



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

MEMBRANOVA SEPARACE BIOPLYNU

MEMBRANE SEPARATION OF BIOGAS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tomáš Dedinský

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Lisý, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Ústav: Energetický ústav
Student: **Tomáš Dedinský**
Studijní program: Strojní inženýrství
Studijní obor: Energetické inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Martin Lisý, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Membranová separace bioplynu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Cílem diplomové práce bude návrh velikosti komerční jednotky membránové separace pro reálné podmínky stávajících zemědělských bioplynových stanic v ČR.

Cíle diplomové práce:

Zpracovat rešerši membránové separace.

Zpracovat bilanční výpočty tak, aby bylo možné navrhnout velikost reálné komerční jednotky membránové separace bioplynu ve vazbě na stávající provoz zemědělských bioplynových stanic.

Provést analýzu koncepčních řešení provozu bioplynové stanice bez kogeneračních jednotek

Seznam doporučené literatury:

ŠÍPEK, Milan (ed.). Membránové dělení plynů a par. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-864-1.

STRAKA, František a Michal DOHÁNYOS. Bioplyn: [příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů]. 2., rozš. a dopl. vyd. Praha [i.e. Říčany u Prahy]: GAS, 2006. ISBN 80-732-090-6.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práca sa zaoberá čistením bioplynu metódou membránovej separácie, a implementáciou tejto technológie na stávajúce prevádzky bioplynových staníc. Hodnotenie vplyvov a dopadov tejto implementácie je riešené z technického a ekonomického hľadiska.

ABSTRACT

The thesis handles the problem of biogas purification by membrane separation method, and its application on existing biogas plants. Assessing of impacts of this implementation is carried out from technical and economical point of view.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Membránová separácia, bioplyn, BioCNG, bioplynové stanice, ekonomická bilancia, energetická bilancia

KEY WORDS

Membrane separation, biogas, BioCNG, biogas plants, financial assessment, energetical assessment

BIBLIOGRAFICKÁ CITÁCIA

DEDINSKÝ, T. *Membranová separace bioplynu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 72 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Lisý, Ph.D..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu **Membránová separácia bioplynu** vypracoval samostatne, s použitím odbornej literatúry uvedenej v priloženom zozname

24 mája 2017

Tomáš Dedinský

POĎAKOVANIE

Týmto by som sa chcel poďakovať vedúcemu práce Ing. Martinovi Lisému za cenné informácie, poznámky a pomoc pri tvorbe tejto diplomovej práce.

Obsah

1	Úvod.....	13
2	Bioplyn	14
2.1	Hlavné zložky Bioplynu.....	15
2.2	Biomasa	15
2.3	Typy biomasy vhodné pre tvorbu bioplynu	16
2.3.1	Poľnohospodárske suroviny	18
2.4	Anaeróbna fermentácia	22
2.5	Požiadavky na nutrienty a substrát.....	24
2.5.1	Požiadavky na dusík.....	24
2.5.2	Požiadavky na síru	24
2.5.3	Požiadavka na fosfor	24
2.6	Poruchy procesu a ich odstránenie	24
3	Bioplynové stanice	26
3.1	Rozdelenie bioplynových staníc	27
3.2	Jednotka spracovania bioplynu	28
3.3	Poľnohospodárska bioplynová stanica	29
3.4	Čistiarenská BPS	30
3.5	BPS na skládkový plyn.....	31
3.6	Ostatné BPS.....	32
3.7	Podiel inštalovaných výkonov jednotlivých BPS v ČR.....	33
4	Membránová separácia.....	35
4.1	História	35
4.2	Bilancia membránovej separácie plynov	36
4.3	Kinetika transportu plynu membránou	37
4.4	Rozdelenie membrán	38
4.5	Membránové moduly v priemyselných aplikáciách.....	38
4.5.1	Polymérne membránové materiály	39
4.6	Separčný výkon polymérnych membrán.....	40
4.7	Štruktúra membrán.....	42
4.8	Membránové moduly	43
4.9	Technológia Membrain pre membránovú separáciu bioplynu	44
5	Bilančný návrh veľkosti komerčnej jednotky separácie bioplynu	47
5.1	Bilancia stávajúcich bioplynových staníc	49
5.2	Bilancia s technológiou membránovej separácie a KGJ.....	50
5.2.1	Maximalizácia výroby BioCNG	50
5.2.2	Hlavné parametre v jednotlivých prúdoch.....	53

5.2.3	Riešenia bez maximalizácie výroby BioCNG	55
5.3	Bilancia s technológiou membránovej separácie bez KGJ	59
5.4	Analýza koncepčných riešení variant a ekonomické vyhodnotenie	62
5.4.1	Ekonomická bilancia výroby BioCNG	62
5.4.2	Ekonomická bilancia z pohľadu poskytovateľa surového bioplynu .	64
6	Záver	68
7	Zoznam použitých symbolov a skratiek	69
8	Zdroje.....	71

1 Úvod

Problém týkajúci sa skladovania a narábania s odpadom v súčasnej dobe, kedy sa ho produkuje najväčšie množstvo v histórii, je veľmi významný. Veľkú časť tvoria biologicky rozložiteľné odpady, ktoré majú potenciál byť využité, a ktoré spolu s inými spáliteľnými nefosílnymi látkami sa označujú ako biomasa.

Obrovská perspektíva biomasy ako zdroja „čistej“ energie je založená na fakte, že suroviny majú pôvod v poľnohospodárstve, ktorého význam bude narastať aj v budúcnosti. Bioplyn, ako jedno z plynných biopalív a súčasne jeden z produktov spracovania biomasy, má vysoké percentuálne zastúpenie metánu a teda vysokú výhrevnosť. V súčasnosti sa vo veľkom však využíva iba na kogeneráciu. Spolu s rozvojom technológie sa neustále objavujú nové možnosti ako spracovávať OZE a alternatívne zdroje. Je vhodné rozvíjať a hľadať nové spôsoby využitia rôznych zdrojov OZE tak, aby sa zvyšovala konkurencieschopnosť nielen voči fosílnym zdrojom, ale aj voči ostatným odvetviam OZE. Taktiež je tu perspektíva znižovania závislosti republiky na importe ropy a iných palív životne dôležitých pre energetiku. Podstatnou súčasťou „príťažlivosti“ jednotlivých zdrojov energie je aj miera dotácií pre konkrétne odvetvie. Tie sa však menia na základe politickej situácie a sú najväčším faktorom vplývajúcim na životaschopnosť jednotlivých druhov OZE.

Vďaka metóde membránovej separácie sa objavila nová možnosť, ako sprostredkované využívať biomasu na pohon spaľovacích motorov, čo je veľmi perspektívne pole pôsobenia, najmä v mestských a prímestských oblastiach. V súčasnosti sa CNG používa ako palivo do vozidiel MHD, prípadne sa môže dotláčať do distribučných sietí zemného plynu.. Veľkou výhodou oproti fosílnym palivám sú aj omnoho nižšie hodnoty tvorených emisií a tiež nižší hluk motoru auta [8]

Témou tejto práce je vypočítať veľkosti odberov surového bioplynu z bioplynovej stanice na výrobu BioCNG v súčinnosti s rôznymi typmi kogeneračných jednotiek tak, aby sa zachovali ich požiadavky na palivo. Taktiež má za úlohu preskúmať koncept výroby BioCNG bez výroby elektrickej energie. Ďalším bodom je vykonať porovnanie týchto riešení z hľadiska energetického, materiálového a ekonomického.

Diplomová práca vznikla v súvislosti s riešením projektu TE02000077 „Smart Regions - Buildings and Settlements. Information Modelling, Technology and Infrastructure for Sustainable Development.

2 Bioplyn

Termín bioplyn stále nemá stanovený presný význam, a to najmä vďaka tomu, že nemá presne stanovené hranice zloženia.

Vďaka popularizačným snahám médií pojem bioplyn „zdomácnel“ ako synonymum síce páchnuceho, ale čistého zdroja energie. Nechceme tak vytvorili dojem bioplynu iba ako výstupu z rôznych biologických procesov, nie ako výstupu z anaeróbnej fermentácie. V tabuľke 1 sú uvedené hodnoty zloženia bioplynu, ktoré ho čiastočne definujú.

Tabuľka 1 Zloženie bioplynu [7][5]

Zložka	Obsah v %
Metán – CH ₄	45-75%
Oxid uhličitý CO ₂	25-48%
Vodík H ₂	0-3%
Sulfán H ₂ S	0,1-1%
Dusík	1-3%
Amoniak	Stopové množstvo

Skutočná história bioplynu začína tesne pred koncom 19. storočia, kde bioplyn vznikol ako produkt čistenia odpadných vôd v uzatvorených septikoch, čo umožňovalo do istej miery anaeróbnou fermentáciu usadenín. S touto praktikou pôvodne začali v Británii, v meste Exeter, a neskôr sa rýchlo rozšírila, hlavne do USA. Na počiatku 20. storočia vznikol design nových vyhnívacích nádrží, ktorých funkcia separácie kalu sa zakladala na princípe zdržania kalu v jednej nádrži(usadzovacej) a jeho vyhnívania v druhej. Boli známe pod názvom Emscherské studne, alebo Imhoffove nádrže. Bolo odporúčané, aby sa vzniknutý plyn zachycoval, a používal ako svetivo do žiaroviek a kúrenie v objekte vodárne.[7]

Prvý prevádzkovo úspešný samostatný reaktor na anaeróbnou fermentáciu vznikol v roku 1924 v Nemecku. Reaktor bol tvorený vyhrievanou vyhnívaciou komorou, ktorá bola spätne vyhrievaná vzniknutým bioplynom, aby sa intenzifikoval proces rozkladu kalu. Približne v tejto dobe sa pristupovalo k využívaniu bioplynu, alebo vtedy nazývaného kalového plynu, ako pohonnej látky motorgenerátorov a k pohonu vozidiel.[7][5]

Veľká vlna záujmu o bioplyn je pozorovateľná znova po 2. svetovej vojne, keď s novými poznatkami o baktériách produkujúcich metán sa vývoj a kvalita produkcie bioplynu mohli posunúť do nových oblastí. Technológie týkajúce sa vzniku bioplynu majú svoje korene pri spracovaní splaškových odpadných vôd, a až v tejto dobe sa anaeróbnou digesciou začala používať ako metóda spracovania najrôznejších potravinárskych a poľnohospodárskych odpadov.[5]

Vedľajším produktom skúmania vzniku metánu v bioplynových reaktoroch bolo uvedomenie si rizík vzniku metánu na otvorených skládkach odpadu. Medzi riziká patrí mimo iné migrácia plynov zo skládky do okolitých terénov, prípadne vyprodukovaný metán je jeden z hlavných skleníkových plynov. Nezriedka sa vyskytujú aj záznamy o úmrtiach, či už ako dôsledok výbuchu skládkového plynu, alebo udusenia. Tento fakt

prispel k posunu a zvýšeniu dôležitosti využívania riadeného rozkladného procesu odpadov, najmä z poľnohospodárskej činnosti.

Spolu s rozvojom a zvýšenou podporou OZE pomaly stúpala aj význam bioplynu ako zdroja tepelnej energie. Postupne sa pristupuje k možnosti využívania zámerne pestovaných plodín ako možných vstupov do bioplynových reaktorov (od 70 rokov), čo zvyšovalo jeho význam ako zdroja tepelnej energie, avšak znehodnocovalo význam tejto technológie ako spôsobu recyklácie odpadov. Medzi používané rastliny patrí napríklad krmná kapusta, ale aj rôzne rýchlorastúce dreviny.[5][7]

2.1 Hlavné zložky Bioplynu

Veľmi zovšeobecňujúco vzaté, má kvalitný bioplyn iba 2 zložky, a to metán a oxid uhličitý. Podiely všetkých ostatných zložiek sú aspoň o rád nižšie, na úrovni desiatin percent. Niekedy bioplyn tiež obsahuje relatívne veľké množstvo sulfánu.

Tabuľka 2 Popis hlavných zložiek bioplynu[5]

Plyn	Molekulová hmotnosť	Merná hmotnosť [kg/m ³ (V _n)]	Objem 1 kmolu za normalizovaných podmienok [m ³ (V _n)/kmol]
Metán CH ₄	16,043	0,7168	22,36
Oxid uhličitý CO ₂	44,01	1,9768	22,26
Vzduch bez CO ₂	28,96	1,2928	22,4
Vzdušný dusík (vrátane Ar)	28,016	1,2567	22,4
Dusík čistý N ₂	28,0134	1,2505	22,4
Argón Ar	39,948	1,17839	22,39
Kyslík O ₂	31,9988	1,42895	22,39
vodík H ₂	2,0159	0,08987	22,43
Oxid dusný N ₂ O	44,0128	1,978	22,25
Sulfán H ₂ O	34,08	1,5392	22,14
Amoniak NH ₃	17,0306	0,7717	22,08
Chlorovodík HCl	36,461	1,6391	22,25

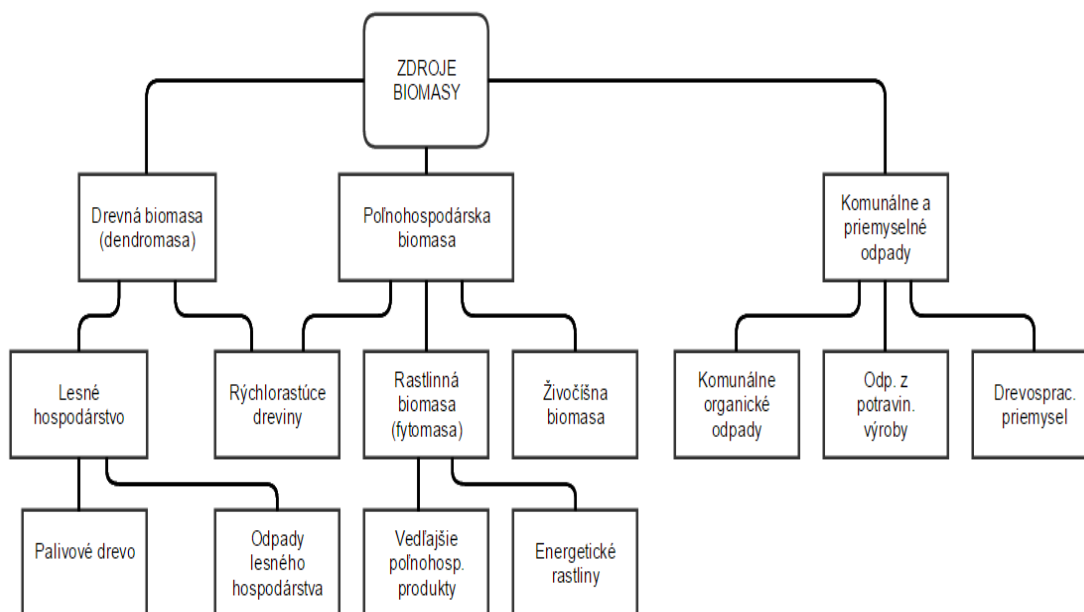
Je pomerne veľký rozdiel medzi skládkovým a reaktorovým bioplynom, pokiaľ sa jedná o hlavné zložky plynu, vyplývajúce najmä z ich technického riešenia. V prípade skládkového plynu, vzhľadom že sa nejedná o digesciu v plynotesnom prostredí, musíme v hlavnej bioplynovej zmesi očakávať aj stopy zreagovaného vzduchu, prípadne dokonca podiel čerstvého, prisatého vzduchu. [7]

2.2 Biomasa

Vo všeobecnosti, pojem pod pojmom biomasa rozumieme každú biologicky produkovanú hmotu, teda všetky materiály a substancie vychádzajúce z žijúcich organizmov. V súčasnosti je široko využívaná na energetické účely, podľa World

Energy Council 2010 v objeme 50 EJ celosvetovo, čo je cca. 10 % globálnej ročnej spotreby energie. [5]

Zdrojmi biomasy obecné sú hmoty obnoviteľného charakteru, ktoré obsahujú vysoký obsah cukrov, najmä škrobu, bielkoviny a tuky. Obecné sa uvažuje, že využívanie biomasy pre produkciu bioplynu má potenciál na rozvoj. Je to najmä vďaka veľkým množstvám nevyužívaného organického odpadu z priemyslu, alebo komunálneho odpadu, na rozdiel od biomasy získavanej z cieľeného pestovania rastlín priamo na energetické účely. Ich spoločným znakom je rozložiteľnosť procesom anaeróbnej fermentácie.[7][5][3]



Obr. 1 Zdroje biomasy[3]

