq 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ (vyhláska MŽP SR č. 410/2012 Z. z.)
- Pri povoľovaní dávať prednosť asistovaným horákom, ktoré majú konštrukčnú možnosť ovplyvňovať množstvo privádzaného vzduchu a teplotu spaľovania
- Nefunkčnosť (schválne odpojenie) poľného horáka
 - zabezpečiť pravidelné technické kontroly zariadenia akreditovaným pracoviskom
- Nefunkčnosť kogeneračnej jednotky (KGJ) (ak je k dispozícii)
 - výroba a predaj elektrickej energie v kogeneračnej jednotke je obvykle zisková pre prevádzku, preto je v záujme prevádzkovateľa zachytávať maximálne množstvo bioplynu a eliminovať úniky plynu

- v obdobiach nízkej produkcie skládkového plynu, resp. nízkeho podielu metánu v plyne sa prevádzka KGJ stáva nerentabilnou, prevádzka ju môže viesť mimo KGJ a plyn priamo spaľovať na koncových horákoch (flérach)
- Vysoký obsah sulfánu v bioplyne (korózia potrubí)
 - použiť dostupné technológie na zníženie obsahu sulfánu (adsorpcia, mikrooxidácia)

Emisné limity pre bioplyn z procesov anaeróbného spracovania komunálneho odpadu na skládkach nie sú uvádzané v žiadnych našich, resp. dokumentoch EÚ. Znižovať produkciu bioplynu na skládkach je prakticky nemožné, resp. kontraproduktívne, lebo by sme tým vlastne znižovali efektivitu biologického rozkladu komunálneho odpadu. Naopak, je potrebné vytvárať optimálne podmienky na tvorbu bioplynu z komunálneho odpadu, čím sa zníži objem odpadu na skládke, stabilizuje a mineralizuje sa odpad v telese skládky.

Z hľadiska znižovania emisií bioplynu do ovzdušia je našou hlavnou úlohou zamedziť jeho voľnému uvoľňovaniu do ovzdušia, a to hlavne jeho zachytávaním a následným spaľovaním na príslušných zariadeniach na oxid uhličitý. Z hľadiska negatívnych vplyvov skleníkových plynov na atmosféru je metán, ako hlavná zložka bioplynu, asi 25-krát nebezpečnejší ako oxid uhličitý, preto je veľmi dôležité zachytávanie bioplynu a jeho spaľovanie.

5.2.2. Anaeróbne čistenie priemyselných odpadových vôd

Odpadové vody obsahujúce vysoké koncentrácie organického znečistenia ($\text{CHSK} > 5\,000 \text{ mg/l}$) je neefektívne čistiť klasickým aeróbnym spôsobom pomocou aktivovaného kalu. V takomto prípade je potrebné dodávať do systému obrovské množstvo vzduchu, systém vyžaduje veľké objemy, resp. plochy reaktorov, tvorí sa veľké množstvo kalov a prevádzka je ekonomicky veľmi náročná. Platí to pre niektoré odpadové vody potravinárskeho priemyslu (pivovary, cukrovary), ale aj pre papierenský, chemický priemysel a iné. Pri týchto typoch odpadových vôd je výhodnejšie zvoliť anaeróbny spôsob čistenia odpadových vôd, ktorý pomocou špecifických anaeróbných mikroorganizmov transformuje organické znečistenie z odpadovej vody do bioplynu (v tomto prípade sa možno stretnúť aj s pojmom kalový plyn).

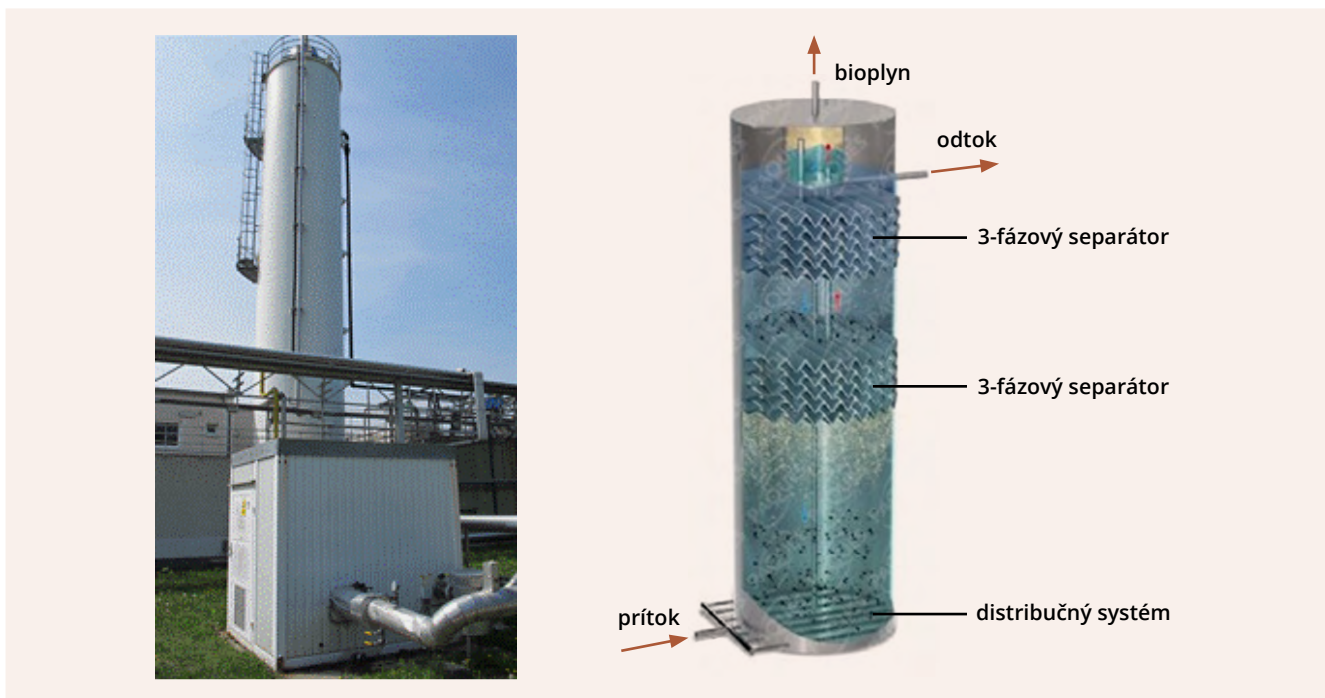
Princíp anaeróbného čistenia odpadových vôd je založený opäť na činnosti anaeróbných baktérií, ktoré bez prítomnosti kyslíka rozkladajú organický materiál podľa základnej schémy na obr. 5.1. Na rozdiel od aeróbného procesu v anaeróbnom vzniká menej kalu, uhlík (a energia) z organického materiálu je transformovaný do bioplynu, reaktory však pracujú pri vyšších teplotách (obvykle v mezofilnom režime, t. j. $35 - 45 \text{ }^\circ\text{C}$).

Pri procesoch anaeróbného čistenia priemyselných odpadových vôd vieme zabezpečiť vysoký rozklad organického znečistenia (80 – 90 %) aj pri vysokom zaťažení ($20 - 30 \text{ kg}_{\text{CHSK}}/\text{m}^3 \cdot \text{deň}$), čo výrazne znižuje objem reaktorov. Prebiehajúce procesy však bežia pri nižšej rýchlosti a potrebujú dlhú dobu na zapracovanie. V odpadovej vode sa však len minimálne odstraňuje dusík a fosfor a na výstupe je relatívne vysoká zostatková koncentrácia organických látok (Drtil, Hutňan, 2013).

Základná schéma procesu (so zameraním na bioplyn)

K najčastejšie využíwanej reaktorovej technike patria reaktory so suspendovanou a imobilizovanou biomasou. Veľmi populárne sú biofilmové reaktory s nárastovou či agregovanou biomasou vo forme vločiek alebo granúl. Takáto biomasa je využívaná napr. aj v reaktoroch s internou cirkuláciou (IC reaktory). Biomasa je odolnejšia voči výkyvom v pritekajúcej odpadovej vode, čo je vhodné využiť pri priemyselných odpadových vodách, pričom forma granúl zabezpečuje lepší kontakt s odpadovou vodou (Hutňan, 2010). Nevýhodou týchto systémov je veľmi nízka účinnosť odstraňovania

dusíka, a teda potreba aeróbného dočistenia odpadových vôd po anaeróbnom stupni. Okrem IC reaktora sú však rozšírené aj iné technologické usporiadania reaktorov, napr. UASB reaktory.



Obrázok 5.4: IC reaktor na ČOV Enviral Leopoldov (vľavo), schéma IC reaktora (vpravo) (foto: Bodík)

V závislosti od koncentrácie znečistenia a množstva odpadovej vody je aj produkovaný objem bioplynu. Čistiareň odpadových vôd s veľkosťou okolo 90 000 EO (CHSK = 8 700 mg/l, prítok asi 1 200 m³/deň) vyprodukuje asi 2 000 m³/deň bioplynu. Vzhľadom na to, že anaeróbný reaktor je prevádzkovaný obvykle v mezofilnej oblasti teploty a vyžaduje si dodávku tepla, vznikajúci bioplyn sa obvykle spaľuje v kotli na získanie potrebného tepla na ohrev reaktora. V prípade vyšších produkcií bioplynu sa môže inštalovať aj kogeneračná jednotka, ktorá okrem vyrobenej elektriny vyrobí aj dostatočné množstvo tepla na ohrev reaktora.

Opis možných problémov a ich riešení (so zameraním na bioplyn – kalový plyn)

- Nekontrolovaný únik bioplynu z anaeróbného reaktora
 - zabezpečiť plynotesné a hermetické uzavretie reaktora, prvotne pri tlakových skúškach počas kolaudácie, resp. skúšobnej prevádzky, následne počas pravidelných revízných kontrol
- Nefunkčnosť (schválne odpojenie) poľného horáka
 - zabezpečiť pravidelné technické kontroly zariadenia akreditovaným pracoviskom
- Nefunkčnosť kogeneračnej jednotky (ak je k dispozícii)
 - výroba a predaj elektrickej energie v KGJ je obvykle zisková pre prevádzku; v obdobiach nízkej produkcie bioplynu – kalového plynu, resp. nízkeho podielu metánu v plyne sa prevádzka KGJ stáva nerentabilnou, prevádzka ju môže viesť mimo KGJ a plyn priamo spaľovať na koncových horákoch (flérach)
- Vysoký obsah sulfánu v bioplyne (korózia potrubí)
 - použiť dostupné technológie na zníženie obsahu sulfánu (adsorpcia, mikrooxidácia)

Najlepšie dostupné techniky pre anaeróbnú fermentáciu a produkciu bioplynu v systémoch čistenia odpadových vôd sú opísané v referenčnom dokumente BREF Nakladanie s odpadovými vodami

a odpadovými plynmi v chemickom priemysle/Manažérske systémy v chemickom priemysle. Emisie bioplynu tu nie sú riešené. Tento referenčný dokument v súčasnosti podlieha procesu aktualizácie.

Emisné limity pre bioplyn z procesov anaeróbného čistenia odpadových vôd nie sú uvádzané v žiadnych našich, resp. dokumentoch EÚ. To, že je bioplyn produkován aj v iných zariadeniach ako bioplynových staniciach, je trochu opomínané a zanedbávané v našich legislatívnych predpisoch. Na druhej strane je potrebné konštatovať, že produkcia bioplynu z anaeróbných procesov čistenia odpadových vôd je zanedbateľná oproti iným zdrojom tvorby metánu.

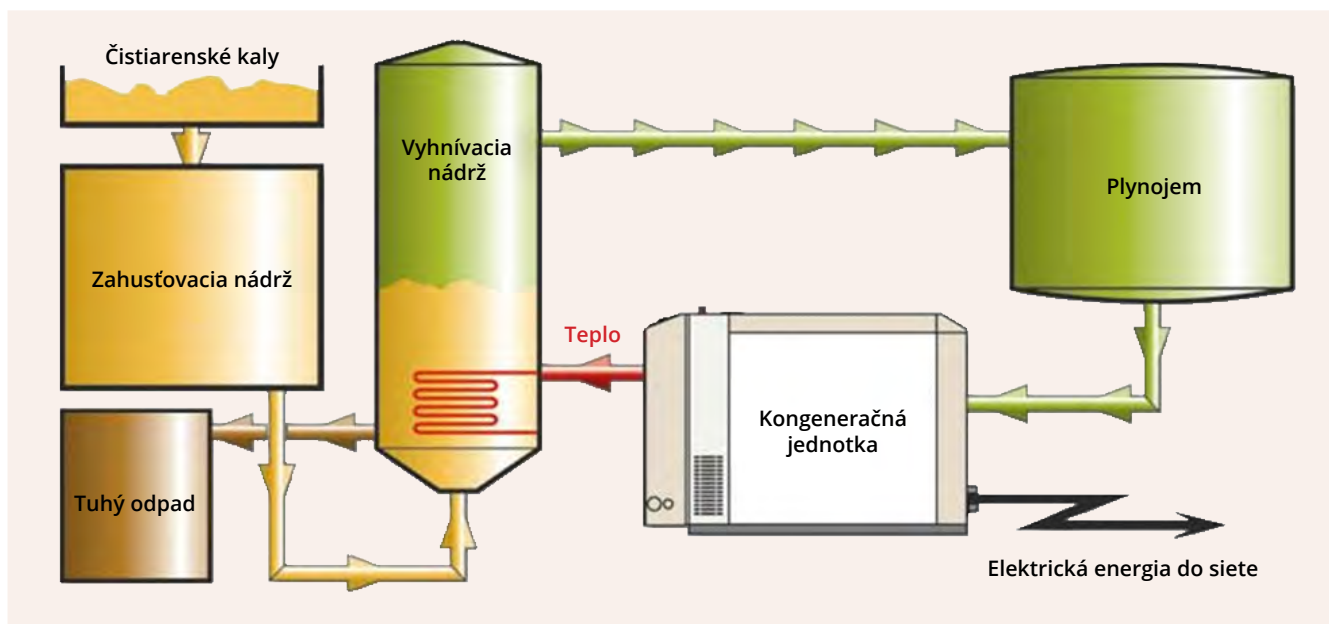
5.2.3. Stabilizácia kalov na komunálnych ČOV

Čistiarenské kaly sú produktom procesu biologického čistenia komunálnych odpadových vôd a v zmysle zákona č. 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov sú zaradené ako ostatný odpad. Podľa tohto zákona je pôvodca odpadu povinný ho zhodnocovať pri svojej činnosti alebo ponúknuť na zhodnotenie inému. Surový kal, ktorý vzniká v procese čistenia odpadových vôd, obsahuje ešte pomerne vysoký podiel organickej zložky, ktorá v takejto forme môže spôsobovať senzorické, resp. hygienické problémy. Z tohto dôvodu je čistiarenský kal ešte pred výstupom z ČOV podrobený tzv. stabilizácii. Stabilizácia sa na malých ČOV realizuje aeróbnou formou (dlhodobé prevzdušňovanie kalovej zmesi), na veľkých ČOV sa obvykle využíva anaeróbná fermentácia bez prístupu vzduchu (Drtil, Hutňan, 2013).

Základná schéma procesu (so zameraním na bioplyn)

Cieľom anaeróbnej stabilizácie je redukcia organického podielu v kale, čiastočná hygienizácia kalu a energetické využitie kalu jeho fermentáciou na bioplyn. Anaeróbná stabilizácia prebieha vo vyhnívacích nádržiach (digestoroch, fermentoroch). Pred čerpaním do vyhnívacích nádrží sa surový kal zvyčajne len zahusťuje. Zahustením sa dosiahne vyššia koncentrácia sušiny kalu, vyššia zdržná doba, čím sa dosiahne vyšší stupeň rozkladu. Zároveň tak klesne množstvo stabilizovaného kalu a náklady na jeho ďalšie spracovanie a vylepší sa tepelná bilancia procesu.

Od stupňa zahustenia závisí množstvo tepla dodávaného do fermentora. Zahusťovanie sa aplikuje oddelene na primárny a prebytočný kal, keďže je pre každý z nich vhodnejší iný spôsob. Primárny kal sa väčšinou zahusťuje gravitačne v zahusťovacej nádrži, menej často mechanicky v rotačných sitových zahusťovačoch spolu so sekundárnym kalom. Prebytočný biologický kal sa zahusťuje hlavne mechanicky v odstredivkách, zahusťovacích sitách alebo flotátoroch, prípadne tiež gravitačne. Oddeleným zahusťovaním možno dosiahnuť koncentráciu sušiny v primárnom kale 2,5 – 3,5 %, v sekundárnom 5 – 6 % a na vstupe surového kalu do fermentora koncentráciu 3,5 – 4,5 %. Na mechanické zahusťovanie je potrebný prídavok organického flokulantu (1 – 3 g/kg sušiny kalu).