2.3 Typy biomasy vhodné pre tvorbu bioplynu

Historicky, anaeróbna fermentácia je spájaná so spracovaním zvieracích exkrementov a rôznych iných odpadných suspenzií, prípadne v čističkách odpadných vôd s procedúrou usádzania kalov. Počas 70. rokov minulého storočia sa sústredenie prenieslo na organické odpady z priemyslu a poľnohospodárskej výroby, najmä kvôli zvýšenému dôrazu a dôležitosti stratégie spracovávania odpadu. Navyše, v tejto dobre technológia už umožňovala zaradiť medzi suroviny pre anaeróbnu fermentáciu aj zvyšky rastlinnej výroby, ako sú časti rastlín kukurice, rôznych tráv, zemiaky a slnečnice. Podané inak, vďaka prepracovanejšiemu procesu rozkladu už bolo možné spracovávať nielen rastlinný odpad, ale aj priamo pestovať vhodné (rýchlorastúce, objemovo veľké) rastliny. Kultivácia rastlín ako suroviny pre bioplynné stanice sa prvý krát uviedla do praxe na začiatku 90. rokov v Nemecku a Rakúsku, aj keď metánový potenciál rastlín bol skúmaný už na začiatku 30. rokov.[7][9]

Tabuľka 3 Druhy substrátov[7]

Typ suroviny	Organické zložky	Pomer Uhlík/Dusík	Prchavý podiel [%]	Metánová výťažnosť [m ³ CH ₄ /Kg PP]
Zvieracie výlučky				
Močovina z ošípaných	Uhl'ovodík., bielkoviny, tuky	7	4	0,3
Exkrementy ošípaných			16	0,3
Kravská močovina		13	6,4	0,2
Kravské exkrementy			16	0,2
Hydinná močovka		7	4	0,3
Hydinné exkrementy			16	0,3
Odpady z rastlinnej výroby				
Otruby	Uhl'ovodík., tuky	90	68	0,25
Záhradné odpady		125	58,5	0,35
Trávy		18	20,25	0,475
Ovocné odpady		35	13,13	0,375
Organický odpad z priemyslu				
Srvátka	75-80% Laktóza,20- 25% Bielk.	--	4,5	0,33
Koncentrovaná srvát.		--	9	0,54
Plná siláž	Uhl'ovodíky	--	11,5	0,47
Rybí olej	30-50% Tuky	--	81	0,8
Sójový olej/margarín	90% rastlinný olej	--	85,5	0,8
Alkohol	40% Alkohol	--	38	0,4
Bieliaca hlina	--	--	39,2	0,8
Opad z pivnej výroby	--	--	18	0,33
Energetické rastliny				
Trávna, kukuričná siláž, kŕmna repa	--	17	--	<0,45
Odpadné kaly				
Kal z odpadých vôd	--	--	3,75	0,4
Koncentrát odpadých kalov		--	7,5	0,4
Zbytky jedla		--	--	0,5-0,6

Zaujímavou, perspektívnou skupinou, sú vodné rastliny. Ich potenciál pre využívanie na energetické účely by mohol byť veľký, teoreticky by mohli úplne nahradiť

rastliny pre energetické účely (vyriešila by sa otázka správnosti využívania poľnohospodárskej pôdy na pestovanie rastlín čisto pre energetické účely). V poslednej dobe sa tejto tematike venuje relatívne veľa vedeckej pozornosti, skúmajú sa možnosti udržateľnej a efektívnej kultivácie týchto rastlín ako zdroja pre tvorbu bioplynu.[7]

2.3.1 Poľnohospodárske suroviny

Väčšina substrátu pre tvorbu bioplynu má poľnohospodársky pôvod. Pozostávajú väčšinou z výlučkov rôznych hospodárskych zvierat, ako aj z poľnohospodárskych zbytkov, prípadne fenoménu posledných rokov, rastlín pre energetické účely.

Zvierací hnoj a kaly

Zvieracia výroba je dôležitou časťou poľnohospodárstva väčšiny krajín, či už sa jedná o rozvinuté alebo rozvojové krajiny.

Tento sektor je zodpovedný za 18% svetových emisií skleníkových plynov. Väčšina týchto plynov má pôvod v 18 miliardách ton hnoju produkovaných ročne celosvetovo. Donedávna legislatíva dovoľovala používanie hnoju na poľnohospodárskej pôde neobmedzene, ale so zväčšujúcim sa dôrazom na znižovanie skleníkových emisií, sa zvyšuje význam spracovania týchto surovín, napríklad anaeróbnou fermentáciou. Vďaka tomuto dokážeme s potenciálneho zdroju skleníkových plynov, znečistenia vody získať obnoviteľný zdroj energie a hnojivo pre poľnohospodársku výrobu živočíšneho pôvodu.[7][9]

Rozdiel medzi hnojom(exkrementami) a močovinou hospodárskych zvierat, je v pevnom podiele(10 % hranica). Zloženie týchto produktov je vysoko závislé na systéme kŕmenia , druhu a niekedy aj plemena zvierat. Avšak, pre zjednodušenie, v energetike sa využívajú označenia „hnoj“ a „močovina“.

Hnoj a močovina sú vynikajúcim substrátom pre tvorbu bioplynu. Obsahujú veľké množstvo látok potrebných pre rast vhodných mikroorganizmov, navyše, s relatívne veľkou neutralizačnou kapacitou, je tento zdroj veľmi výhodný pri rôznych výkyvoch pH vo fermentore. Vhodný pomer uhlíku a dusíku navyše vytvára možnosť použitia využitej výplne fermentoru ako hnojiva.

Nevýhodou produktov hospodárskych zvierat ako suroviny pre anaeróbnou fermentáciu, je nízka výťažnosť metánu, v dôsledku nízkeho obsahu sušiny v nespracovanom hnoji a močoviny (pri močovke cca 5%, pri hnoji 20%), a navyše transport býva nákladný (obzvlášť močoviny). Navyše, produkt. hosp. zvierat obsahujú aj látky, ktoré prechádzajú procesom anaeróbnej fermentácie nezmenené (ligno-celulózy). Kvôli týmto nevýhodám sa tieto suroviny spracovávajú vždy spolu s iným druhom substrátu, ktorý má vysokú metánovú výťažnosť. V posledných rokoch boli testované metódy na odstránenie odolných ligno-celulóz zo substrátu(napr. ultrazvukom).

Močovina je veľmi významná zložka substrátov pre fermentory aj kvôli ďalším jej vlastnostiam. Prírodzene vysoký podiel vody v suspenzii je extrémne výhodný kvôli možnosti lepšieho premiešavania substrátu, kde pôsobí ako rozpúšťadlo a homogenizátor zmesi. Vďaka tomuto sme schopní zvyšovať stabilitu procesu anaeróbnej fermentácie.[5][7][9]

Zbytky rastlinnej výroby

Táto kategória zahŕňa rôzne vedľajšie produkty pestovania rastlín, zbytky po zbere, nahnité rastliny a tiež rastliny podradnej kvality. Najčastejšie bývajú používané ako doplnok pri fermentácii hnoju a močovky a iných surovín. Často je nutná

predpríprava, ktorá zahŕňa všetko od jednoduchých procesov upravovania frakcie, až po náročné metódy rozkladania ligno-celulotických štruktúr. Pokiaľ sa jedná o veľkosť frakcie, 1 cm častice obvykle zaručujú spracovateľnosť procesom anaeróbnej fermentácie.[7]

Rastliny pestované pre energetické účely

Možnosť využívania rastlín špeciálne pestovaných pre energetické účely bola skúmaná už Buswellom v 30. rokoch minulého storočia, avšak do praxe uvedená až v 90. rokoch. Medzi rastliny, ktoré sú buď celé, alebo len ich časti, využívané ako surovina na výrobu bioplynu, patria rôzne trávy, repy, cereálie, kŕmne kukurice, zemiaky a slnečnice. Vývoj a testovanie nových rastlín je predmetom mnohých novodobých publikácií. Pripúšťa sa aj využívanie rôznych druhov rastlín súčasne.

Rýchlorastúce dreviny nie sú vhodné, najmä kvôli vysokému obsahu ligno-celulózových štruktúr. Pracuje sa však na výskume, ktorý by umožňoval rozklad týchto štruktúr a ich následné spracúvanie anaeróbnymi procesmi.[7][5]

Tabuľka 4 Rastlinné substráty pestované pre energetické účely[5]

Rastlina	Metánový výťažok [m ³ /kg prchaviny]
Kŕmna kukurica	205-450
Trávy	298-467
Ďatelina lúčna	290-390
Konope	355-409
Slnečnica	154-400
Repka olejná	240-340
Zemiaky	275-400
Cukrová repa	236-381
Kŕmna repa	420-500
Chmeľ	353-658
Pýr	337-555
Lucerna siata	340-500
Raž	390-410
Pŕhľava	120-420
Slama	242-324
Lístie	417-453

Využitie týchto špeciálne pestovaných rastlín vyžaduje špeciálne procesy predchádzajúce procesu anaeróbnej digescie, ako zber, predúpravu, prípadne skladovanie/silážovanie.

Tabuľka 5 Najefektívnejšie energetické rastliny [5]

Rastlina	Výťažnosť sušiny [t sušiny/ha]
Cukrová repa	23,1
Kýmna kukurica	16,3
Artičoky	11,9
Konope	10,6

Proces silážovania je v podstate jedinou formou konzervácie hospodárskych rastlín bez toho, aby sa markantne znižovali parametre metánovej výťažnosti, či výživovej hodnoty (závisí od použitia silážovaných rastlín). Siláž je výstupný produkt, ktorý je výstupom z procesu konzervácie pomocou baktérií mliečneho kvasenia, alebo chemikáliami, ktoré sú do hmoty pridávané. Ani jeden z týchto procesov však nesmie byť v rozpore z neskorším využitím siláže (napríklad nemožno využívať chemickú konzerváciu ak je plánované využívať siláž ako zimné krmivo). Okrem spomínanej konzervácie je výhodou silážovania aj lepšia skladovateľnosť. Tieto výhody ústia do lepšej stability procesu fermentácie, vďaka stabilnosti vstupu substrátu.[10]

Najvyužívanejšou rastlinou na energetické účely je kýmna kukurica, najmä kvôli svojej univerzálnosti a nenáročnosti na skladovacie podmienky, a nízkemu obsahu vody. Výhoda trávnatých rastlín je v ich rýchlom raste, vďaka čomu je možné mať úrodu 3-5 krát do roku. Vhodnosť jednotlivých rastlín pre fermentáciu spočíva aj v spočíva aj v spôsobe žatia, čím staršia je rastlina, tým má vyšší podiel celulózových štruktúr, avšak mladšie rastliny majú na druhú stranu o mnoho väčší podiel vody. ďalšou zaujímavou rastlinou je cukrová repa, ktorá podľa niektorých literárnych zdrojov má o 30-40% vyššiu výťažnosť sušiny na hektár poľnohosp. pôdy ako ostatné energetické rastliny.

Silné argumenty proti kultivácii rastlín na energetické využitie sú:

1. Vyžadujú vysoké množstvá hnojív, pesticídov a energií na svoju produkciu, čím znižujú svoj potenciál ako zelená alternatíva výroby energie a zvyšujú dopad na životné prostredie (kontaminácia podzemnej vody, zväčšovanie plochy využívanej na poľnohospodárstvo).
2. S exponenciálnym trendom zväčšovania sa ľudskej populácie logicky rastie aj potreba poľnohospodárskej pôdy na urgentnejšie účely, ako je pestovanie energetických rastlín. K tomuto prispieva aj moderný trend vegetariánskeho/veganského stravovania, teda nahrádzania mäsitých zdrojov bielkovín za strukoviny a sóju.

Napriek týmto argumentom má zámerné pestovanie rastlín na energetické využitie veľký potenciál, a to vďaka vodným rastlinám. Technológie, umožňujúce ich efektívnu a perspektívnu kultiváciu sú však v súčasnej dobe ešte nedostupné.[5][7][9]

Priemyselné odpady ako surovina pre bioplyn

Do tejto kategórie spadajú odpady, vedľajšie produkty a reziduá produkované závodmi na spracovávanie poľnohospodárskych surovín. Týka sa to hlavne

potravinárskych závodov, ako mliekarní, pivovarov, farmaceutických závodov, biochemických, kozmetických a papierní. Výstupy z týchto výrobných zariadení majú spoločné znaky, najmä homogénnosť, ľahkú spracovateľnosť a vysoké obsahy lipidov, bielkovín alebo cukrov.

Veľmi často sa používajú v kombinácii s močovinou a hnojom, na zvýšenie metánovej výťažnosti (mnoho týchto odpadov má extrémne vysokú metánovú výťažnosť). Ako už bolo spomínané, takýto prípad ko-digestie má za následok vysokú stabilitu procesu, nižšiu citlivosť na inhibítory ako amoniak a sulfidy, a vyššiu ekonomickú rentabilitu, vďaka väčšej metánovej výťažnosti.[7]

Komunálny odpad ako surovina na výrobu bioplynu

Táto kategória zahŕňa organický odpad z domácností, ako sú zbytky jedál, záhradný odpad, a iný organický odpad, ktorý je zbieraný separovaným zberom.

Toto odvetvie má obrovský potenciál do budúcnosti, nielen vďaka vysokým metánovým výnosom daných odpadov, ale aj kvôli exponenciálnemu nárastu populácie na zemi. Rovnaký trend ako populačná krivka má totiž aj krivka produkcie odpadu.

Využívanie komunálneho odpadu má aj svoje nevýhody. Hlavnou je ľudský faktor, ktorý je v súčasnej dobe podmienkou správneho fungovania procesu. Súčasne nie je možné spracovávať **zmesový** komunálny odpad pomocou anaeróbnej fermentácie tak, aby bol tento proces rentabilný. Náklady na logistiku, triedenie a čistenie sú príliš vysoké. Riešením je separovaný zber odpadu priamo u zdroju : v domácnostiach. Tu však zohráva najväčšiu úlohu ľudský faktor.

Podstatná podmienka použitia týchto odpadov je vysoká čistota. Vzhľadom na citlivosť procesu anaeróbnej fermentácie na rôzne látky, je neprípustné, aby vstupná surovina prešla až do fermentoru bez kontroly prítomností týchto substancií. Tento proces ešte viac tlačí na už aj bez toho napätú bilanciu výdajov a výnosov zo spracovania komunálnych odpadov. Dôležitý parameter je teda aplikácia integrovaného systému separácie a zberu organického odpadu v spádovej oblasti.

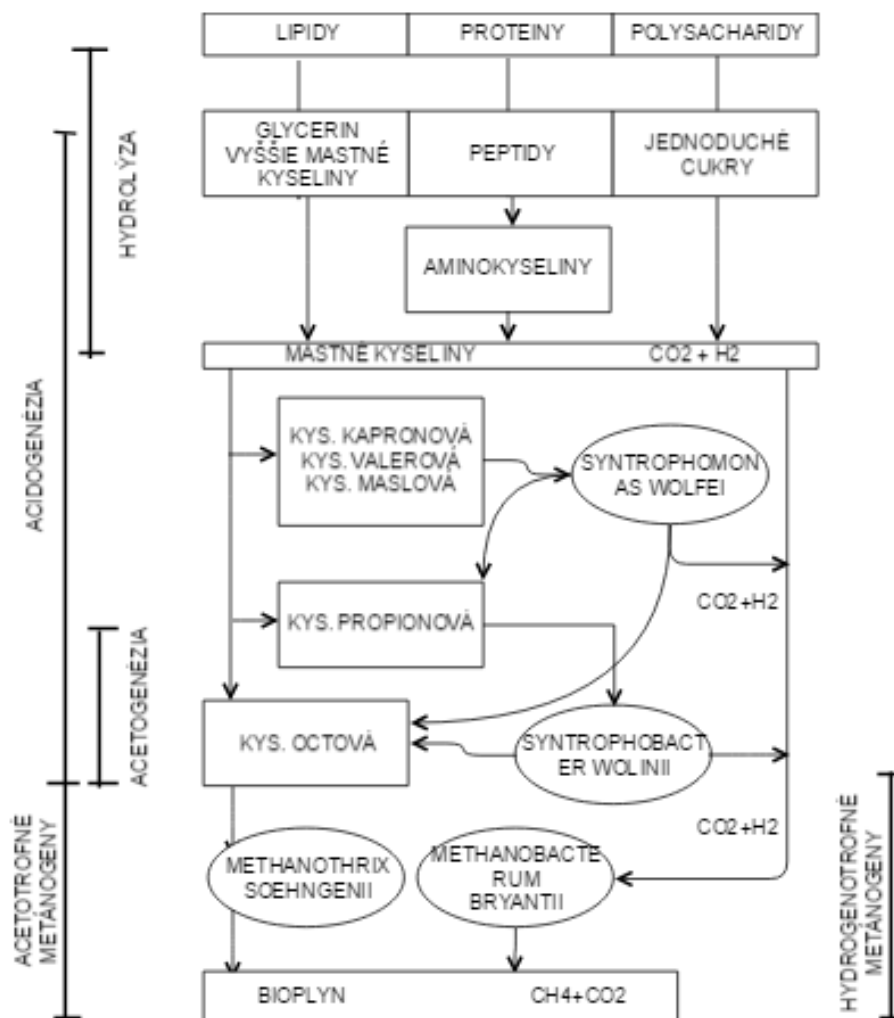
Perspektívnosť tohto odvetvia je teda funkciou nielen technických a logistických parametrov, ale aj ľudskej uvedomelosti a motivácie. Navyše, bez adekvátnej legislatívnej podpory je každé odvetvie spracúvajúce odpad stratovým podnikom.