Obrázok 5.5: Zjednodušená schéma nakladania s kalom na ČOV (www.intechenergo.sk)

Vyhnívacia nádrž je vlastne fermentor, kde prebiehajú procesy anaeróbnej fermentácie podľa základnej schémy procesu tvorby bioplynu (obr. 5.1). Produktom anaeróbnej stabilizácie kalu je bioplyn (kalový plyn) a vyhnitý kal. Vyhnitý kal už nepodlieha ďalšiemu významnému rozkladu, teda už by nemal zapáchať a výskyt hygienicky závažných mikroorganizmov by mal byť na minimálnej úrovni. Ročná produkcia stabilizovaných čistiarenských kalov z komunálnych ČOV sa pohybuje na úrovni asi 55 000 ton sušiny kalu. Využitie stabilizovaných kalov je v súčasnosti orientované hlavne na výrobu kompostov (mixovanie so zeleným odpadom) a na energetické spaľovanie. Priama aplikácia kalov na poľnohospodársku pôdu je v súčasnosti výrazne obmedzená. Je to hlavne z toho dôvodu, že čistiarenské kaly môžu obsahovať rôzne mikropolutanty ako napr. ťažké kovy (zinko a meď dažd'om vyplavované zo striech), pesticídy splachované počas dažďov z polí, farmaceutiká a i.

Produkcia bioplynu v procese anaeróbnej stabilizácie kalov je v súčasnosti na asi 50 komunálnych ČOV s celkovou produkciou bioplynu asi 60 000 m³/deň. Výroba elektrickej energie z bioplynu na KGJ je zavedená na 23 ČOV s celkovým elektrickým výkonom asi 5,5 MWe a tie spotrebujú bioplyn v objeme asi 45 000 m³/deň. Ostatné čistiarene spaľujú bioplyn v kotloch a využívajú ho hlavne na ohrev vyhnívacích nádrží, resp. na ohrev budov v zimných mesiacoch (Bodík, 2012).

Opis možných problémov a ich riešení (so zameraním na bioplyn a jeho zápachové zložky)

Cieľom vyhnívacích nádrží na ČOV je transformácia organického uhlíka viazaného v čistiarenskom kale na bioplyn (hlavne na metán), čím sa zníži jednak objem (hmotnosť) produkovaného kalu (prevádzkovateľ platí za hmotnosť kalu odvázaného na ďalšie nakladanie s kalom), jednak sa zlepšia hygienické a senzorické vlastnosti kalu a v neposlednom rade sa vyrobí tepelná a elektrická energia, ktorá sa využije alebo sa ekonomicky zhodnotí, čo je zdrojom ziskov prevádzkovateľa ČOV. Preto je snahou prevádzkovateľa čo najväčšie využitie a zhodnotenie bioplynu (metánu) a v maximálnej miere zamedzenie úniku bioplynu do ovzdušia. Okrem bioplynu sa tvoria v procese aj rôzne iné plynné zložky, ktoré sú súčasťou produkovaného bioplynu, alebo sa tvoria mimo cieľného fermentačného procesu.

V rámci definovania metánu ako skleníkového plynu sa hľadajú zdroje metánu aj mimo cieľnej produkcie bioplynu vo vyhnívacích nádržiach ČOV. Je dokázané, že tvorba metánu (ale aj sulfánu



Obrázok 5.6: Vyhnívacie nádrže na ČOV Trnava – Zeleneč (foto: Bodík)

a iných plynov) sa začína už aj v kanalizačnom potrubí a úniky metánu sú na prečerpávacích staniaciach na dlhých potrubných systémoch, na vstupných čerpacích staniaciach na ČOV. Preto sa v ostatnom období zakrývajú objekty vstupných čerpacích staníc, objekty hrablíc, príp. aj lapáky pieskov na ČOV s cieľom obmedziť emisie týchto plynov do ovzdušia, hlavne ak sú v blízkosti obydľí.

Asi 90 % všetkých emisií metánu z odpadových vôd na Slovensku je z odpadových vôd akumulovaných v žumpách (septikoch, trativodoch...). Tým, že Slovensko nemá napojených asi 30 % obyvateľov na kanalizačné a čistiarenské systémy, produkcia metánu zo žump je pomerne intenzívna hlavne vtedy, ak sa žumpy zahusťujú neregulovaným prečerpávaním do potokov a na polia.

V nasledujúcom texte sú uvádzané niektoré typické úniky bioplynu alebo zápachových zložiek z procesov stabilizácie kalov na ČOV:

- Únik plyných emisií zo zahusťovania surových kalov
 - Gravitačné zahusťovanie kalov prebieha obvykle v otvorených zahusťovacích gravitačných nádržiach, kde je produkcia bioplynu zanedbateľná (nenabehli ešte anaeróbne procesy tvorby metánu). Únik metánu je v týchto nádržiach nepravdepodobný, únik iných zápachových zložiek (NH_3 , H_2S) je možný v závislosti od kvality a zloženia surových odpadových vôd (podiel priemyselných odpadových vôd, teplota a pH vody).
- Únik plyných emisných látok z procesu anaeróbnej stabilizácie kalov na ČOV
 - Vyhnívacia nádrž musí byť plynotesná a hermeticky uzavretá.
 - Vyhnívacia nádrž musí byť dimenzovaná na optimálne využitie podľa množstva surového kalu na základe výpočtu objemového zaťaženia nádrže; objemové zaťaženie je množstvo or-

ganickej sušiny v použítom substráte (v kg alebo v t), ktoré je dodávané na 1 m³ reaktora za jeden deň.

- Stabilizačný proces musí byť riadený a musí viesť k dostatočnému rozloženiu organických látok tak, že výsledný vyhnitý kal je stabilizovaný produkt s nízkym podielom biologicky rozložiteľných organických látok bez zápachu. Prevádzkové parametre určené na fermentáciu podľa druhu suroviny musia zabezpečiť:
 - a) optimálne objemové zaťaženie nádrže organickou sušinou (na Slovensku prevádzkované obvykle v rozsahu 1 – 2 kg/m³.d);
 - b) správnu teplotu (na Slovensku dominuje mezofilný proces v rozsahu najmä 35 – 45 °C, termofilný proces nie je v súčasnosti prevádzkovaný na žiadnej ČOV);
 - c) dostatočnú zdržnú dobu na fermentáciu podľa druhu vstupných surovín a použitej technológie (odporúčaná doba zdržania je 18 – 20 dní, avšak reálne sú aj vyššie doby zdržania na slovenských ČOV).
- Úniky bioplynu do ovzdušia
 - Primárne opatrenie na zníženie obsahu zlúčenín síry v bioplyne ešte pred jeho spaľovaním musí byť zabezpečené, ak je to nákladovo primerané k environmentálnemu prínosu. Odporúčajú sa zrážacie procesy (Fe, Al) alebo mikrooxidačné procesy.
 - Pri spaľovaní bioplynu na poľnom horáku, ktorý sa využíva
 - a) pri havarijnom odvode bioplynu,
 - b) pri prechode bioplynu rozhraním medzi technologickým priestorom a ovzduším.
 Spaľovanie na poľnom horáku je vlastne havarijný stav, keď nie je možné ináč spracovať vznikajúci bioplyn (nefunkčná KGJ aj nefunkčný kotol na bioplyn) a aby sme nevypúšťali bioplyn priamo do ovzdušia, tak bioplyn je presmerovaný na poľný horák. Ide o špeciálne horáky, ktoré sa zapalujú pri prechode bioplynu s cieľom jeho spálenia na CO₂.
- Únik plyných pachových látok z uskladňovacej nádrže kalov
 - Uskladňovacie nádrže kalov po vyhnívaní sú často otvorené nádrže, kde ešte dobiehajú procesy tvorby plynov, ktoré môžu byť zdrojom emisie bioplynu, resp. zápachu. V rámci (ekonomických) možností sa odporúča uzavrieť a účinne utesniť alebo zakryť tento priestor a zachytené plyny odvádzať na čistenie alebo iné zneškodnenie.
- Prevádzka kalového a plynového hospodárstva na ČOV musí mať prijaté účinné technicko-organizačno-bezpečnostné opatrenia v čo najväčšom rozsahu pri bežnej prevádzke aj pri havarijných a poruchových stavoch. Opis prijatých opatrení na obmedzovanie zápachu musí byť súčasťou prevádzkového poriadku, kde sa obvykle uvádza napr.:
 - Únik bioplynu, resp. pachových látok do ovzdušia je odporúčané pravidelne monitorovať a výsledky monitorovania zaznamenávať.
 - Čistením vzdušiny s pachovými látkami sa rozumie odstraňovanie pachových látok zo vzdušiny v biofiltri alebo iným účinným odlučovaním (napr. ionizačné zariadenie).
 - Zneškodnením sa rozumie ich spaľovanie napríklad v kogeneračnej jednotke, v plynovom kotli na výrobu tepla alebo na poľnom horáku.
 - Činnosť biofiltra musí byť kontinuálna.
 - Voda z procesu – fugát – musí byť zachytávaná, a ak je to možné, opätovne využívaná v procese alebo odvádzaná na čistenie.