2.4 Anaeróbna fermentácia

Ako napovedá názov, jedná sa o proces rozkladu organickej hmoty, ktorý prebieha bez prístupu vzduchu. Obecný proces vznik metánu je popisovaný ako súbor na seba nadväzujúcich procesov, v ktorých organizmy vytvárajúce metán tvoria len posledný článok.

Obecne býva rozdelená do 4 čiastkových procesov, z ktorých každý býva charakterizovaný vlastným hlavným výstupom :[7][5]

1. Hydrolyza : Prvá fáza nie je uskutočňovaná vlastnými metánogennými organizmami, a nie je potrebná neprítomnosť vzduchu. Pôsobením mimo bunčných enzýmov dochádza k hydrolytickému štiepeniu makromolekulárnych látok na jednoduchšie zlúčeniny, najmä masné kyseliny a alkoholy. Uvoľňuje sa tiež vodík a oxid uhličitý.
2. Acidogénéza : fáza, kedy sa do procesu zapájajú mikrobiálne spoločenstvá, ktoré sú už schopné činnosti aj v anaeróbnom prostredí. Vhodné teda je vytvárať podmienky pre čiastočný rozvoj metánogénov, ktoré však vyžadujú anaeróbne prostredie (vo funkčných reaktoroch prebieha hydrolyza za plne bezkyslíkatých podmienok), pričom jeho tvorbu, aj udržanie, majú na starosti fakultatívne anaeróbne mikroorganizmy.
Výstupom tejto fázy sú oba druhy hlavných substrátov pre metánogénne organizmy, kyselina octová a zmes vodíku a oxidu uhličitého. Ich pomer je daný najmä parciálnym tlakom vodíku, pri ktorom reakcia prebieha.
3. Acetogénéza : dôležité vyváženie činnosti medzi syntrofilnými acetogénnymi organizmami, produkujúcimi vodík, a homoacetogénnymi organizmami, tvoriacimi kyselinu octovú. Táto fáza je podfázou acidogénézie.
4. Metánogénéza : proces, pri ktorom metánogénne baktérie svojím pôsobením na substrát vytvárajú metán a oxid uhličitý. Hlavné zastúpenie majú dva druhy baktérií, jeden druh, acetotrofný, spracúvajúci hlavne kyselinu octovú sekundárny druh, hydrogenotrofný, spracúvajúci zmes vodíku a oxidu uhličitého.



Obr. 2 Diagram produkcie bioplynu metánogénnymi organizmami [7]

Výskyt vodíku vo výslednej zmesi bioplynu indikuje narušenie rovnováhy medzi acidogénnymi a metánogénnymi procesmi. Zisťuje sa jednoducho, základný prejav narušenia rovnováhy je sprevádzané poklesom pH. Príčiny sú rôzne, napríklad preťaženie reaktoru, nevhodné zloženie substrátu alebo spomalenie, až zastavenie činnosti hydrogenotrofných baktérii. Dôkazom dobrej rovnováhy je pH v intervale 6,2-7,8, pri hodnote 8-9 však metánogénna činnosť stále neustáva vďaka činnosti niektorých odolnejších druhov organizmov.[7]

Napriek širokému pásmu teplôt, pri ktorých sú mikroorganizmy schopné produkovať bioplyn, je pre technickú prax využívaný len relatívne úzky interval. Chladnomilné(psychrofilné) kultúry sú málo výťažné, ich produkčné rýchlosti sú nízke. Drvivá väčšina reaktorových procesov je uskutočňovaná pri teplotách 25-39°C. Najvyššia produkčná rýchlosť sa dosahuje pri teplotách 40-55°C, kedy sa na produkcii podieľajú najmä termofilné organizmy.[7][5]

Výsledné zloženie bioplynu je silne závislé od zloženia substrátu. Vzhľadom na to, že tvorba bioplynu je rovnovážny proces medzi acidogenickými a metánogenickými organizmami, je výstupom vždy zmes metánu a oxidu uhličitého. Najväčší podiel na tvorbe metánu pri organických substrátoch z pravidla mávajú rôzne celulózové

polysacharidy. Najväčšou výťažnosťou sa vyznačujú tuky, avšak tie nebývajú zastúpené v substrátoch vo veľkých množstvách. Pri nadmernom zastúpení proteínov vzniká problém so zvýšeným obsahom sulfánu H_2S vo výstupnom bioplyne.

Tabuľka 6 Obsahy metánu jednotlivých zložiek substrátov

Zdrojová skupina	Produkcia Bioplynu [m ³ /kg rozložiteľnej sušiny]	Obsah metánu [% obj.]
Polysacharidy a jedoduché cukry	0,75-0,9	50-60
Proteíny	0,55-0,75	70-85
Lipidy	1,1-1,55	60-70

2.5 Požiadavky na nutrienty a substrát

Úplne základnou požiadavkou na metánogénne baktérie je, ako už bolo viackrát spomenuté, prostredie prísne bez prístupu kyslíku. Tolerancia teploty a pH je relatívne veľká. Veľká požiadavka je na kontinuálny prísun reakčného substrátu (H_2 a CO_2) a druhého hlavného substrátu, kyseliny octovej. Popri týchto dvoch sa však spomína aj tretí, menej významný substrát, a síce mravečnany.[7]

Okrem základných požiadaviek je vhodné sa sústrediť aj na vplyvy jednotlivých chemických prvkov a ich zlúčenín na funkciu reaktora.

2.5.1 Požiadavky na dusík

Metánogény majú primárny zdroj dusíku v amónnych iónoch NH_4^+ a súčasne v aminokyselinách. Sekundárne sú schopné fixovať aj molekulárny dusík, avšak rast organizmov je vtedy značne pomalší. Nedostatok NH_4^+ teda spôsobuje zníženie výkonnosti reaktora. Nadbytok amoniaku však tiež môže proces anaeróbnej fermentácie zbrzdiť, avšak hlavne kvôli hladinám voľného NH_3 . [7]

2.5.2 Požiadavky na síru

Ďalší prvok, dôležitý pre rast metánogénnych baktérii. Zdrojmi sú síričitany, tiosírany alebo sírnaté aminokyseliny. Nízke koncentrácie sulfidov sú žiadaný stav, ich nadmerný prebytok inhibuje metánogenéziu. [7]

2.5.3 Požiadavka na fosfor

Táto požiadavka je viazaný na množstvo uhlíku v substráte. Odporúčaný hmotnostný pomer C/P je 100-150. [7]

2.6 Poruchy procesu a ich odstránenie

V našom prípade za poruchu budeme považovať značné narušenie dynamickej rovnováhy jedného, alebo viacerých čiastkových procesov fermentácie. Nestabilita musí byť natoľko veľká, aby niektorý z procesov bol pozorovateľne inhibovaný alebo stimulovaný. Hlavnými príčinami porúch sú:

1. Náhla zmena teploty : Za dôsledok náhleho zvýšenia teploty považujeme pozorovateľné zrýchlenie procesu acidogenézie, pričom metánogény nemusia byť schopné využiť zvýšenú produkciu hlavných substrátov(kyseliny octovej a vodíku). To spôsobí hromadenie kyseliny maslovej a propionovej v systéme. Nepriamy indikátor je zvýšená koncentrácia CO₂ v bioplyne, prípadne aj výskyt vodíku na výstupe. Pri poklese teploty sa viac spomalí činnosť metánogénov, dôsledok je však rovnaký. Náprava : stabilizácia a udržiavanie pôvodnej teploty fermentácie. Náprava je možná, pokiaľ teplota predtým nedosiahla hodnoty, pri ktorej dochádza k denaturácii bielkovín a enzýmov.
2. Preťaženie organickými látkami : dôsledok rovnaký, ako v predchádzajúcom prípade. Náprava : odstránenie preťaženia a udržiavanie potrebnej neutralizačnej kapacity.
3. Hydraulické preťaženie : prípadne vyplavovanie časti biomasy, skracuje dobu zdržania. Kvôli skrátenému času nemusí prebehnúť celý proces rozkladu. Dôsledkom tohto faktu dochádza k preťaženiu reaktoru organickými látkami, príznaky sú rovnaké ako v prípade číslo 1. Náprava : odstránenie preťaženia, stabilizácia množstva biomasy.
4. Intoxikácia prítokom : dôsledok intoxikácie závisí od druhu toxickej látky, dobe vystavenia výplne reaktoru danej látke a jej koncentrácii. Náprava : odstránenie toxickej látky (najčastejšie prepláchnutie vodou) a následná diagnóza rozsahu kontaminácie(nakoľko a ktoré mikrobiálne kultúry boli zasiahnuté).
5. Zmena pH : v dôsledku nadmerného množstva kyselín alebo zásad. Posúdenie toho, či je to porucha, závisí od neutralizačnej kapacity reaktoru. Náprava je neutralizovať pH prítoku do reaktoru, zvýšenie neut. kapacity reaktoru.
6. Vyplavenie biomasy z reaktoru : odozva ako pri hydraulickom preťažení. Náprava závisí od množstva vyplavenej biomasy, zníženie zaťaženia reaktoru, prípadne doplnenie biomasy alebo, v krajných prípadoch, nasadenie nových kultúr.[7][5]

Treba podotknúť, že vo väčšine prípadov má narušenie procesu, prípadne porucha procesu symptomatický charakter. Obyčajne príčinou býva porucha technických komponentov zaisťujúcich prevádzku reaktoru, alebo nesprávna funkcia jedného zo snímačov na reaktore. Najčastejšie prípady technických porúch sú penenie reaktoru a upchávajúce potrubia.

Penenie je spôsobené kontradikciou potrieb väčšiny organizmov, produkujúcich kyselinu octovú a metánogénov, a acidogenických organizmov. Prvá skupina je hydrofilná, naproti tomu, druhá je silno hydrofóbná. Hydrofóbné skupiny organizmov reagujú na vodu tvorbou peny. To vedie k zmene zloženia substrátu a k požiadavkám na technologické podmienky procesu, ako sú teplota, tvar reaktoru a pod. Nesprávne nastavenie týchto parametrov môže spôsobiť penenie, a to hlavne u reaktorov na anaeróbne čistenie vôd a reaktorov na usádzanie kalov. Medzi najväznejšie dôsledky penenia patria zavzdušnenie cirkulačných čerpadiel, utekanie peny cez voľný strop nádrže, atď. , čo má za dôsledok zníženie celkovej účinnosti anaeróbného rozkladu a tým aj celkovej produkcie bioplynu. Penenie je komplexný problém, ktorý nemá jednoduché riešenie. Silno závisí na geometrickom tvare a výške reaktoru (polguľovitý tvar výhodný), prípadne na objeme plynovej časti reaktoru. Okrem úpravy týchto parametrov existuje ešte možnosť

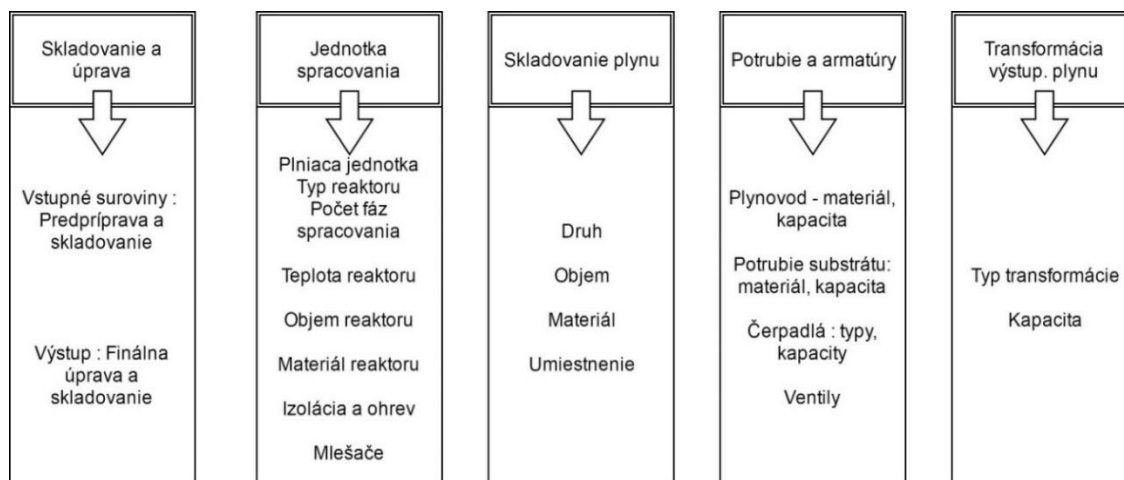
likvidovať penu mechanicky (ultrazvuk, vodná sprcha, ...), prípadne, podľa nedávnych výskumov, ničenie nevhodných penotvorných druhov baktérii pomocou termofilnej anaeróbnej stabilizácie kalov (viac na [11]).[7][5]

Upchávajúce potrubia u reaktorov na tuhé zbytky, alebo na usádzanie kalov, býva často spôsobené mechanicky, teda sú zapchaté spriečením nejakým pevným telesom. Druhý spôsob upchania potrubí je inkrustácia, teda vyzrážanie nerozpustných solí. Väčšinou sú tvorené vápencom CaCO_3 . Predísť tvorbe nánosov sa dá technickým návrhom čo najkratšieho a rovného potrubia.

Nebezpečná je tiež tvorba MgNH_4PO_4 , čo je chemicky nerozpustná látka, ktorá sa môže usádzať v potrubí za anaeróbnym reaktorom. Vzhľadom na to, že je mechanicky neodstrániteľná, jediným spôsobom ako sa jej zbaviť, ak už vznikla, je buď okyslením alebo zahriatím. Najvhodnejšia je však prevencia, a síce dávkovaním do odchádzajúcej zmesi roztok FeCl_3 . Našťastie, výskyt tejto poruchy je obmedzený na oblasti s vodou bohatou na Mg^{2+} . V Česku to nie je obvyklé.[7]

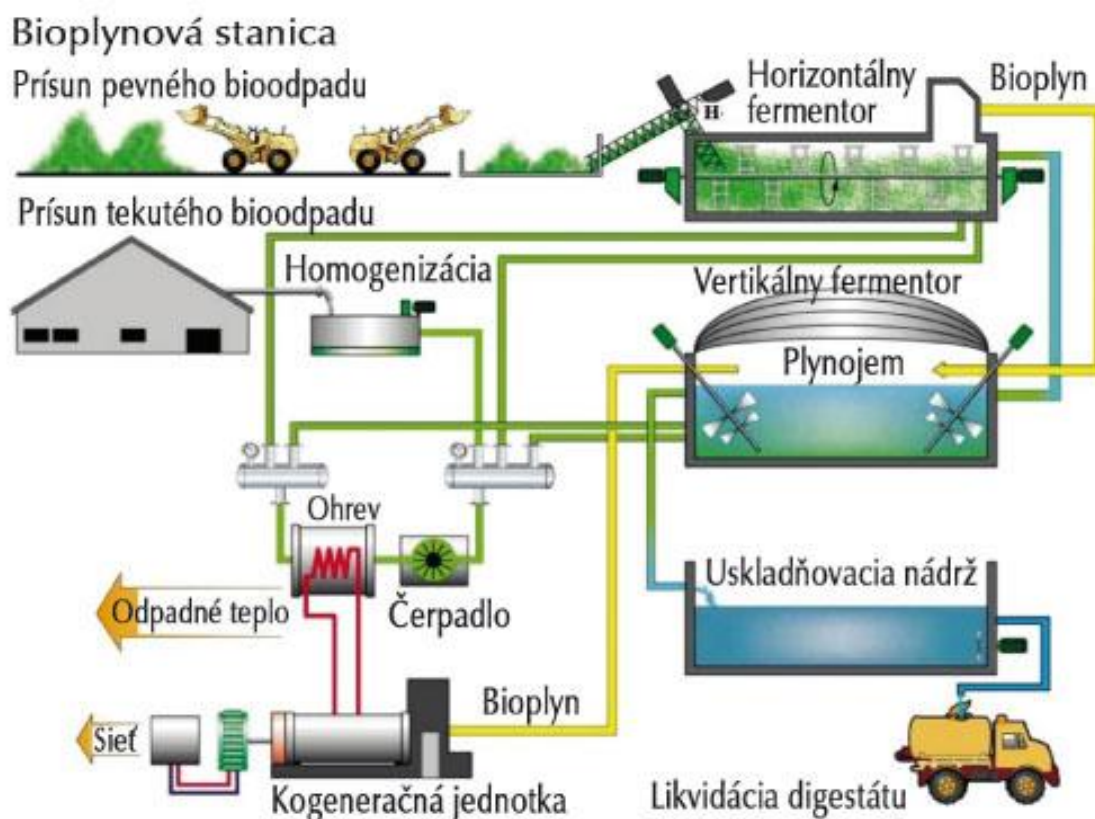
3 Bioplynové stanice

Bioplynová stanica zahŕňa všetky prvky potrebné na výrobu, čistenie a skladovanie bioplynu, ako aj značné množstvo bezpečnostných prvkov, priestorov na ukladanie a úpravu substrátu, energetické strojné zariadenia a rozvodné zariadenia. Problematika logistiky, návrhu a rozvrhnutia týchto prvkov v rámci stanice je predmetom tejto kapitoly.