5.2.4. Bioplynové stanice

Bioplynová stanica je technologické zariadenie na výrobu bioplynu z organických materiálov, a to procesom anaeróbnej fermentácie. Biochemické procesy prebiehajúce v reaktoroch bioplynových staníc sú prakticky identické ako na skládkach komunálnych odpadov a zjednodušený mechanizmus tvorby bioplynu je znázornený na obr. 5.1.

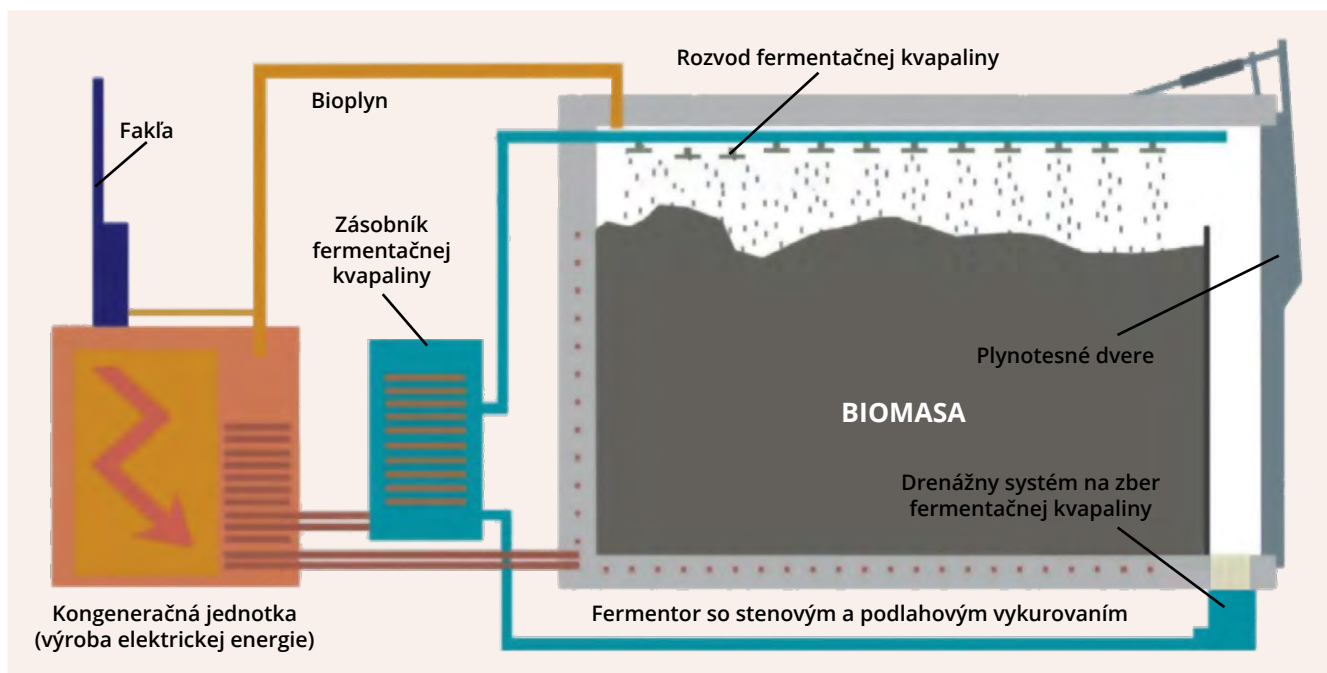
Na základe spracovaných surovín môžeme bioplynové stanice rozdeliť do nasledovných skupín:

- **poľnohospodárske bioplynové stanice** – tieto zariadenia spracovávajú hlavne suroviny z poľnohospodárskej výroby. Medzi tieto materiály patrí najmä odpad (resp. vedľajší produkt) zo živočíšnej výroby, ako hnojovica, hnoj alebo trus. K ďalším materiálom patria suroviny z rastlinnej výroby, ktoré tvorí rastlinný odpad, pozberové zvyšky a v posledných rokoch aj cielene pestované energetické plodiny.
- **priemyselné bioplynové stanice** – spracovávajú najmä odpady z rôznych priemyselných výrob. Väčšinou ide o odpady z agropotravinárskeho priemyslu (výpalky z výroby liehu, odpadové oleje, odpady z bitúnkov, odpady z rôznych potravinárskych či farmaceutických fermentačných výrob...).
- **komunálne bioplynové stanice** – tieto stanice sú budované zväčša s väčšinovým vlastníctvom obcí. Spracovávajú komunálne odpady, kde najväčší podiel tvorí biologicky rozložiteľný podiel komunálneho odpadu, odpad z reštaurácií a jedální a zelený odpad z údržby obecnej zelene. Za samostatnú podskupinu komunálnych bioplynových staníc môžeme považovať anaeróbne spracovanie čistiarenských kalov na komunálnych čistiarnach odpadových vôd, tejto skupine sa budeme venovať samostatne.

Uvedené rozdelenie bioplynových staníc nie je striktné, často ide o kombináciu spracovávania materiálov z poľnohospodárskej, priemyselnej, resp. komunálnej sféry (Hutňan, 2010).

Základná schéma procesu (so zameraním na bioplyn)

Z technologického hľadiska rozlišujeme dva druhy bioplynových staníc – suché a mokré. Suché bioplynové stanice (často nazývané aj „garážové“) spracovávajú substrát s vyššou sušinou (> 20 – 30 %), reálne ide hlavne o zelený odpad (trávna a kukuričná siláž, slamnatý maštalný hnoj, hydinový trus, cukrovarnícke rezky, slama a seno, pokosená tráva, organický odpad z domácností). Výroba bioplynu prebieha vo fermentoch, ktoré majú tvar garáže. Fermentory sa naplňujú a vyskladňujú pomocou nakladača. V každom fermentore prebieha výroba bioplynu samostatne po dobu 4 – 5 týždňov. V spodnej časti fermentora sa zachytáva uvoľnená šťava (perkolát), ktorá je odvádzaná do fermentačného procesu. Vyfermentovaná biomasa (pripomína klasický kompost) sa používa ako očkovač látka do ďalšej fázy procesu a zvyšok sa používa ako hodnotné organické hnojivo. Vytvorený bioplyn sa spaľuje v kogeneračnej jednotke, ktorá vyrába elektrickú energiu a teplo. Časť vyrobenej tepelnej energie je použitá na ohrev fermentovanej biomasy vo fermentoch.