Obr. 3 Vstupné parametre BPS

Technologické vybavenie staníc, prirodzene, odpovedá typu stanice, druhu vstupov do fermentoru, ale aj od výstupných požiadaviek na plyn, prípadne odchádzajúci substrát. Na Obr. 4 vidíme obecnú schému bioplybovej stanice.



Obr. 4 Základná schéma bioplynovej stanice[12]

3.1 Rozdelenie bioplynových staníc

Rovnako ako je obrovské množstvo možných aplikácií bioplynových staníc, tak je aj veľké množstvo spôsobov ich rozdeľovania. Podľa ministerstva životného prostredia ČR je najbežnejším spôsobom rozdelenia ten podľa ich zamerania, a to teda[11]

- Poľnohospodárske
- Čistiarenské
- Ostatné

Toto rozdelenie je pochopiteľné, pretože tento dokument sa zaoberá hlavne procesom schvaľovania a hodnotenia navrhovaného projektu bioplynovej stanice.

Ďalšie možné rozdelenie by mohlo byť podľa podielu sušiny v digestáte. Je tu zásadný rozdiel v návrhu.[11]

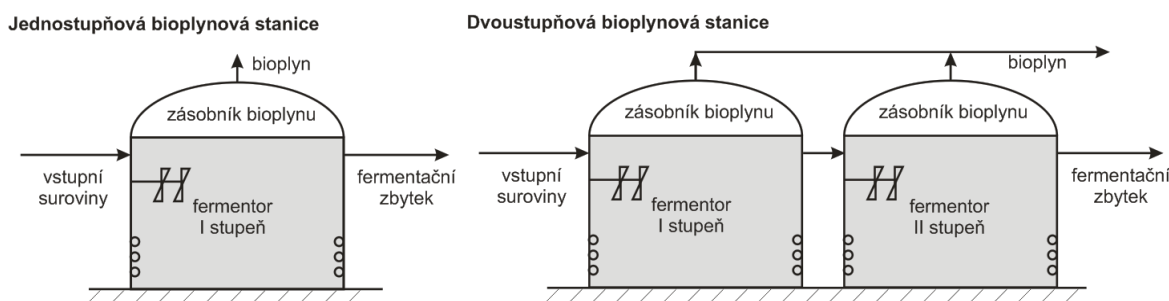
- Tekuté : menej než 15% podielu sušiny v surovine, tekuté bioplynové stanice sú navrhované tak, aby vo vstupnej disperzii bola čo najväčšia styčná plocha medzi mikroorganizmami a tekutým substrátom. V súčasnosti je týchto v ČR viac než 98% staníc.
- Netekuté substráty : viac než 15% sušiny, cca 30-45 %, využívajú procesnú tekutinu(perkolát) zmiešaný s pevným substrátom, ktorý je potom naskladnený do fermentora. Tento typ sa využíva skôr z kvôli nutnosti používať pevný substrát.

Iný spôsob rozdeľovania tkvie v prevádzkových teplotách, pri ktorých prebiehajú deje vo fermentore. V drivej väčšine prípadov je využívaná mezofilná technológia.

- Mezofilné : 30-45°C, nižšia výťažnosť tvorby bioplynu,
- Termofilné : 50-60°C, lepšia bezpečnosť pred tvorbou patogénov, avšak vyššia citlivosť na zmeny podmienok vo fermentore

Ďalšia z mnoho možností je rozdelenie podľa počtu fermentorov . Toto má úzky súvis s voľbou počtu fáz procesu tvorby bioplynu. Vo väčšine prípadov sa celý proces odohráva v jednom fermentore, je to menej nákladné. Najčastejšie využitie pri spracovaní kalov, potravinárskych a poľnohospodárskych odpadov.[7]

Pri dvojstupňovej fermentácii je obvyklé, že v prvom stupni má miesto hydrolýza a acidogénzia, a v druhom acetogénzia a metánogénzia. Inak sa fermentor nelíši. Najčastejšie používaný je pri spracovaní ľahko digestovateľného materiálu, ako sú energetické plodiny a rastlinné zbytky.[7][5]



Obr. 5 Delenie BPS podľa stupňov

3.2 Jednotka spracovania bioplynu

Je "srdcom" bioplynovej stanice. Práve v tejto jednotke sa dejú zmeny a aktivity na mikrobiálnej úrovni, ktoré majú za následok tvorbu bioplynu.

Táto jednotka zahŕňa všetky fermentačné komory, plniacu jednotku, miešací systém, a tiež všetky komponenty týkajúce sa udržiavania vhodných podmienok pre tvorbu bioplynu (výhrevné zariadenia a izolácie). Často bývajú súčasťou aj nádoby na predprípravu substrátu, alebo nádoby na dohnívanie. Ich využitie závisí najviac na používaných surovinách a ich vlastnostiach.[7][5]

Nižšie sú uvedené jednotlivé technológie a ich výberové kritéria, spolu s možnosťami prevedenia.[5]

- Plniaci systém : kritériom je typ fermentoru a zloženie suroviny. Možnosti prevedenia :
 - Občasné plnenie v prípade dávkovacieho typu fermentoru
 - Kontinuálne plnenie, resp. semi-kontinuálne pre prietokový , alebo CSTR(system s kontinuálnym premiešavaním) fermentor
 - Plniaci systém pre tekutú alebo pevnú surovinu
- Typ fermentoru : Obmedzujúcim faktorom je sušina v surovine.
 - CSTR pre tekuté substancie
 - prietokový alebo dávkovací fermentor pre pevnú surovinu
- Teplota reaktoru : obmedzením je risk výskytu patogénov

- Mezofilné teploty pre nerizikovú surovinu
- Termofilné pre rizikové suroviny (organický odpad z domácnosti)
- Počet fáz spracovania : Parametrom je zloženie substrátu a risk acidifikácie
 - jednofázový systém bez hrozby acidifikácie
 - Dvojfázový pre substrát s vysokým obsahom cukrov, škrobu alebo bielkovín
- Miešací systém : Parametrom je podiel sušiny v substráte
 - mechanické miešače pre vysoké podiely pevných látok v substráte
 - Mechanické, hydraulické alebo pneumatické miešacie systémy pre nízke podiely pevných látok v substráte.

3.3 Poľnohospodárska bioplynová stanica

Poľnohospodárske bioplynové stanice sú charakteristické svojím obmedzením na spracovávanie materiálov rastlinného a živočíšneho pôvodu. Nie je možné na nich spracovávať odpady z iných odvetví priemyslu, ako ani komunálne odpady.[11]

Určené sú najmä na spracovanie nasledujúcich materiálov[11]

- Živočíšne suroviny
 - Hnoj z ošípaných a stelivo
 - Močovina z ošípaných
 - Dobytčí hnoj
 - Močovka z dobytku
 - Hnoj z chovu koní, kôz a králikov
 - Exkrementy hydiny, vrátane steliva
- Rastlinné suroviny
 - slama všetkých typov obilnín a olejní
 - plevy a odpad z čistenia obilnín
 - Zemiaky, vrátane zbytkov zo spracovania(vňať, šupky)
 - Repa, vrátane zbytkov zo spracovania
 - Kukuričná slama, vrátane kukuričného jadra
 - trávna biomasa alebo seno(senáž)
 - Rastlinné materiály nevhodné na kŕmenie (siláže)
- Zámerne pestovaná biomasa
 - Obilniny – čerstvé aj silážované
 - Kukurica – čerstvá aj silážovaná
 - Kŕmna kapusta – čerstvá aj silážovaná
 - Drevná biomasa – štiepka alebo iné rýchlorastúce dreviny

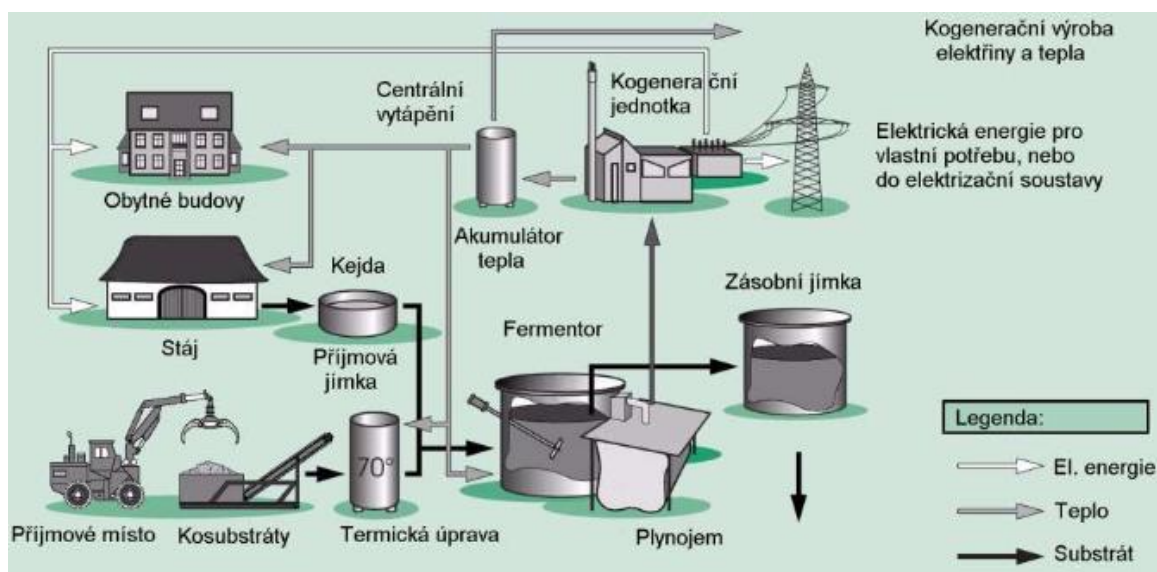
Technologické súčasti

Technologická výbava poľnohospodárskej bioplynovej stanice pozostáva jednotky na prípravu substrátu, plniaceho zariadenia, fermentoru s plynojemom, prípadne s vyrovnávacou nádržou na bioplyn, skladovacej nádrže na bioplyn, nádrže na výstupný digestát a jednotkou na spracovávanie produkovaného bioplynu, prípadne ďalšie, normou určené bezpečnostné zariadenia.[11][7]

Proces spracovania

Podľa druhu spracovávanej suroviny/surovín je navrhnutý spôsob vstupu do fermentoru. Obyčajne bývajú separátne vstupy na hnoj a homogenizačnú močovku, a pre rastlinnú biomasu, ktorá po naložení do príjmového žľabu ešte prejde procedúrou drvenia a miešania s riediacou kvapalinou(voda, prípadne krv, ak je dostupná).

Špeciálne pre poľnohospodárske BPS je vhodná pred úprava surovín s vysokým obsahom bielkoviny (hydrolýzou tuhých bunecných štruktúr) alebo pre suroviny s obsahom ligno-celulóзовých štruktúr (ultrazvukové rozrušovanie). Takto upravená surovina sa už len finálne rozruší v expandéri, kde vplyvom kavitácií dôjde k finálnej deštrukcii makromolekulárnych látok. V prípade duality vstupov sa v tomto kroku oba zmiešajú, a takto vstupujú do fermentorových priestorov. Výstupom je bioplyn a digestát, pričom oba sa skladujú. Bioplyn je následne využívaný na energetické účely, obvykle kogeneráciou, a digestát je vhodné hnojivo.[7][5]



Obr. 6 Schéma poľnohospodárskej BPS

3.4 Čistiarenská BPS

Tento typ bioplynovej stanice je určený čisto na spracovávanie kalov z čističiek odpadných vôd (ČOV). Vo väčšine prípadov býva súčasťou týchto systémov.

Takisto aj technológie používané v tomto type BPS sú určené výhradne na anaeróbne spracovávanie usadených čistiarenských kalov, teda nie sú vhodné na spracovávanie napríklad biomasy.

Technologické súčasti

Systém ČOV zásobuje suspenznú nádrž, kde sa kal pripravuje na vstup do fermentora. Okrem tejto nádrže je súčasťou výbavy prakticky len fermentor a skladovacie nádrže na bioplyn a sfermentovaný kal.[7][11]

Proces spracovania

Úlohou suspenznej nádrže je zabezpečiť čerpatelnosť a miešateľnosť odchádzajúcej suspenzie. Preto sa na vstupe do nádrže strieda vysušený kal a kalová suspenzia. Bioplyn sa štandardne skladuje v plynojemoch. Aeróbne vyhnitý kal je skladovaný v digestačnej nádrži a ďalej sa spracováva v rámci kalového hospodárstva ČOV.[7]

3.5 BPS na skládkový plyn

V súčasnosti je táto technológia pomerne rozšírená, a to aj v Českej republike. Historicky sa skládkový plyn (LFG – „Landfill gas“) spracovával 3 spôsobmi, a to spaľovaním v plynových motoroch, spaľovaním na flérach (bez energetického využitia) a tzv. biooxidáciou na filtroch, prípadne spaľovaním na teplárenské účely, čo však nie je príliš rozšírená technológia.[13]

Nutnosť spracovávania skládkového plynu plynie z faktu, že obsahuje veľké koncentrácie skleníkových plynov, hlavne metánu a oxidu uhličitého. Ak nie je spracovávaný, uniká zo skládky do ovzdušia, alebo sa koncentruje v odpadových vrstvách skládky a hrozí vytvorenie vysoko výbušnej zmesi spolu so vzduchom[13]

Vznik LFG

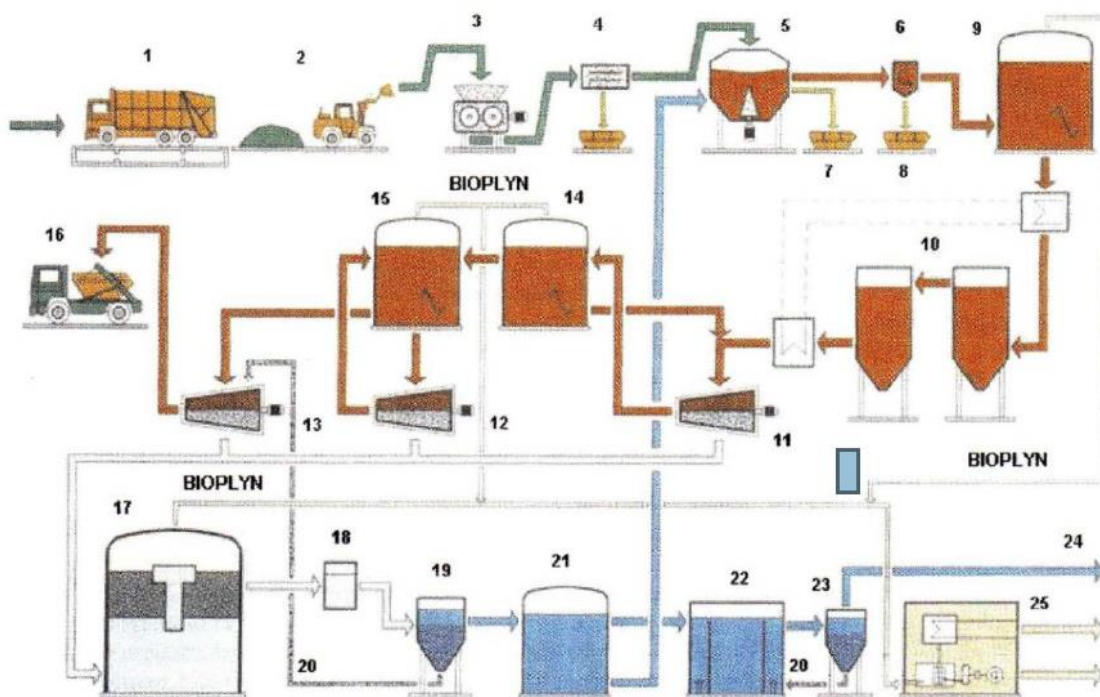
Rozdiel medzi vznikom bioplynu a LFG je v prítomnosti vzduchu pri skládkových reakciách. Rozličné sú teda aj organizmy podieľajúce sa na vzniku tohto plynu. Optimálne podmienky pre vznik LFG sú :pH 6,5-8, vlhkosť 20-30%, teplota 25-40 °C . Celková výťažnosť skládkového plynu sa odhaduje na 100-300 m³/tona tuhého komunálneho odpadu. Zloženie plynu je podobné ako pri bioplyne, avšak obecné je menej kvalitný (menší obsah metánu). LFG vzniká pomocou aeróbných a tiež anaeróbných procesov.[13][14]



Obr. 7 BPS na využívanie skládkového plynu

Energetické využívanie má reálny význam iba pri väčších skládkach, kde je predpoklad dostatočného množstva plynu počas dlhšej doby. Inak sa využíva technológia so spaľovaním vo flére. V prípade energetického využitia je odoberanie plynu vykonávané tzv. plynovými studňami, na ktoré býva napojené zberné potrubie. Na konci potrubia je zaradený čistiaci filter. Za týmto už býva zariadenie na využívanie, alebo marenie LFG. [13]

3.6 Ostatné BPS



Obr. 8 Schéma BPS na spracovanie biologicky rozložiteľného komunálneho odpadu[1] 1 – dovoz odpadu, 2- prijímacia skladovacia plocha, 3 – drvenie odpadu, 4- odľučovač magnetických kovov, 5, 6 – rozpúšťacia nádoba, 7 – odľučovač nevhodných a rušivých látok, 8 – odľučovač inertných látok, 9 – suspenzný zásobník, 10 – hygienizácia, 11,11,12 – separátory, 14,15 – hydrolyzálne fermentory, 16 – tuhý podiel na výrobu kompostu, 17 – fermentor s pevným lôžkom, 18 – flokulačná komora , 19 – usadzovacia komora, 20 – kal, 21 – procesná voda, 22 – nitrifikácia/denitrifikácia, 23 – dočisťovanie, 24 – prebytočná voda, 25 – kogeneračná jednotka

Od skupiny ostatných bioplynových staníc sa radia stanice, ktoré spracovávajú odpady uvedené v nariadení Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 1069/2009 a metodickom pokynu Ministerstva životného prostredia „K podmienkam schvalovania bioplynových staníc pred uvedením do provozu“ v tab. 3 v prílohe 2. Okrem surovín spomínaných v kapitole o poľnohospodárskych BPS môžu tieto stanice spracovávať aj napríklad odpady z mliekarenského procesu, komunálne odpady vrátane zložiek zo separovaného zberu, ako aj odpady z textilného priemyslu atď. Avšak, digestát z týchto bioplynových staníc sa už nesmie používať na hnojenie.[11]

Technologické súčasti

Tu sú približne rovnaké ako pri poľnohospodárskej BPS, je však kladený veľký dôraz na odlučovacie procesy (rôzne odlučovače a separátory, hygienizačné zariadenia), ako aj náročnejšie druhy rozpúšťania a homogenizácie, najmä kvôli rozmanitejšiemu charakteru vstupu. Hygienizácia je dôležitá najmä kvôli novej mikrobiálnej kontaminácii výstupu, vykonáva sa pomocou pasterizácie, prípadne vysokoteplotnej hygienizácie.[1]

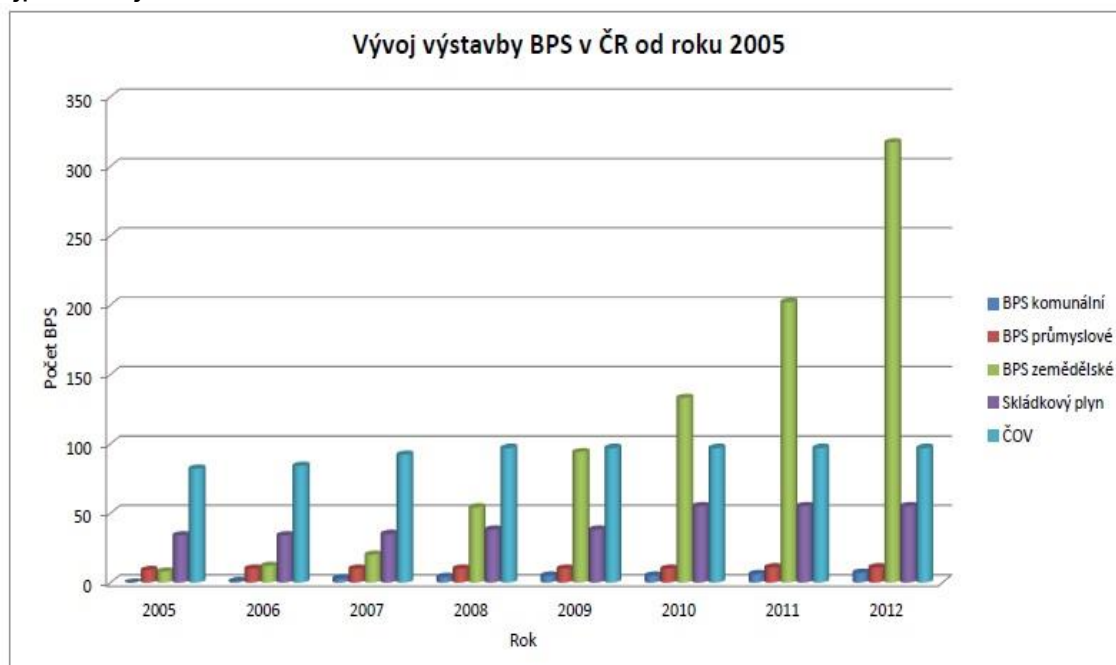
Proces spracovania

Pomocou integrovaných zberných systémov fungujúcich v rozvinutých krajinách sa pomocou nákladných vozidiel dovezie surovina do areálu stanice. Tá sa zo skladiska dávkuje do drvičov a iných systémov disintegrácie suroviny. Následne cez rôzne separátory a odlučovače, ktoré zaistia, že surovina nekontaminuje výplň fermentoru, sa dostane až do spomínaných fermentorov. Bioplyn je následne skladovaný v plynojemoch, s digestátom sa nakladá v závislosti od látkového zloženia (kompost/skládka).[1]

3.7 Podiel inštalovaných výkonov jednotlivých BPS v ČR

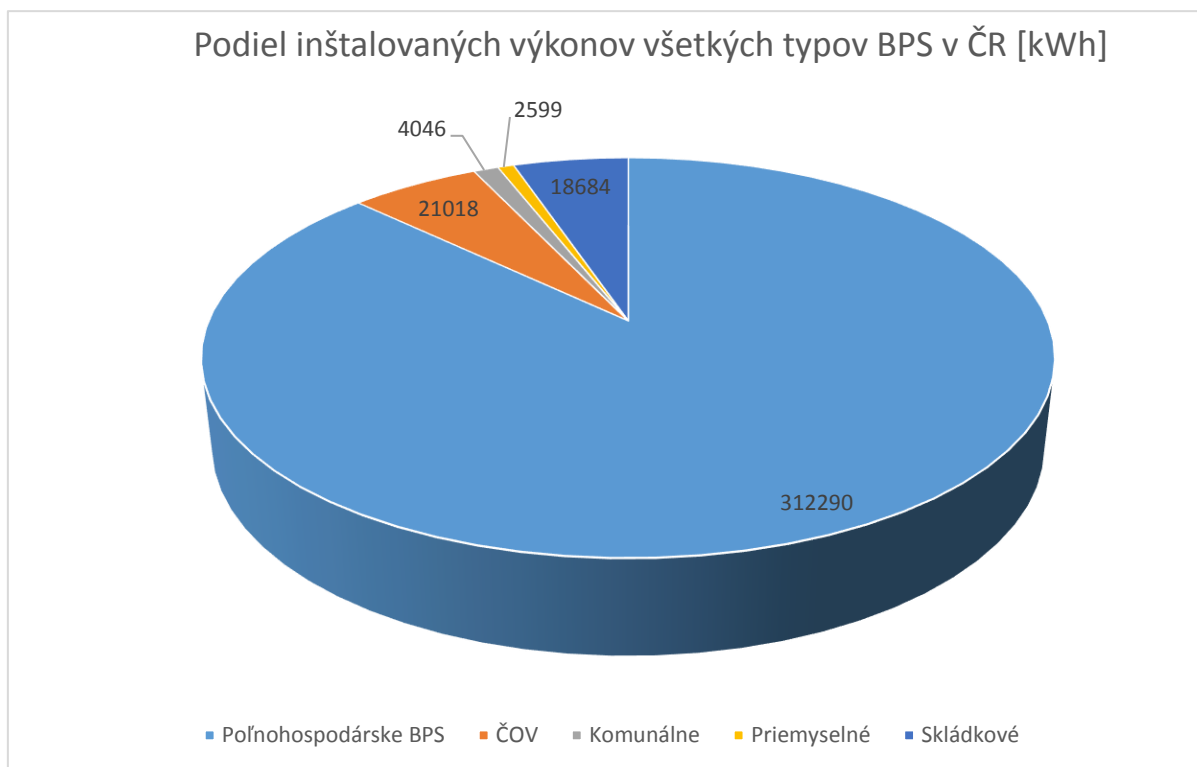
Podľa internetovej stránky českej bioplynovej asociácie je celkový inštalovaný výkon všetkých BPS v Českej republike na hodnote 358 MW a celkový počet ich je 553. Tomu prislúcha výroba elektriny o hodnote 83887 GWh(údaj pre rok 2015) a podiel na OZE 24,7 %.

Najväčší rozmach dosiahli bioplynové stanice v intervale rokov 2007 až 2013, keď bol vytvorený program podpory BPS formou tzv. zelených bonusov. Na obrázku vidno nárast počtu najmä poľnohospodárskych BPS, ktoré počtom prekonal najpočetnejšie ČOV.



Obr. 9 Vývoj počtu BPS v ČR[15]

Cieľom tejto kapitoly je porovnať podiely jednotlivých typov bioplynových staníc na celkovom inštalovanom výkone všetkých BPS. Ako zdroj údajov som použil mapu bioplynových staníc v ČR, dostupnú na stránkach českej bioplynovej asociácie. Mechanizmus selekcie a výpočty sú v prílohe v Excel súbore „Inštalované výkony BPS“.



Obr. 10 Graf rozdelenia inštalovaného výkonu medzi jednotlivé druhy BPS

Z grafu je zrejmé, že drvivú väčšinu inštalovaného výkonu pokrývajú zariadenia v poľnohospodárskych BPS. Tento fakt odzrkadľuje rozmach, ktorý zažil tento typ BPS vďaka zeleným bonusom a vďaka faktu, že toto odvetvie výroby v sebe nieslo najvyšší potenciál pre rozvoj v roku 2007, keď sa so zelenými bonusmi pre BPS začalo.

Tabuľka 7 Percentuálne zastúpenie druhov BPS na celkovom inštalovanom výkone

INŠTALOVANÉ VÝKONY [%]				
Poľnohospodárske BPS	ČOV	Komunálne	Priemyselné	Skládkové
87,08	5,86	1,13	0,72	5,21

4 Membránová separácia

Od 70 tých rokov 20. storočia je priemyselné odvetvie membránovej separácie hodné cca 1-2 miliardy dolárov ročne. V roku 2014 bola hodnota trhu membrán odhadovaná na 15,5 miliárd dolárov s ročným prírastkom cca. 8%. [6] Dalo by sa rozdeliť do šiestich procesných odvetví, a to :

- Mikrofiltrácia
- Ultrafiltrácia
- Reverzná osmóza
- Elektrodialýza
- Separácia plynu
- Pervaporizácia

O rýchly rozvoj týchto odvetví sa postarala najmä ich potreba v rôznych priemyselných odvetviach, ako je chemický, petrochemický, elektrotechnický, farmaceutický, potravinársky, ale svoje uplatnenie si membránová separácia našla aj v medicíne, kde je jej použitie kapitolou samo o sebe (hemodialýza, metódy okysličovania krvi). [6]

4.1 História

Teoretická koncepcia ideálnej polopriepustnej membrány schopnej oddeľovať dve rôzne látky z homogénnej či heterogénnej zmesi bola známa viac ako 150 rokov. Do praxe ju prvýkrát uviedol Bechhold, keď bol schopný vytvoriť membránu s odstupňovanou veľkosťou pórov. Od 1930 boli už mikroporézne membrány vyrábané komerčne v malých množstvách. Dôvodom obmedzeného použitia bol ako v nízkej selektivitve separácie, tak aj v nízkej rýchlosti separačného procesu, ale aj v nevhodnom pomere rozmerom voči separačnému výkonu. [6]

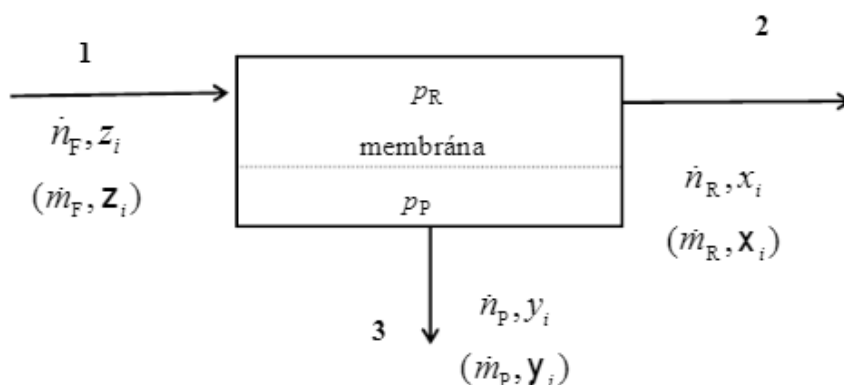
Problém s nízkou rýchlosťou separácie bol vyriešený v 70. rokoch vyvinutím „ultratenkej“ membránovej vrstvy, ktorá má selektívnu funkciu. Táto vrstva je podporená omnoho hrubšou mikroporéznou štruktúrou, aby sa zabezpečila mechanická odolnosť. Problém s výkonom bol vyriešený výrobou modulov podobným súčasným doskovým a tubulárnym výmenníkom.

Táto koncepcia bola v súčasnosti nahradená vo väčšine prípadov, a to kapilárnymi, alebo modulmi s dutými vláknami. Sú lacnejšie, avšak problém so nízkou selektivitou procesu stále nie je vyriešený. [6]

4.2 Bilancia membránovej separácie plynov

Základný predpoklad, z ktorého vychádzame pri nasledujúcich vzťahoch je, že hrúbka membrány je zanedbateľná oproti jej ploche.

Zmes sparovaných zložiek, v našom prípade plynná zmes bioplynu, ktorá sa privádza do membránového aparátu, sa nazýva surovina, a prichádza do styku so vstupnou stranou membrány.



Obrázok 11 Bilancia membránovej separácie[6]

1-surovina 3-permeát 2- retenát

Zložky, ktoré membránou prejdú, sa nazývajú permeát, a tie, ktoré sú úplne alebo čiastočne zadržané, tiež vystupujú z membránového aparátu a majú názov retenát. Bilancia celkového látkového množstva zmesi je [6]

$$\dot{n}_F = \dot{n}_P + \dot{n}_R \quad (4-1)$$

a bilancia látkového množstva zložky i je:[6]

$$\dot{n}_F z_i = \dot{n}_P y_i + \dot{n}_R x_i \quad (4-2)$$

pre zložky neprechádzajúce membránou:[6]

$$y_i = 0 \quad (4-3)$$

Dôležitým prevádzkovým parametrom membránových deliacich zariadení je relatívne množstvo permeátu, definované ako pomer množstva permeátu k množstvu suroviny, pomocou napríklad látkových množstiev daných prúdov:[6]

$$\Theta = \frac{\dot{n}_P}{\dot{n}_F} \quad (4-4)$$

Schopnosť membrány zadržať niektorú zo zložiek na retenátnej strane je charakterizovaná rejekčným faktorom, ktorý sa niekedy interpretuje aj ako účinnosť membrány pre zvolenú zložku i . Zdanlivý rejekčný faktor: [6]

$$R_i = 1 - \frac{c_{iP}}{c_{iR}} \quad (4-5)$$

kde c označuje koncentrácie zložky na jednotlivých stranách membránovej separácie. Rejekčný faktor sa dá definovať aj pomocou iných veličín ako koncentrácií, napríklad molárnymi alebo hmotnostnými zlomkami. Ideálna membrána je definovaná ako membrána, ktorej $c_{iP} = 0$ pre skúmanú látku, a teda rejekčný faktor $R_i = 1$.