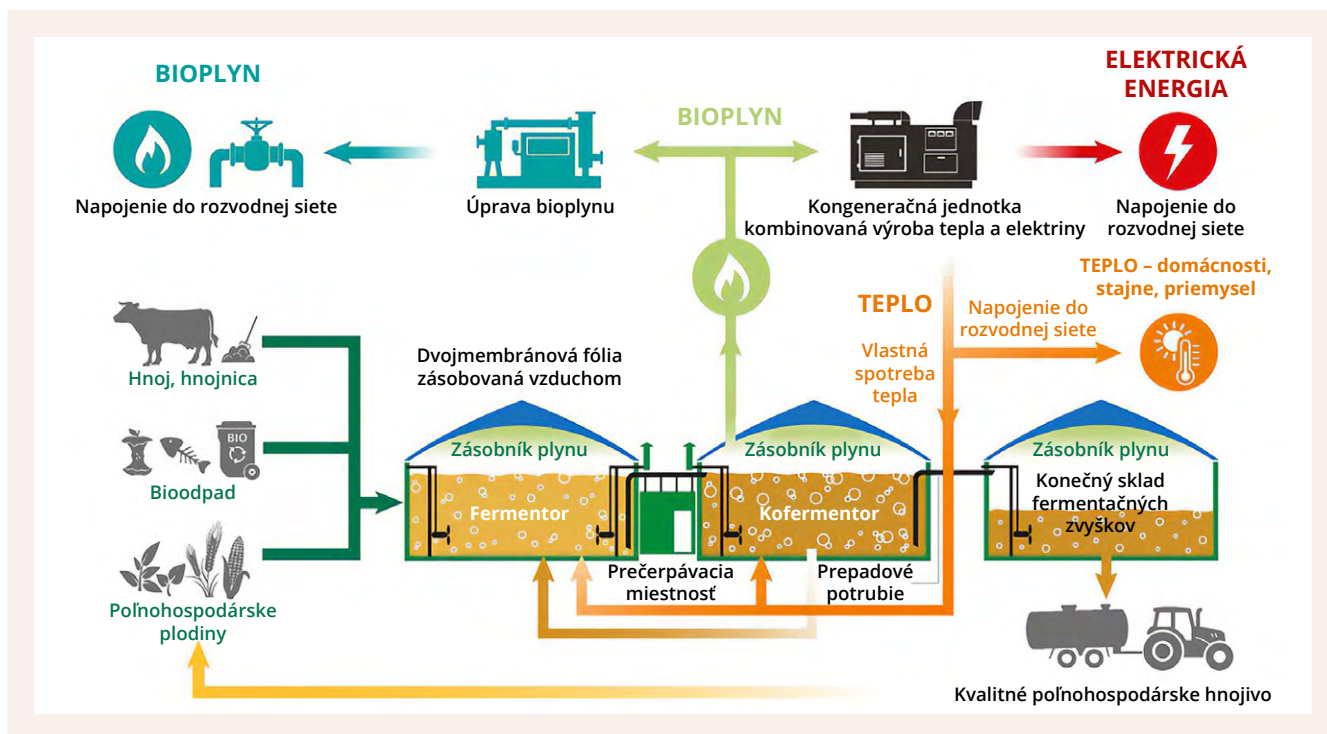


Obrázok 5.7: Bioplynová stanica suchého typu (www.agraservis.sk)

Bioplynové stanice mokrého typu spracúvajú substráty so sušinou do cca 20 %, pričom ako substráty sa používajú prevažne cielene pestované energetické suroviny, ale aj odpady bohaté na organický uhlík. Tieto substráty sa dávajú priamo do fermentora (reaktor, digester), pričom fermentor je obvykle valcovitá zateplená betónová nádrž, ktorá je plynotesne uzavretá. Plynotesnosť nádrže chráni reaktor pred vstupom vzduchu z vonkajšieho prostredia (čiastočne sa vzduch môže dostať do reaktora so substrátom), ale aj pred únikmi plynov z reaktora do ovzdušia.

Na dosiahnutie optimálneho kontaktu substrátu s anaeróbnou biomasou (kalom) sa reaktory intenzívne premiešavajú. Sušina v reaktore by nemala byť vyššia ako 15 % (optimálne 4 – 12 %), aby sa zmes v reaktore dobre a efektívne premiešavala. Na zabezpečenie optimálnej teploty (35 – 45 °C) sa na steny fermentora umiestňujú výhrevné telesá v podobe teplovodných okruhov. V štandardnej technologickej linke bioplynovej stanice sa sfermentovaný substrát prečerpáva z fermentora do koncového skladu. Kapacita tejto nádrže by mala pokrývať aspoň 6-mesačnú produkciu zariadenia. Keďže sa v koncovom sklade ešte produkuje (dobieha) bioplyn, je vhodné aj tento reaktor zastrešiť a zabrániť voľnému úniku bioplynu do ovzdušia (Gaduš, 2021).

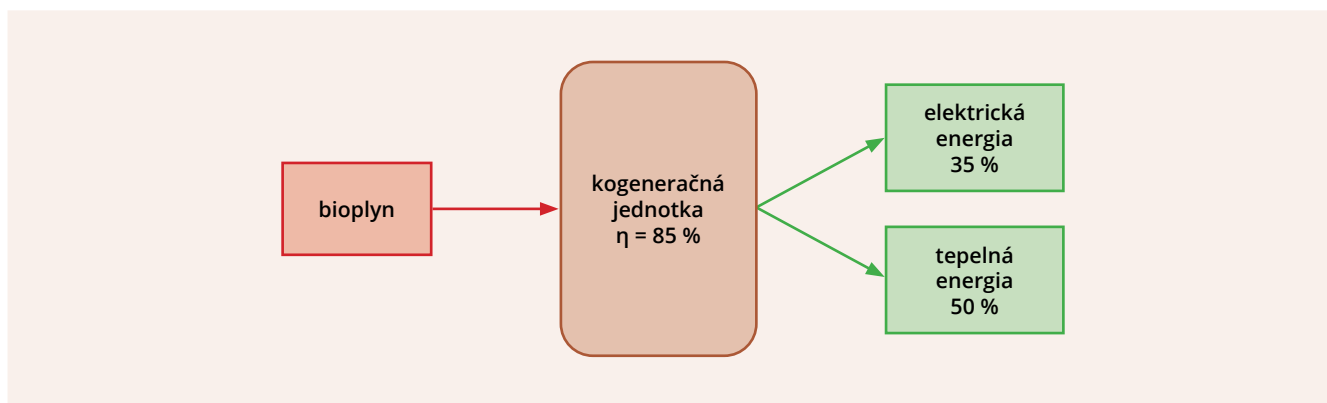
Významným produktom fermentačného procesu v bioplynových staniciach je digestát (fermentačný zvyšok). Ide o zvyškovú časť z pôvodného substrátu, v ktorom sa nachádza aj kal (mikroorganizmy), ktoré sa podieľali na rozklade substrátu vo fermentore. Stále je to však hmota bohatá na organický podiel s vysokým obsahom rôznych živín (dusík, fosfor, soli a pod.), ktorá môže byť ešte využitá ako organické hnojivo na poľnohospodárskej pôde. Pred jej ďalšou aplikáciou na pôdu sa obvykle ešte separuje na tuhú a kvapalnú frakciu (separát a fugát). Dobre prevádzkovaná bioplynová stanica produkuje digestát, ktorý je stabilizovaný (minimálne podlieha rozkladu, výrazne nezapácha). Vzhľadom na to, že ešte obsahuje aktívne mikroorganizmy, ktoré ešte majú podmienky na rozklad zvyškového substrátu v digestáte, určitá forma zápachu sa môže vyskytnúť hlavne v letných podmienkach (Hutňan, 2010).



Obrázok 5.8: Technologická schéma „mokrej“ bioplynovej stanice (www.imao.sk)

Používanie digestátu je legislatívne upravené v zákone č. 136/2000 Z. z. o hnojivách v znení neskorších predpisov (novela č. 394/2015 Z. z.). Použitie digestátu na poli je podmienené žiadosťou o povolenie Ústredného kontrolného a skúšobného ústavu poľnohospodárskeho (ÚKSUP). Podkladom na vydanie povolenia je analýza z akreditovaného laboratória, v ktorej je uvedený obsah sušiny, organickej sušiny, hodnota pH, obsah dusíka, fosforu, draslíka a horčíka, hodnoty rizikových prvkov kadmium, olovo, chróm, arzén, nikel a ortuť a tiež mikrobiologické parametre. Digestát nie je podľa platnej legislatívy možné aplikovať na pôdu, ak je zamokrená, pokrytá vrstvou snehu alebo zamrznutá. Na pôdy v zraniteľných oblastiach navyše nesmie byť aplikovaný digestát v zakázaných obdobiach (príloha č. 2 v zákone o hnojivách) (Fečke Gyöngyová, 2021).