4.3 Kinetika transportu plynu membránou

Hybnou silou pre transport zložky plynu membránou je rozdiel parciálnych tlakov danej zložky po oboch stranách membrány. Intenzita objemového toku zložky i membránou je daná vzťahom: [6]

$$\phi_{Vi} = \frac{D_i S_i}{\delta_M} (p_{iR} - p_{iP}) = \frac{D_i S_i}{\delta_M} (p_R x_i - p_P y_i) \quad (4-6)$$

Pričom: [6]

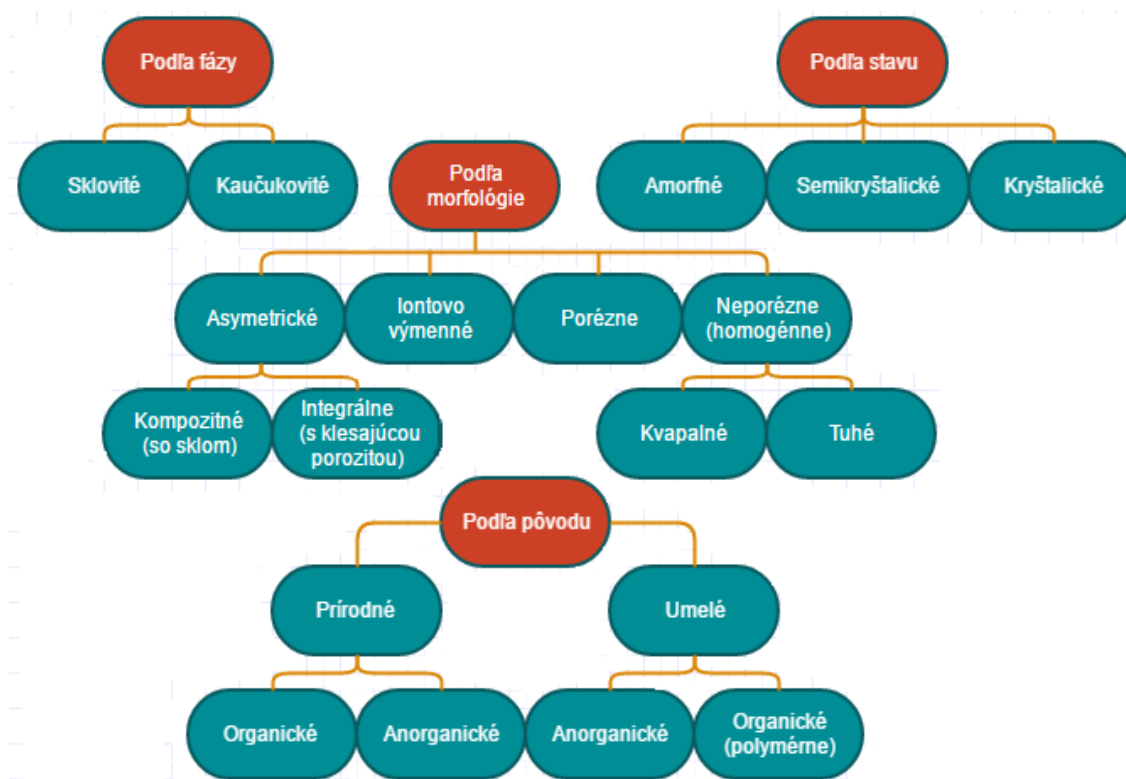
$$S_i = \frac{x_{iM}}{p_{iR}} = \frac{y_{iM}}{p_{iP}} \quad (4-7)$$

D_i je difuzivita zložky i v materiáli membrány, S_i konštanta charakterizujúca rozpustnosť zložky v materiáli membrány, x_{iM}, y_{iM} je molárny zlomok zložky v membráne, p_{iR} parciálny tlak v jadre prúdu na vstupnej strane membrány, p_{iP} na výstupe. Potom permeabilita membrány pre zložku i je rovná: [6]

$$P_i = D_i S_i \quad (4-8)$$

Pričom jej hodnota sa v praxi určuje experimentálne.

4.4 Rozdelenie membrán



Obr. 11 Rozdelenie membrán [6]

4.5 Membránové moduly v priemyselných aplikáciách

Priemyselné využitie membrán nezávisí iba od použitých membránových materiálov. Veľmi dôležité sú aj iné faktory [6][16]:

- Mechanické a chemické vlastnosti materiálov, nepriamo určujúce chemickú a mechanickú, a tiež tepelnú odolnosť
- Spracovateľnosť materiálov a náročnosť výroby modulov → výška nákladov
- Priepustnosť danej membrány pre separáciu požadovaného prvku
 - Hrúbka, plocha membrány: veľká hrúbka znižuje priepustnosť, avšak je limitovaná mechanickými vlastnosťami membrány, plocha naopak zvyšuje priepustnosť membrány, avšak je obmedzovaná plošnými požiadavkami → špirálovo vinuté moduly s dutými vláknami.

Materiály vhodné na vytváranie modulov pre membránovú separáciu plynov rozdeľujeme na základné typy podľa charakteru separačnej vrstvy[6] :

- Polymérne materiály
- Anorganické materiály
- Heterogénne materiály (zmiešané matrice, kompozity)

V súčasnosti je známych bezpočetne materiálov vhodných na membránovú separáciu, avšak okolo 90% všetkých komerčných membrán je tvorených len z 10 rôznych materiálov. Dôvodom je to, že len minimálne množstvo vyvíjaných materiálov dosiahne ideálnu kombináciu požadovaných vlastností.[6]

4.5.1 Polymérne membránové materiály

Úplná väčšina komerčných membrán je založená na polyméroch ako ich separačnej vrstve. Tiež boli ako prvé aj komerčne úspešné. Sú hlavne lacné a umožňujú veľmi ľahké spracovanie do požadovanej geometrickej formy asymetrických dutých vlákien, ako aj plochých kompozitných membrán. Veľký pomer plochy voči veľkosti modulu, ktorú poskytujú duté vlákna, je výhodná najmä pre veľké priemyselné aplikácie.[16][6]

Nevýhody týchto membrán sa sústreďujú okolo ich fyzikálnych vlastností a ich chemickej odolnosti. Jedná sa najčastejšie o obmedzenie prevádzkovej teploty a citlivosť na chemicky agresívne prostredie. Niektoré druhy sú nevhodné pre spracovávanie plynov s vysokým obsahom CO₂ a vyšších uhľovodíkov, pretože spôsobujú navretie vrstvy, a jej plastifikáciu, a následné nevratné poškodenie, prípadne stratu separačných vlastností. Nevhodné sú teda do aplikácii čistenia bioplynu/zemného plynu, petrochemických alebo iných, kde sa vyskytujú spomínané látky pod vysokými tlakmi.[6]

Hlavný rozdiel medzi kaučukovými a sklovitými polymérnymi membránami je v princípe ich separačných schopností.

Kaučukové polyméry	Sklovité polyméry
ethylenoxid/popylenoxid - amid kopolyméry - PEO/PO poly(dimethylsiloxan) - PDMS	acetát celulózy - CA polyperfluorodioxoly polykarbonáty - PC polyimidy - PI polyfenylenoxid - PPO polysulfon - PSF poly(trimethylsilylpropyn) - PTMSP

Obr. 12 Materiály membrán[6]

Kaučukové membrány dosahujú túto schopnosť rozdielom v rozpustnostiach delených zložiek. Tiež dosahujú veľké hodnoty priepustnosti (toto je dané veľkým voľným objemom) a sú vhodné na delenie plynov od pár organických látok, ktoré prechádzajú ľahšie. [6]

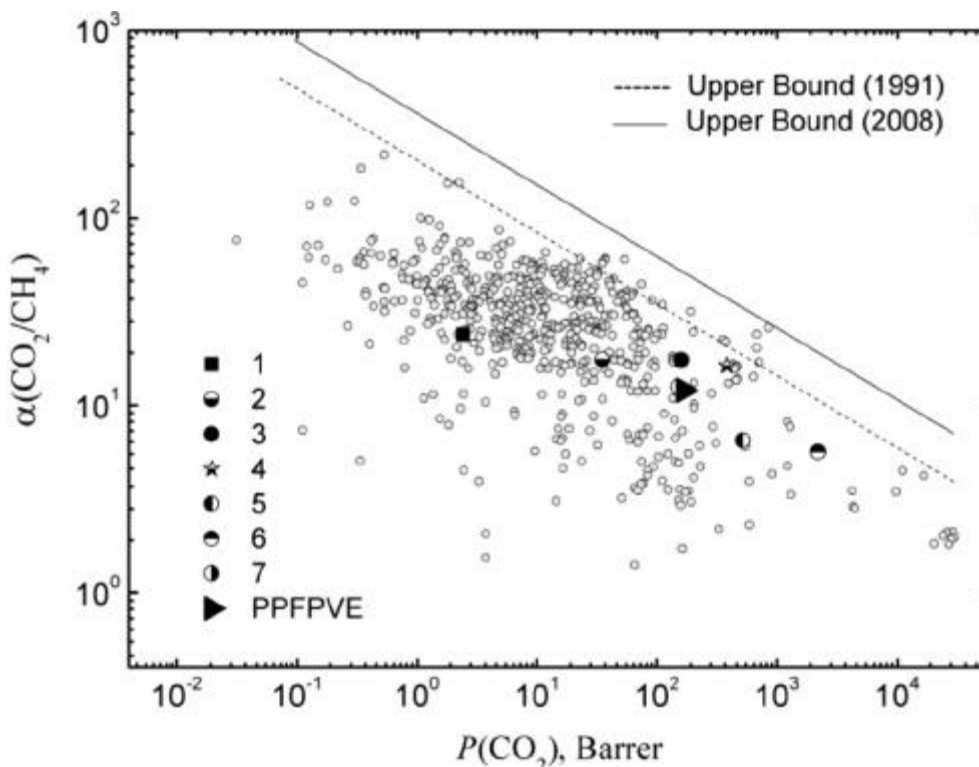
V prípade sklovitých polymérov je príčinou selektivity rozdiel v difúzivitách delených zložiek. Nevýhodne sú pre plyny s väčšími molekulami, kvôli ich obmedzenej priepustnosti pre tieto zložky, čo je spôsobené ich obmedzeným voľným objemom. Väčšina komerčných membrán sú vyrábané zo sklovitých polymérov, kvôli ich dobrým selektívnym vlastnostiam a mechanickej odolnosti.[6]

Polymér	Koeficient priepustnosti P [barrer]					Ideálny separačný faktor $\alpha = (P_i/P_j)$		
	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
PTMSP	17000	34000	9700	6300	15000	1,5	5,4	2,3
PDMS	550	2700	500	250	800	2,0	10,8	3,4
PPO	113	76	17	4	11	4,4	19,9	6,9
PSF	14	5,6	1,4	0,3	0,2	4,6	18,7	27,9
PI(Kapton)	1,3	0,3	0,08	0,006	0,005	12,6	50,9	67,0

Obr. 13 Vybrané materiály membrán a ich ukazovatele selektivity a permeability[6]

4.6 Separačný výkon polymérnych membrán

Je popísaný jej permeabilitou, selektivitou, hrúbkou a plochou. Permeabilita je určená difuzivitou a rozpustnosťou a selektivita je v prípade binárnej zmesi kvalitatívne vyjadrená pomocou ideálneho separačného faktoru ako pomer permeabilit zložiek. [16][6]



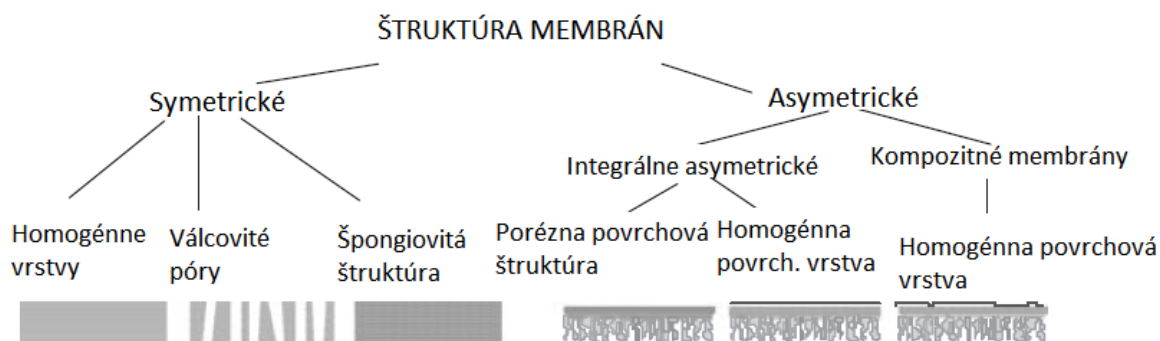
Obr. 14 Robensov diagram pre separáciu CO₂ zo zmesi s CH₄ [16]

Závislosti selektivity a permeability pre danú zmes sú spracovávané pomocou takzvaných Robensových diagramov. Vyhotovujú sa pre jednotlivé binárne(dvojzložkové) zmesi plynov. Každý bod vyneseny na diagrame popisuje permeabilitu a selektivitu jednotlivých polymérnych materiálov voči priepustnejšej zložky. Na grafe je viditeľná hranica, nad ktorou už nie sú žiadne ďalšie body(tzv. horná hranica), naznačená priamkou. Tento fakt je spôsobený skutočnosťou, že hodnota selektivity a permeability v polyméroch idú „proti sebe“, teda sú vo vzťahu nepriamej úmery .Na posunutie tejto hranice sa sústreďujú vývoj membránových materiálov. S každou novou technológiou sa táto hranica posúva vyššie.[16][6]

Tabuľka 8 Vybraní výrobcovia a materiály ich produkovaných membrán[6]

Značka, výrobca	Materiál	Typ modulu
Cynara, Natco	acetát celulózy	duté vlákna
MTR	perfluoropolyméry, polysiloxany, polyimidy	špirálovo vinuté
Generon, IGS	bromované polykarbonáty	duté vlákna
UBE	polyimidy	duté vlákna
Medal, Air Liquid	polyimidy, polyamidy	duté vlákna
HiFluxx, EnOxy, Parker	poly(fenylenoxid), poly(propylenoxid)	duté vlákna
Separex, Polysep, UOP	polyimidy, acetát celulózy	špirálovo vinuté
PRISM, Air Product	Polysulfon	duté vlákna
Helmholtz Centrum (GKSS)	polysiloxany	ploché
Vaporsaver, OPW	poly(trimetylsilylpropyn)	neznáme
Evonik	polyimidy	duté vlákna

4.7 Štruktúra membrán



Obr. 15 Štruktúra membrán [17]

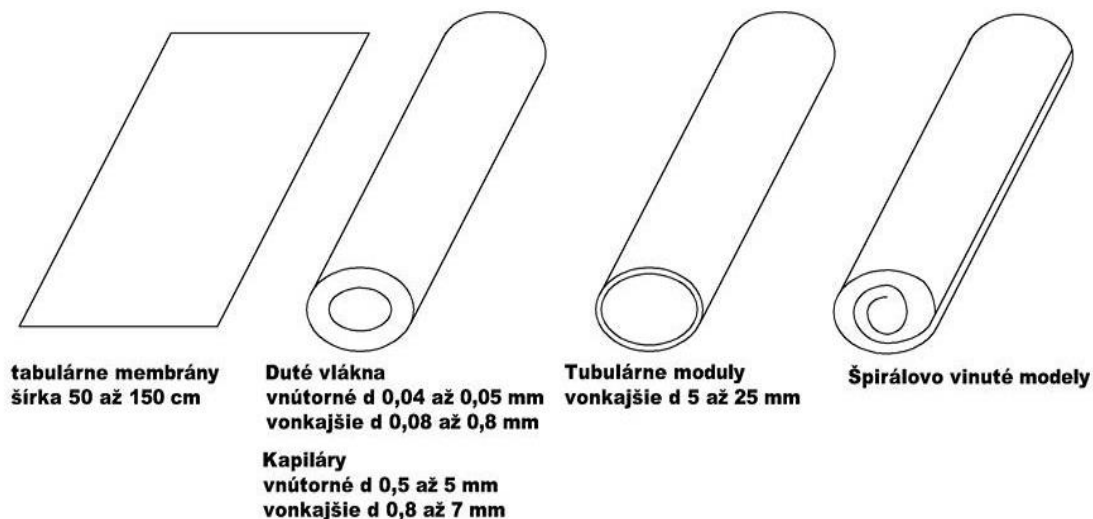
Vlastnosti a funkcia membrán sa odvíjajú nielen od materiálu, z ktorého sú vyrobené, ale aj podľa ich morfológie. Hlavnými klasifikačnými vetvami sú membrány symetrické a asymetrické, pričom oba typy môžu byť porézne aj neporézne. Rozdiel medzi symetrickými a nesymetrickými spočíva v premenlivosti štruktúry v smere transportu zložiek. Najčastejšie používané typy sú asymetrické polymérne kompozitné alebo integrálne. Symetrické membrány sú väčšinou používané pre dialýzu a elektrodialýzu.[6][17]

Asymetrické membrány sa skladajú z 0,1-1 μm hrubej povrchovej vrstvy, ktorá je umiestnená na vysoko poréznej 100-200 μm hrubej vrstve, ktorá tvorí základný, oporný materiál pre tenkú vrstvu na povrchu. Funkciou tenšej vrstvy je vlastná selektívna separácia. Sú používané najmä v aplikáciách využívajúcich tlak ako hnaciu silu: reverzná osmóza, ultrafiltrácia alebo separácia pary a plynov.[17][6]

Názov kompozitných membrán je odvodený od faktu, že sa skladajú z vrstiev rôznych materiálov, ktoré majú rôzne hodnoty porozity. Obvykle je na poréznej vrstve nanosená tenká vrstva separačného materiálu. Integrálne sú tvorené poréznu spevňujúcou vrstvou a znovu, tenkou vrstvou separačného materiálu, avšak tentokrát je tento materiál rovnaký ako porézna vrstva. V prípade kompozitnej membrány je materiálom separačnej vrstvy elastomér alebo sklovitý polymér. [17][6]

4.8 Membránové moduly

Membrány sa pripravujú v štyroch základných geometriách : tabulárne membrány, membrány s dutými vláknami/kapilármi, tubulárne moduly alebo špirálovo vinuté moduly.



Obr. 16 Možnosti vyhotovenia membrán [6]

Geometria samotných membrán by sa dala zjednodušiť do dvoch kategórií : ploché alebo tubulárne. Ploché sú vhodné pre výrobu v malom rozsahu. Sú to obvykle kompozitné membrány, ktorých vrstvy sa nanášajú prepracovanými technikami , buďto ponáraním do roztoku – film casting, alebo nanášaním na rotujúci disk – spin coating. Výhodou plochých membrán je predovšetkým jednoduchá výroba a možnosť dosiahnutia veľmi tenkej a rovnomernej separačnej vrstvy. [6]

Komerčne dôležité sú aj membrány vo forme dutých vlákien, ktoré umožňujú dosahovať nebyvalé hodnoty hustoty povrchu v kombinácii s nízkou cenou na jednotkovú membránovú plochu. Miernou nevýhodou je väčšia hrúbka steny než u plochých membrán.[6][17]



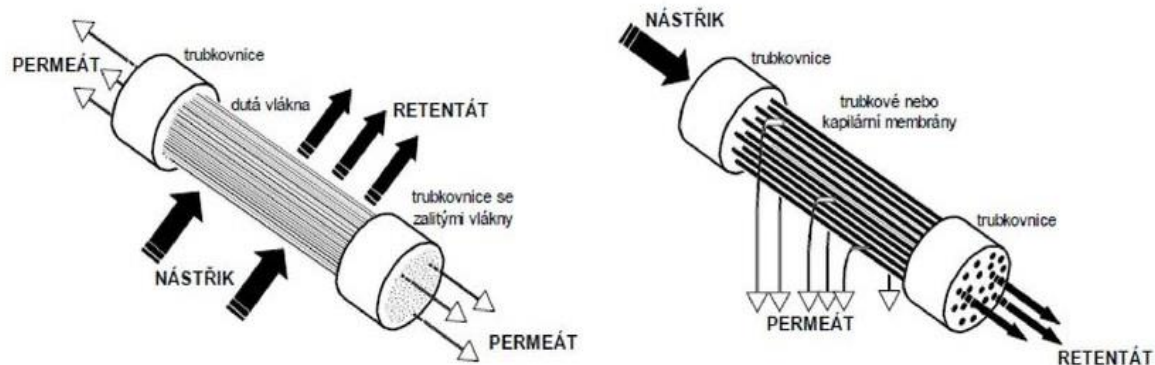
Obr. 17 Špirálovo vinutý modul[18]

Výber materiálu pre separovanie plynov okrem iného určuje aj tvar vyrobiteľnej membrány. Pre rôzne látky môžu byť teda buď ploché alebo z dutých vlákien. Od ich tvaru sa odvíja spôsob ich zaradenia do takzvaného membránového modulu: je to predávaný výrobok, ktorý sa skladá z mnoho membrán, ktoré sú implementované do modulu s cieľom maximalizácie hustoty povrchu pre daný typ membrány. Ďalšie vlastnosti modulu sa odvíjajú od aplikácie :odolnosť voči vysokým tlakom, teplotám, odolnosť voči agresívnemu prostrediu.[17][6]

Špirálovo vinutý modul má v strede uloženú zbernú, perforovanú trubicu, na ktorú sú navinuté membrány spolu s rozdeľovacou sieťkou tak, že dvojice membrán sú priložené permeátnou stranou k sebe a sú zlepené. Nástrek prebieha súbežne s osou trubky, prestup separovanej látky kolmo na stredovú trubicu, ktorou je následne permeátna látka tiež odvádzaná.[6][17]

Moduly s dutými vláknami sa v mnohom podobajú na trubkové výmenníky tepla. Vlákna sú tu pospájané najčastejšie epoxidovým lepidlom. Môže ich byť niekoľko tisíc. Existuje množstvo rôznych variant, ako konfigurovať nástrek voči permeátu.

Hlavnou výhodou je vysoká kompaktnosť modulu, niekde uvádzané až 30000 m²/m³. [6] Nevýhoda je vyššia citlivosť na kvalitu separovanej zmesi, hlavne olejov, pevných častíc a pod. Navyše je tu požiadavka, aby bola prevádzková teplota vyššia ako rosný bod zmesi, kondenzát by mohol modul poškodiť. Vpravo inside out, vľavo outside in.

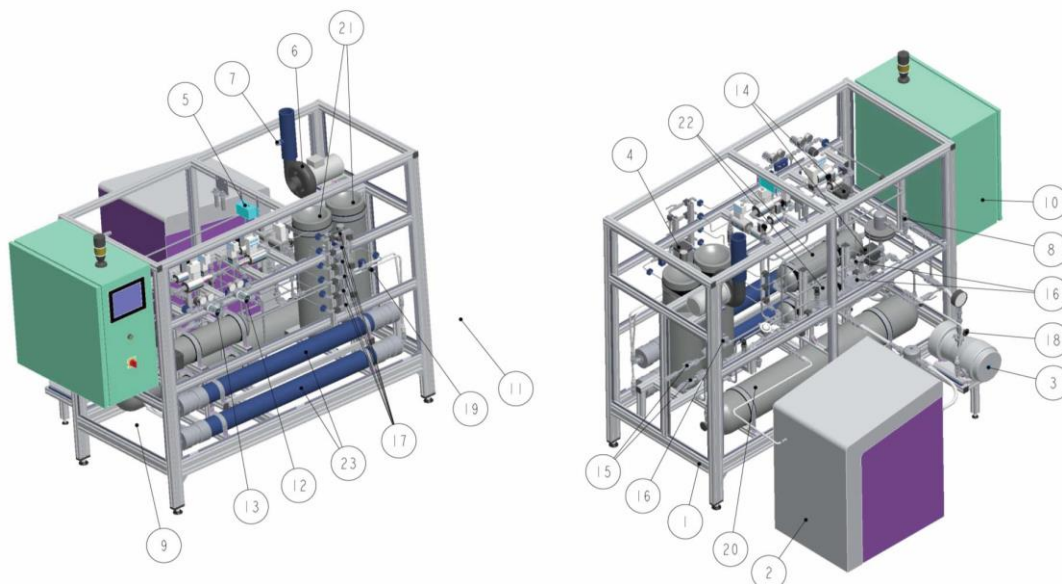


Obr. 18 Moduly s dutými vláknami [18]

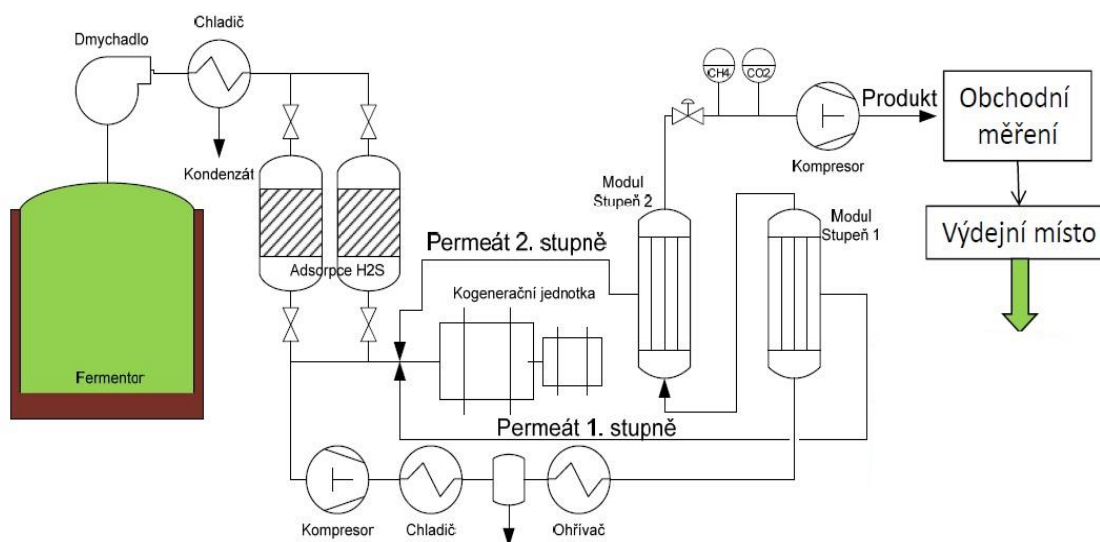
4.9 Technológia MemBrain pre membránovú separáciu bioplynu

Zastrešovaná firmou MemBrain s.r.o, táto technológia je v súčasnosti vo výskumno-testovacej fáze.

Hlavnou motiváciou pre vznik tejto technológie bola snaha o zvýšenie konkurencieschopnosti bioplynu voči iným typom OZE. Okrem toho, produkovaný plyn môže byť použitý ako nízkoemisné palivo do automobilov, čo by výraznou mierou prispelo k zníženiu emisií v doprave, v prípade, že by sa táto technológia ukázala rentabilnou.[19]



Obr. 19 Reálny vzhľad jednotky membránovej separácie[19]



Obr. 20 Schéma dvojstupňového vyhotovenia technológie MemBrain[19]

V súčasnosti sa bioplyn inak než na kogeneráciu nevyužíva. Výroba BioCNG tak ponúka zaujímavú alternatívu. Taktiež je schopná prispieť k energetickej nezávislosti Českej republiky, a to nielen v doprave, ale tiež, v prípade splnenia požiadavku, môže byť vtláčaný do distribučnej siete zemného plynu.

Technológia MemBrain taktiež okrem modulov membránovej separácie obsahuje aj technológiu pre odstraňovanie sulfánu a vodnej pary zo zmesi, ktorá je predradená samotnému procesu separácie. Tiež môže využívať princíp 2 stupňového čistenia, aby sa zabezpečil vysoký obsah metánu v produkte.

Výstupný plyn z fermentoru sa rozdelí na 2 prúdy :prúd na spálenie v KGJ a prúd pre membránovú separáciu. Druhý prúd prechádza najprv cez chladič, kde skondenzuje väčšina vodnej pary, a následne cez jednotky Adsorpcie H₂S. V prípade jednoduchšieho, jednostupňového čistenia, ide surový bioplyn cez kompresor priamo do separačných modulov, kde sa rozdelí na BioCNG a ochudobnenú zmes. Následne BioCNG prechádza cez stanovisko merania obsahu metánu, až na výdajné miesto. Tu sa obyčajne stáča do tlakových nádob, alebo sa vtláča do distribučnej siete zemného plynu. Ochudobnená zmes sa spätne mieša s hlavným fermentorovým prúdom, a následne sa spáli v kogeneračnej jednotke.

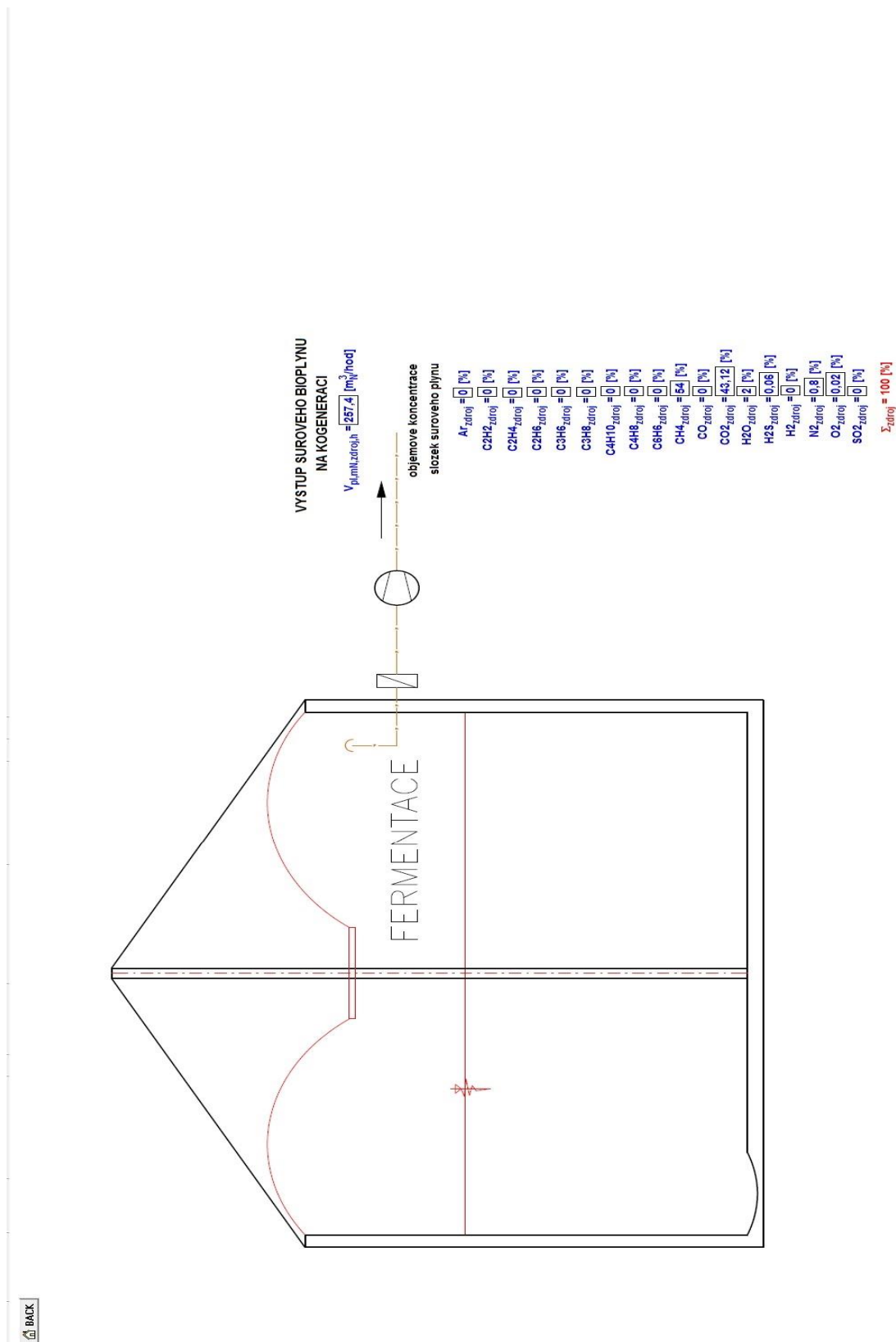
Veľkosť jednotky je závislá na množstve privádzaného surového bioplynu,



Obr. 21 Pripojenie kontajneru membránovej separácie k potrubiu fermentoru BPS[20]

a taktiež na očakávanom množstve produkovaného BioCNG. Testovacie zariadenia BU12-01 a GSU V01-500/35 boli konštruované na relatívne malé množstvo privádzaného bioplynu (obe cca 12Nm³/h).[19][20]

5 Bilančný návrh veľkosti komerčnej jednotky separácie bioplynu



Obr. 22 Zloženie modelového plynu z výstupu fermentoru BPS

V tejto kapitole sa budeme zaoberať návrhom veľkosti jednotky separácie bioplynu, ktorá závisí od viacerých parametrov, a následnému vyhodnoteniu a porovnávaniu výstupov z 3 rôznych konceptov zaradenia jednotky membránovej separácie (JMS) do stávajúcich prevádzok BPS.

Aby sme boli schopní relevantne porovnať výsledky z nasledujúcich bilancií, máme zadané modelové zloženie výstupného bioplynu z fermentoru, a taktiež vo všetkých konceptoch sú použité rovnaké typy KGJ.