Vznikajúci bioplyn (cieleno vyrábaný) je obvykle použitý v kogeneračnej jednotke, ktorej hlavnú časť tvorí spaľovací motor spojený s generátorom vyrábajúcim elektrický prúd. Jeho konštrukcia umožňuje komplexne využiť odpadové teplo motora vďaka sústave výmenníkov „spaliny-voda, olej-voda a voda-voda“. Vyrobená elektrina je čiastočne využívaná na vlastnú spotrebu (všetky elektrické zariadenia v bioplynovej stanici slúžiace na výrobu elektriny, ide približne o 7 % z celkovej produkcie elektriny, v závislosti od použitej technológie a vstupných surovín) a zvyšok je dodávaný cez trafostanicu do verejnej elektrizačnej prenosovej sústavy (Gaduš, 2021).



Obrázok 5.9: Schematické rozdelenie energie bioplynu v kogeneračnej jednotke

Pri plánovaných alebo neplánovaných odstávkach niektorej časti technológie nie je možné kontinuálne vznikajúci bioplyn spotrebovať. Preto má každá bioplynová stanica inštalovaný horák prebytočného plynu, a teda nedochádza k vypúšťaniu bioplynu do ovzdušia ani k zápachu (Fečke Gyöngyová, 2021).

Okrem elektrickej energie je v bioplynovej stanici produkované ešte teplo ako vedľajší produkt výroby elektriny. Po spálení bioplynu v kogeneračnej jednotke je teplo z výfukových plynov využívané čiastočne na ohrev fermentorov a zvyšok je využívaný na iné účely. Prevádzkovatelia majú často problém s efektívnym využitím odpadového tepla, jeho využitie je zmysuplné napr. pri sušení potravín, na ohrev skleníkov, budov, na výrobu chladu a pod.

Opis možných problémov a ich riešení (so zameraním na bioplyn a jeho zápachové zložky)

Cieľom bioplynových staníc je výroba bioplynu a jeho následná transformácia na tepelnú a hlavne elektrickú energiu, ktorá je zdrojom ziskov prevádzkovateľa BPS. Preto je snahou prevádzkovateľa čo najväčšie využitie a zhodnotenie bioplynu (metánu) a v maximálnej miere zamedzenie úniku bioplynu do ovzdušia. Okrem bioplynu sa tvoria v procese aj rôzne iné plynné zložky, ktoré sú súčasťou produkovaného bioplynu, alebo sa tvoria mimo cieleného fermentačného procesu. V nasledujúcom texte sú uvádzané niektoré typické úniky bioplynu alebo zápachových zložiek:

- Únik plynných emisií zo skladov vstupných materiálov
 - Bioplynové stanice využívajúce silážované substráty často evidujú problémy s unikajúcim zápachom. Po naplnení silážnej jamy je nutné čo najrýchlejšie ju hermeticky prekryť tenkou prilnavou fóliou a hrubšou konečnou fóliou a rovnomerne ju po celej ploche zaťažiť. Takto zakrytá a utesnená silážovaná hmota nepodlieha kazeniu, a teda nie je zdrojom zápachu. Nedochádza ani k vstupu zrážok a tvorbe silážnych štiav.
 - Ak je bioplynová stanica pridruženou činnosťou chovu hospodárskych zvierat, úniky zápachu sú častou príčinou problémov. Ide o úniky amoniaku zo skladovania hnojovice, močovky, resp. iných dusík obsahujúcich zložiek. Je potrebné zabezpečiť uzavretie týchto priestorov, odťah vzdušnín a ich čistenie, napr. procesom biofiltrácie.
 - Ak sa na bioplynovej stanici realizuje hygienizácia potrebná pri spracovaní určitých vedľajších živočíšnych produktov, musí byť vykonávaná v uzavretých priestoroch zabezpečených proti úniku emisií pachových látok.
- Únik plynných pachových látok z procesu samotnej fermentácie
 - Fermentačná nádrž musí byť plynotesná a hermeticky uzavretá.
 - Fermentačná nádrž musí byť dimenzovaná na optimálne využitie podľa druhu a množstva spracúvanej suroviny na základe výpočtu objemového zaťaženia fermentora; objemové zaťaženie fermentora je množstvo organickej sušiny v použitom substráte (v kg alebo v t), ktoré

je dodávané na 1 m³ reaktora za jeden deň. Ak sa napr. denne dávkuje do fermentora 20 ton substrátu, ktorý obsahuje 80 % organickej zložky, tak pre výpočet zaťaženia použijeme hodnotu 16 ton organickej zložky, ktorú pri výpočte zaťaženia vzťahujeme na objem fermentora (napr. 8 000 m³), potom výsledné zaťaženie bude 2 kg/m³.deň. Mezofilné fermentory s dokonalým premiešavaním majú medzné objemové zaťaženie na úrovni 4 kg org. sušiny/m³. deň. Zariadenie je navrhované tak, aby túto podmienku spĺňalo s dostatočnou rezervou.

- Fermentačný proces musí byť riadený a musí viesť k dostatočnému rozloženiu organických látok tak, že výsledný digestát je stabilizovaný produkt s nízkym podielom biologicky rozložiteľných organických látok bez zápachu. Prevádzkové parametre určené na fermentáciu podľa druhu suroviny musia zabezpečiť:
 - a) optimálne objemové zaťaženie fermentora organickou sušinou podľa druhu suroviny,
 - b) správnu teplotu (mezofilný proces v rozsahu najmä 35 – 45 °C, termofilný proces najmä v rozsahu 45 – 60 °C),
 - c) dostatočnú zdržnú dobu na fermentáciu podľa druhu vstupných surovín a použitej technológie,
 - d) ak ide o spracovanie vedľajších živočíšnych produktov, požiadavky podľa čl. 10 a prílohy V nariadenia Komisie (EÚ) č. 142/2011 z 25. februára 2011, ktorým sa vykonáva nariadenie Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 1069/2009, ktorým sa ustanovujú zdravotné predpisy týkajúce sa vedľajších živočíšnych produktov.
- Únik plyných pachových látok z koncového skladu fermentačných zvyškov, ktoré môžu byť zdrojom zápachu
 - Koncový sklad má väčšinu času v roku na svojom povrchu vytvorenú pevnú krustu, ktorá zabraňuje významnému úniku pachových látok.
 - Nie je povinnosťou zakrytie a opláštenie koncového skladu, avšak v prípade blízkosti obytných zón, resp. spracovania potenciálne zápachových substrátov sa odporúča zväziť opatrenia na zamedzenie ich šírenia do okolia.
 - Kapacita skladovacieho priestoru na fermentačné zvyšky musí pokryť najmenej štvormesačnú (optimálne šesťmesačnú) produkciu digestátu. Do tejto kapacity sa nezarátava časť digestátu, ktorý sa bezodkladne ďalej spracúva, napríklad fugát odvádzaný na čistenie/čistiareň odpadových vôd.
- Úniky bioplynu do ovzdušia
 - Primárne opatrenie na zníženie obsahu zlúčenín síry v bioplyne ešte pred jeho spaľovaním musí byť zabezpečené, ak je to nákladovo primerané k environmentálnemu prínosu. Odporúčajú sa zrážacie procesy (Fe, Al) alebo mikrooxidačné procesy.
 - V období rozbehu generátora, údržby alebo mimo prevádzky kvôli poruche musí byť poľný horák bioplynu schopný zlikvidovať všetko vyrobené množstvo bioplynu. Je zapojený na plynovod a zapaluje sa automaticky pri prekročení povoleného tlaku v plynojeme. Vylučuje samovoľné uvoľňovanie bioplynu, ak je plynový motor mimo prevádzky.
- Prevádzka bioplynovej stanice musí mať prijaté účinné technicko-organizačné opatrenia na elimináciu zápachu v čo najväčšom rozsahu pri bežnej prevádzke aj pri havarijných a poruchových stavoch. Opis prijatých opatrení na obmedzovanie zápachu musí byť súčasťou prevádzkového poriadku, kde sú opísané opatrenia, ako napr.:
 - Únik pachových látok do ovzdušia musí byť pravidelne monitorovaný a výsledky monitorovania zaznamenávané.
 - Substrát je manipulovaný a dopravovaný v technologickom zariadení potrubnými systémami pomocou čerpadiel.
 - Čerpadlá a miešadlá (homogenizátory), ktoré môžu spôsobovať únik médií, sú umiestnené vo vnútri zásobníkov.