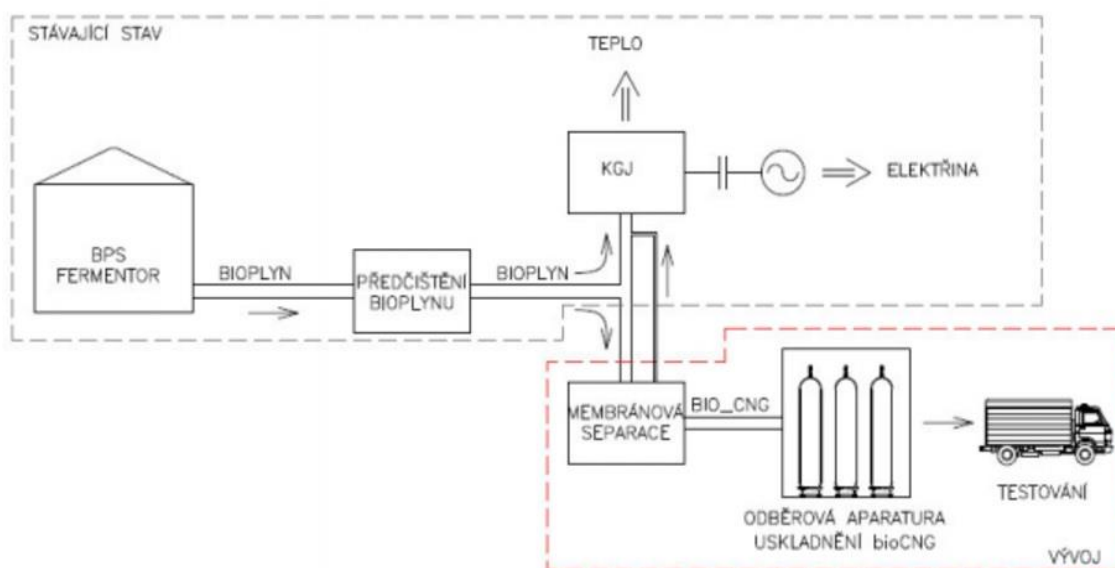
Tabuľka 9 Chemické zloženie modelového plynu

Objemový tok bioplynu [m^3_n/hod]	257,4	
Zložky	Skratka	[%]
CH ₄	A	54
CO ₂	B	43.12
H ₂ O	C	2
H ₂ S	D	0.06
N ₂	E	0.8
O ₂	F	0.02

Koncepcie budú mať nasledovné riešenia :

1. BPS s kogeneračnou jednotkou, bez membránovej separácie
2. BPS s kogeneračnou jednotkou a jednotkou membránovej separácie
3. BPS s membránovou separáciou, bez kogeneračnej jednotky

Dodatočná implementácia membránovej separácie na stávajúcu prevádzku BPS je schematicky znázornená na obrázku. Pôvodná BPS je v čiernom rámečku, JMS vrátane systému skladovania a transportu výstupného CNG je v červenom rámečku.



Obr. 23 Schéma BPS a jednotkou membránovej separácie

5.1 Bilancia stávajúcich bioplynových staníc

V klasickej koncepcii tuzemskej bioplynovej stanice sa produkováný bioplyn po vyprodukovaní v digestačnej jednotke odvádza do plynojemu, kde je odsírený. Pred vstupom do spaľovacích priestorov kogeneračnej jednotky bývajú priradené ešte ďalšie technologické časti určené na úpravu kvality bioplynu. V tejto práci však nie sú bližšie špecifikované, a to ani technológia odsírenia.



Obr. 24 Schéma stávajúcej BPS

Pracujeme so zadaným modelovým zložením bioplynu (prúd 1), bez ďalšieho špeciálneho čistenia. Tento plyn je následne privedený do kogeneračnej jednotky. Zvolený typ kogeneračnej jednotky je Tedom Cento T200 (na spracovanie zadaného produkovaného množstva budú potrebné 3 takéto jednotky). Tepelné a elektrické účinnosti týchto jednotiek sú voľne dostupné na internetových stránkach Tedom s.r.o.

$$\eta_{el} = 0.39[-]$$

$$\eta_{tep} = 0.48[-]$$

Množstvo tepla, získané spálením modelového plynu, dostaneme jednoduchým súčinom výhrevnosti spáliteľných zložiek modelového plynu, ich zastúpenia v spomínanom plyne a objemového toku modelového plynu. Spáliteľné zložky modelového plynu sú metán (A) a sulfán (D). Hodnoty ich výhrevností sú v [4]. Sulfán, z dôvodu malého obsahu v palive, zanedbávame.

$$Q_i^r = v_{obj} * \varphi_a * H_{II}^{CH_4} \quad (5-1)$$

$$0,0715 * 0,54 * 35883 = 1385,44kW$$

Následne určíme elektrický a tepelný výkon kogeneračných jednotiek

$$P_{el} = Q_i^r * \eta_{el} = 540,32kW \quad (5-2)$$

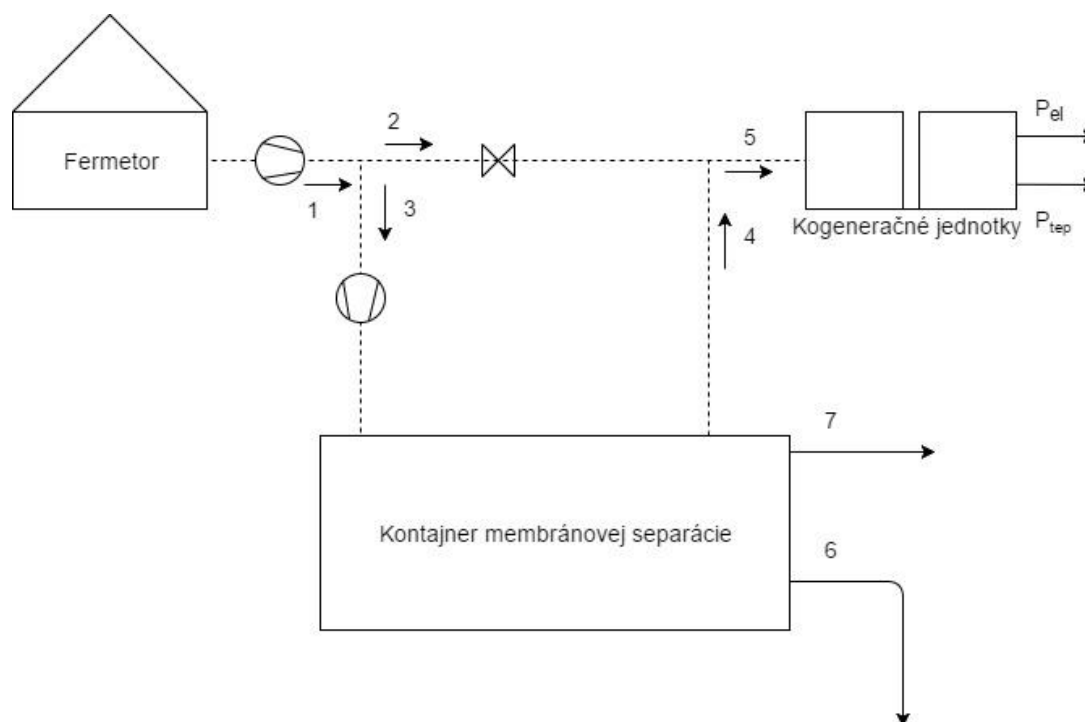
$$P_{tep} = Q_i^r * \eta_{tep} = 665,01kW \quad (5-3)$$

5.2 Bilancia s technológiou membránovej separácie a KGJ

Táto konfigurácia je perspektívna, najmä kvôli množstvu už existujúcich BPS s technológiou kogenerácie, kde by sa dala technológia membránovej separácie využiť s výhodou, prípadne s možnosťou predaja vyrobeného BioCNG.

5.2.1 Maximalizácia výroby BioCNG

V tejto bilancii sa budeme snažiť maximalizovať výťažok vyrobeného BioCNG, teda budeme sa snažiť, aby prúd 3 mal čo najväčšiu mohutnosť.



Obr. 25 Schéma koncepcie s pripojenou JMS a s KGJ

Obmedzujúcim prvkom, ktorý v podstate určuje prietok v prúde 3, je minimálny obsah metánu idúci na spálenie do kogeneračnej jednotky – prúd 5. Je dôležité udržiavať kogeneračnú jednotku v ideálnych podmienkach prevádzky, najmä kvôli potenciálnym výkyvom v generovanom tepelnom výkone P_{tep} , ktorý by sprostredkované mohol negatívne ovplyvniť stabilitu anaeróbnych reakcií vo fermentore. Taktiež by tieto nestabilnosti mohli vplyvať na ustálenosť dodávky elektrickej energie do siete, čo by mohlo vyústiť až do pokutovania tejto BPS, čo by sa tiež negatívne prejavilo na finančnej bilancii.

V príručke „Technické instrukce KJ Tedom“, ktorá je dostupná na požiadanie na webovej stránke firmy Tedom s.r.o je uvedená spodná hranica obsahu metánu v palive pre kogeneračnú jednotku Tedom Cento T200, a to $>40\%$. Z výrobného portfólia firmy je táto hodnota pre zvolenú koncepciu najvýhodnejšia (umožňuje nám maximalizovať výrobu BioCNG bez ovplyvnenia funkčnosti KGJ).

Aby sme určili všetky výstupy tejto koncepcie, musíme byť schopní určiť :

- Množstvo vyrobeného BioCNG (prúd 7)
- Hodnotu generovaných tepelných a elektrických výkonov

Na úvod si určíme známe veličiny, uvažujeme, že prúd 1 a prúd 2 majú zloženie nášho zadaného modelového bioplynu. Uvažujeme tiež v prúde 7 hraničný obsah CH₄, a to o hodnote 95%, navyše pomer mohutnosti vstupu do membránovej separácie (prúd 3) a prúdu BioCNG (7) je 2:1. Taktiež uvažujeme dokonalé odsírenie a odstránenie vlhkosti, ktoré je odvádzané v prúde 6.

$$\varphi_{CH_4}^5 = 0,4$$

$$\varphi_{CH_4}^7 = 0,95$$

$$\varphi_{H_2O}^4 = \varphi_{H_2S}^4 = 0$$

$$\varphi_{CH_4}^6 = 0$$

$$v_3 : v_7 = 2 : 1$$

$$v_1 = 257,4 \left[m_n^3 / hod \right] = 0,0715 \left[m_n^3 / s \right]$$

Ako prvú vec je nutné určiť objemové množstvo metánu v prúde 4. Na to, aby sme to dokázali, vyjadríme si jednotlivé prúdy v závislosti na prúde číslo 3 :

$$v_6 = v_3 * (\varphi_{H_2O}^3 + \varphi_{H_2S}^3) = v_3 * (0,02 + 0,0006) = 0,0206 * v_3 \quad (5-4)$$

$$v_7 = 0,5 * v_3 \quad (5-5)$$

$$v_4 = v_3 - v_7 - v_6 = v_3 - \frac{v_3}{2} - 0,0206 * v_3 = 0,4794 * v_3 \quad (5-6)$$

$$v_2 = v_1 - v_3 \quad (5-7)$$

$$v_5 = v_4 + v_2 = 0,4794 * v_3 + v_1 - v_3 = v_1 - 0,5206 * v_3 \quad (5-8)$$

Následne napíšeme rovnicu pre obsah metánu v prúde 4, v závislosti na obsahoch metánu v prúdoch 3,6 a 7:

$$\varphi_{CH_4}^3 * v_3 = \varphi_{CH_4}^7 * v_7 + \varphi_{CH_4}^4 * v_4 + \varphi_{CH_4}^6 * v_6 \quad (5-9)$$

Ďalší krok je dosadenie za hodnoty objemových prietokov jednotlivých prúdov tak, aby sme dostali rovnicu, kde bude sa bude v každom člene vyskytovať objemový prietok prúdu 3, a teda sme schopní ho z rovnice vyňať: Navyše, obsah metánu v prúde 6 je rovná nule. Výsledkom bude percentuálne zastúpenie metánu v prúde číslo 4.

$$\varphi_{CH_4}^3 * v_3 = \varphi_{CH_4}^7 * 0,5 * v_3 + \varphi_{CH_4}^4 * 0,4794 * v_3$$

$$0,54 = 0,95 * 0,5 + 0,4794 * \varphi_{CH_4}^4$$

$$\varphi_{CH_4}^4 = 0,1356 = 13,56\%$$

Nasleduje výpočet mohutnosti toku 3. Na určenie tejto veličiny použijeme rovnicu závislosti obsahov metánu v prúdoch 5,2 a 4. Jednotlivé mohutnosti dosádzame v závislosti od prúdu 3 :

$$\varphi_{CH_4}^5 * v_5 = \varphi_{CH_4}^2 * v_2 + \varphi_{CH_4}^4 * v_4 \quad (5-10)$$

$$0,4 * (v_1 - 0,5206 * v_3) = 0,54 * (v_1 - v_3) + 0,1356 * 0,4794 * v_3$$

$$v_3 = 0,5248 * v_1 = 0,03753 \left[m_n^3 / s \right]$$

Na rade je výpočet ostatných mohutností tokov(dosadenie hodnoty v_3 do rovnic (5-4) až (5-8)):

$$v_2 = 0,03397 \left[m_n^3 / s \right]$$

$$v_5 = 0,05196 \left[m_n^3 / s \right]$$

$$v_7 = 0,01876 \left[m_n^3 / s \right]$$

$$v_6 = 0,000773 \left[m_n^3 / s \right]$$

$$v_4 = 0,01799 \left[m_n^3 / s \right]$$

Prvým výstupom z bilancie je teda BioCNG, o mohutnosti prúdu číslo 7, a teda 0,018763 $[m_n^3/s]$ a o vopred zadanej čistoty 95 % obsahu metánu. Tento plyn sa ďalej stáča do prepravných nádob – tlakových fľaši.

Ďalšími výstupmi z tejto koncepcie budú elektrický a tepelný výkon kogeneračnej jednotky, ktorá bude spaľovať mierne ochudobnený bioplyn. Do týchto rovnic vstupujú len parametre kogeneračnej jednotky, teda jej účinnosti, a energia uvoľnená spálením spomínaného bioplynu. Uvažujeme dokonalé spaľovanie – všetok metán sa spálením premení na vodu a CO_2 . Spaľovanie sulfánu kvôli malej energetickej váhe zanedbávame.

$$Q_i^r = \varphi_{CH_4}^5 * v_5 * H_{II}^{CH_4} \quad (5-11)$$

$$Q_i^r = 745,85kW$$

$$P_{el} = \eta_{el} * Q_i^r = 290,88kW$$

$$P_{tep} = \eta_{tep} * Q_i^r = 358,01kW$$

5.2.2 Hlavné parametre v jednotlivých prúdoch

V predchádzajúcej kapitole sme si určili v podstate všetky najdôležitejšie parametre jednotlivých prúdov tejto koncepcie. V tejto kapitole spracujem do prehľadnej tabuľky obsahy jednotlivých zložiek plynu vo všetkých prúdoch koncepcie. Pracovať budem s bežnými bilančnými vzťahmi, ktoré boli použité v predchádzajúcej kapitole.

Obsahy zlúčenín H₂S a H₂O sú v tejto chvíli neznáme len v prúde 5 a 6:

$$\varphi_{H_2O}^5 = (\varphi_{H_2O}^2 * v_2) / v_5 = (0,02 * 0,03397) / 0,05196 = 0,01308 \quad (5-12)$$

$$\varphi_{H_2O}^6 = \frac{\varphi_{H_2O}^3 * v_3}{v_6} = \frac{0,02 * 0,03753}{0,000773} = 0,9709 \quad (5-13)$$

$$\varphi_{H_2S}^5 = (\varphi_{H_2S}^2 * v_2) / v_5 = (0,0006 * 0,033975) / 0,051964 = 0,000392 \quad (5-14)$$

$$\varphi_{H_2S}^6 = \frac{\varphi_{H_2S}^3 * v_3}{v_6} = \frac{0,0006 * 0,037525}{0,000773} = 0,02913 \quad (5-15)$$

Pre určenie obsahu O₂ a N₂ v prúdoch 7, 4 a 5, ktoré zatiaľ nepoznáme, je dôležité zaviesť účinnosť separácie týchto zložiek membránou. Na retenátnej strane (prúd 7) ostáva 90% dusíku a 10% kyslíku, na permeátnej (prúd 4) stranu prechádza 10% dusíku a 90% kyslíku. Tieto hodnoty sú vybrané tak, aby sa čo najviac približovali skutočnému dejú.

Pre obsah O₂:

$$\varphi_{O_2}^4 = (0,9 * v_3 * \varphi_{O_2}^3) / v_4 = \frac{(0,9 * 0,0315 * 0,0002)}{0,015101} = 0,0003755 \quad (5-16)$$

$$\varphi_{O_2}^7 = (0,1 * v_3 * \varphi_{O_2}^3) / v_7 = \frac{(0,1 * 0,0315 * 0,0002)}{0,01575} = 0,00004 \quad (5-17)$$

$$\varphi_{O_2}^5 = \frac{\varphi_{O_2}^4 * v_4 + \varphi_{O_2}^7 * v_7}{v_5} = \frac{0,000376 * 0,015 + 0,0002 * 0,04}{0,055} = 0,000248 \quad (5-18)$$

Podobne, pre obsah N₂ v spomínaných uzloch platí :

$$\varphi_{N_2}^7 = (0,9 * v_3 * \varphi_{N_2}^3) / v_7 = \frac{(0,9 * 0,037525 * 0,008)}{0,018763} = 0,0144 \quad (5-19)$$

$$\varphi_{N_2}^4 = (0,1 * v_3 * \varphi_{N_2}^3) / v_4 = \frac{(0,1 * 0,037525 * 0,008)}{0,01799} = 0,00167 \quad (5-20)$$

$$\varphi_{N_2}^5 = \frac{\varphi_{N_2}^4 * v_4 + \varphi_{N_2}^7 * v_7}{v_5} = \frac{0,00167 * 0,018 + 0,008 * 0,034}{0,051964} = 0,0058 \quad (5-21)$$