- Nevyhnutné otvory v betónovom strope (najmä manipulačné) sú za bežnej prevádzky uzatvorené.
- KGJ je konštruovaná s dostatočnou kapacitou tak, aby nároky na palivo (bioplyn) boli väčšie, ako je jeho vznik, čím sa vylúči možnosť prebytku a vypúšťania bioplynu do poľného horáka. Únik bioplynu do okolitého ovzdušia vrátane súvisiaceho vplyvu na jeho čistotu a zápach je prakticky vylúčený.
- V prípade poruchy motora KGJ, prípadne iného mimoriadneho stavu bude vyrábaný bioplyn spaľovaný núdzovo v poľnom horáku.
- Ak skladovanie digestátu alebo jeho aplikácia na pôdu spôsobuje v okolí intenzívny zápach, znamená to, že fermentačný proces nie je dostatočne kvalitný. Vtedy sa musí prehodnotiť technologický proces fermentácie, najmä:
 - a) upraviť skladbu surovín,
 - b) znížiť objemové zaťaženie reaktora organickou sušinou,
 - c) predĺžiť zdržnú dobu fermentácie,
 - d) hermetizovať skladové priestory,
 - e) zabezpečiť účinnejšie čistenie emisií pachových látok a striktne dodržiavať pracovnú disciplínu.
- Vyššiu stabilitu digestátu a zníženie tvorby zápachu pri spracovaní živočíšnych zvyškov možno dosiahnuť viacstupňovou fermentáciou.
- Čistením vzdušiny s pachovými látkami sa rozumie odstraňovanie pachových látok zo vzdušiny v biofiltri alebo iným účinným odlučovaním.
- Činnosť biofiltra musí byť kontinuálna.
- Voda z procesu – fugát – musí byť zachytávaná, a ak je to možné, opätovne využívaná v procese alebo odvádzaná na čistenie.
- Musia byť vykonané opatrenia na zabránenie priesakov odpadovej vody a iných kvapalných odpadov do pôdy.

5.3. Odporúčania pri povoľovaní zariadení na výrobu bioplynu

Podľa zákona č. 24/2006 Z. z. o posudzovaní vplyvov na životné prostredie v znení neskorších predpisov prílohy č. 8 sa zariadenia na výrobu bioplynu, ak sa ďalej využívajú na výrobu elektrickej energie, pary, alebo teplej vody, povinne posudzujú, ak ich kapacita je rovná alebo presiahne 50 MW, a podliehajú zisťovaciemu konaniu, ak ich kapacita je v rozmedzí od 5 MW do 50 MW. Ak projekt na výstavbu zariadenia na výrobu bioplynu obsahuje aj podzemné plynojemy, potom nasleduje zisťovacie konanie bez limitu, ak obsahuje nadzemné plynojemy, potom zisťovacie konanie nastupuje pri kapacitách 50- až 100-tisíc m³ a povinné hodnotenie pri kapacite nad 100-tisíc m³. Ak sa na výrobu bioplynu používajú aj odpady, potom zisťovacie konanie je povinné pri kapacite zariadenia od 5 000 ton odpadov za rok.

Už v rámci procesu posudzovania vplyvov na životné prostredie je možné do požiadaviek zahrnúť aj závery uvedené v predchádzajúcich kapitolách.

Podľa zákona č. 39/2013 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia v znení neskorších predpisov prílohy č. 1 integrovanému povoleniu podliehajú prevádzky:

- 1.1. Spaľovanie palív v prevádzkach s celkovým menovitým tepelným príkonom rovným alebo väčším ako 50 MW;
- 5.3.b) Zhodnocovanie alebo kombinácia zhodnocovania a zneškodňovania odpadu, ktorý nie je nebezpečný, s kapacitou väčšou ako 75 t za deň, ktoré zahŕňa jednu alebo viacero z nasledovných činností, ak nezahŕňa činnosti, na ktoré sa vzťahujú osobitné predpisy (napr. zákon č. 364/2004 Z. z., zákon č. 442/2002 Z. z. o verejných vodovodoch a verejných kanalizáciách

a o zmene a doplnení zákona č. 276/2001 Z. z. o regulácii v sieťových odvetviach v znení neskorších predpisov, nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd): 1. biologická úprava.

Menšie zariadenia sa povoľujú podľa čiastkových zákonov (zákon č. 364/2004 Z. z., zákon č. 442/2002 Z. z. o verejných vodovodoch a verejných kanalizáciách, zákon č. 137/2010 Z. z. o ovzduší, zákon č. 79/2015 Z. z. o odpadoch).

Zákon č. 137/2010 Z. z. (§ 9 ods. 1) umožňuje povolovaciemu orgánu prihliadať pri stanovení emisných limitov k požiadavkám najlepších dostupných techník aj pre zariadenia, ktoré nepodliehajú integrovanému povoleniu. Relevantné najlepšie dostupné techniky BAT sú uvedené vo vykonávacích rozhodnutiach Komisie:

- 2016/902, ktorým sa v súlade so smernicou Európskeho parlamentu a Rady 2010/75/EÚ stanovujú závery o najlepších dostupných technikách (BAT) pre systémy bežného čistenia odpadových vôd/odpadových plynov a nakladania s nimi v sektore chemického priemyslu;
- 2018/1147, ktorým sa podľa smernice Európskeho parlamentu a Rady 2010/75/EÚ stanovujú závery o najlepších dostupných technikách (BAT) pri spracovaní odpadu. Aplikujú sa BAT uvedené v kapitole 1. Všeobecné závery o BAT (predovšetkým v kapitole 1.3. Emisie do ovzdušia) a v kapitole 3. Závery o BAT týkajúce sa biologickej úpravy odpadu (predovšetkým v kapitole 3.3. Závery o BAT týkajúce sa anaeróbnej úpravy odpadu). Tieto BAT sú vhodné aj pre zariadenia, ktoré nevyužívajú odpady na výrobu bioplynu.

Pre zariadenia na výrobu bioplynu v prípade, ak sa vyrobený bioplyn používa na výrobu energie, pary alebo tepla, sa aplikujú emisné limity a požiadavky uvedené v prílohe č. 7 k vyhláške MŽP SR č. 410/2012 Z. z., ktorou sa vykonávajú niektoré ustanovenia zákona o ovzduší v znení neskorších predpisov, časť A Palivovo-energetický priemysel. Pri výrobe bioplynu sa aplikujú požiadavky časti A kap. 6 Výroba bioplynu.

6. ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- Alhamdani, Yousef A., et al., The estimation of fugitive gas emissions from hydrogen production by natural gas steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (14), 2017, P 9342 – 9351.
- Ameling et al., 'The coke scenario of the German and EU15 steel industry', *Stahl und eisen*, 124 (9), 2004, p. 25 – 34.
- Bell, David A., Brian F. Towler, and Maohong Fan. *Coal gasification and its applications*. William Andrew, 2010.
- Blomberg et al., 'Large Scale Biomass Gasification Plant Integrated t a PC Boiler', *Power-Gen Europe 2012*, Cologne (Germany), 2012.
- Bodík, I., Sedláček, S., Kubaská, M.: Možnosti spracovania biomasy s cieľom produkcie bioplynu na ČOV, Zborník odborného seminára: Produkcia bioplynu, pyrolýza a splyňovanie – efektívny spôsob zhodnotenia biomasy ako obnoviteľného zdroja energie, NOI Bratislava 2010, s. 80-88,
- Bodík, I.: Spotreba a produkcia energie na slovenských ČOV. 7. konferencia s medzinárodnou účasťou ODPADOVÉ VODY 2012 Štrbské Pleso, 17. – 19. október 2012.
- Brandin et al., Unit operations for production of clean hydrogen-rich synthesis gas from gasified biomass, *Biomass and Bioenergy*, 35, (1), 2011, p. S8 – S15.
- Brinkmann, T., Santonja, G. G., Yükseler, H., Roudier, S., & Sancho, L. D., Best available techniques (BAT) reference document for common waste water and waste gas treatment/management systems in the chemical sector. Publications Office of the European Union, 2016.
- Dohányos, M., Zábranská, J., Jeníček, P., Fialka, P., Kajan, M.: *Anaerobní čistírenské technologie*. NOEL 2000, s. r. o., Brno, 1998.
- Drtil, M., Hutňan, M.: *Technologický projekt*, vydavateľstvo SCHK 2013, ISBN 978-80-89597-11-6.
- E4Tech, *Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes*, NNFCC, 2009.
- Eurofer, *Review of coke oven plants chapter*, 2007, p. 62.
- Eurofer, *Review section on minimising leakage between coke oven chamber and heating chamber*, 2007, p. 1.
- European Commission, *BREF on Emissions from Storage (EFS)*, 2006.
- Fečke Gyöngyová, E.: *Bioplynové stanice – kvalita ovzdušia*. SAŽP, 2021.
- Feng, Y., and Shaoping X., Blue-coke production technology and the current state-of-the-art in China, *Carbon Resources Conversion* 3 (2020), p. 82 – 94.
- Gaduš, J.: *Súčasný stav a perspektívy bioplynu a biometánu na Slovensku*. Webinár SPNZ o podpore biometánu, 2021.
- Haydary, J., *Modelling of two stage gasification of waste biomass*. *Chemical engineering transactions* 61, 2017, P. 1465 – 1470.
- Haydary, J., *Chemical Engineering Process Design and Simulation-Aspen Plus and Aspen HYSYS Applications*, USA, Wiley, 2019.
- Haydary, J., Šuhaj, P., Husár, J., *Waste biomass to methanol-optimisation of gasification agent to feed ratio*. In *Biomass conversion and biorefinery*, 11, 2021, p. 419 – 428.

- Haydary, J., Thermochemical Recycling of Carbon-Based Solid Waste, In Re-Use and Recycling of Materials Solid Waste Management and Water, 1. vyd. Dánsko: River Publishers, 2019, p. 297 – 311.
- Haydary, J., Výroba vodíka termickými a termickokatalytickými metódami. In Alternatívne zdroje energie – vodíkové technológie. 1. vyd. Bratislava, Slovenská chemická knižnica, 2021, p. 19 – 36.
- Higman ,C., and Van der Burgt, M., Gasification, Second Edition, Gulf Professional Publishing, 2008.
- Hrabčák, M.: Emisie zo skládok odpadov. Konferencia ENVIRO 2022, Štrbské Pleso, 11. – 13. 5. 2022.
- Hutňan, M., Špalková, V., Kolesárová, N., Lazor ,M.: Produkcia bioplynu z biomasy, Zborník odborného seminára: Produkcia bioplynu, pyrolýza a splyňovanie – efektívny spôsob zhodnotenia biomasy ako obnoviteľného zdroja energie, vydavateľstvo NOI Bratislava 2010, s. 4-35.
- Hutňan, M., Špalková, V., Lazor, M., Kolesárová, N.: Bioplynové stanice. Zborník odborného seminára: Produkcia bioplynu, pyrolýza a splyňovanie – efektívny spôsob zhodnotenia biomasy ako obnoviteľného zdroja energie, vydavateľstvo NOI Bratislava 2010, s. 49-57
- Jazie, Ali A. – Haydary, J. Abed, A. Suhad , Mohamed F. . Hydrothermal liquefaction of Fucus vesiculosus algae catalyzed by H β zeolite catalyst for Biocrude oil production, Algal Research-Biomass Biofuels and Bioproducts, 61, 2022, p. 1 – 13.
- Kaihu, H., and Hughes, R., The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. Chemical Engineering Journal 82, (1 – 3), 2001, p. 311 – 328.
- Lecomte, Thierry, et al. Best available techniques (BAT) reference document for large combustion plants. Industrial emissions directive 2010/75/EU (Integrated pollution prevention and control). No. JRC107769. Joint Research Centre (Seville site), 2017.
- Loison, R., Foch, P., & Boyer, A. , Coke: quality and production, Elsevier, 2014.
- Mandal, S., Bhattacharya, T. K., Verma, Kumar A., Haydary, J., Optimization of process parameters for bio-oil synthesis from pine needles (Pinus roxburghii) using response surface methodology. In Chemical Papers, 72, (3), 2018, p. 603 – 616.
- Mandal, S., Haydary, J., Bhattacharya, T. K., Tanna, H. R., Husár, J. – Ház, A., Valorization of Pine Needles by Thermal Conversion to Solid, Liquid and Gaseous Fuels in a Screw Reactor, Waste and Biomass Valorization, 10, 12, 2019, p. 3587 – 3599.
- Neuwahl, F, Cusano, G., Benavides, J. G., Holbrook, S., & Roudier, S., Best available techniques (BAT) reference document for waste incineration. Publications Office of the European Union: Luxembourg, 2019.
- Neuwirth et al., State-of-the-art plant technology for cokemaking, MPT International, 5, 2003, p. 38 – 48.
- Plickert, Performance values of iron and steel plants in Germany, UBA, 2007, p. 6.
- Roudier, S., Sancho, L. D., Remus, R., & Aguado-Monsonet, M., Best Available Techniques (BAT) reference document for iron and steel production: Industrial emissions directive 2010/75/EU: integrated pollution prevention and control (No. JRC69967), Joint Research Centre (Seville site), 2013.
- Schulz, H., Eder, B.: Bioplyn v praxi, vydavateľstvo Hel Ostrava 2004, ISBN 80-86167-21-6.
- Spath, Pamela L., and Margaret K. Mann. Life cycle assessment of hydrogen production via natural gas steam reforming. No. NREL/TP-570-27637, National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States), 2000.

- SPIRIT, a. s., MŽP SR, SHMÚ, NEIS V2009, december 2008.
- Stalherm et al., Cokemaking and the Environment, Steel Times International, 1995, p. 19 – 22.
- Stenzel, K., Holger T., Modern wastewater treatment in coke making plants — A new way for water recycling, Proc. 2015 AISTech Conf., Warrendale, PA: Assoc. Iron Steel Technol. 2015.
- STN 83 8108 Skládkovanie odpadov. Skládkový plyn (83 8108).
- Straka, F. a kol.: Bioplyn II., vydavateľstvo GAS, s. r. o. Praha 2006, ISBN 80-86020-19-3.
- Sun, A., Cheng, J., Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, Biore-source Technology 2002, 83, 1 – 11.
- Sun, P., Young, B., Elgowainy, A., Lu, Z., Wang, M., Morelli, B., & Hawkins, T., Criteria air pollutants and greenhouse gas emissions from hydrogen production in US steam methane reforming facilities., 2019,, 53(12), 7103 – 7113.
- Šuhaj, P., Haydary, J., Husár, J., Annus, J., Experimental verification of a pilot pyrolysis/split product gasification (PSPG) unit, Energy 244, 2022, p. 1 – 9.
- Šuhaj, P., Haydary, J., Husár, J., Steltenpohl, P., Catalytic Gasification of Refuse-Derived Fuel in a Two-Stage Laboratory Scale Pyrolysis/Gasification Unit with Catalyst Based on Clay Minerals. Waste Management. 85, (1), 2019, 1 – 10.
- USEPA, Emission Factor Documentation for AP-42. Section 12.2. Coke production, U. S. Environmental Protection Agency, 2001.
- USEPA, Risk Assessment Document for Coke Oven MACT Residual Risk, USEPA, 2003, p. 269.
- WB, Coke Manufacturing. Pollution Prevention and Abatement Handbook, The World Bank Group and UNEP, 1998, p. 286 – 290.
- Zhemin, D., et. al, A Review of Hydrogen Purification Technologies for Fuel Cell Vehicles. Catalysts 11, (3), 2021, P. 393.

Internetové odkazy

www.neispzsimple.shmu.sk

www.agraservis.sk

www.imao.sk

www.old.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/1ZOZP/odpady/odpady4.htm

www.slov-lex.sk (zákon č. 137/2010 Z. z., zákon č. 39/2013 Z. z., zákon č. 24/2006 Z. z., zákon č. 364/2004 Z. z., zákon č. 442/2002 Z. z., vyhláška MŽP SR č. 410/2012 Z. z.)

www.eur-lex.europa.eu (smernica 2010/75/EÚ, vykonávacie rozhodnutia Komisie 2016/902, 2018/1147)

www.eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference (BAT) Referenčné dokumenty (BREFs) pre Nakladanie s odpadovými vodami a odpadovými plynmi v chemickom priemysle/Manažérske systémy v chemickom priemysle, Chemical Sector, 2016.)

ISBN: 978-80-8213-112-6



Aktivita je realizovaná v rámci národného projektu
Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku.
Projekt je spolufinancovaný z Kohézneho fondu v rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia.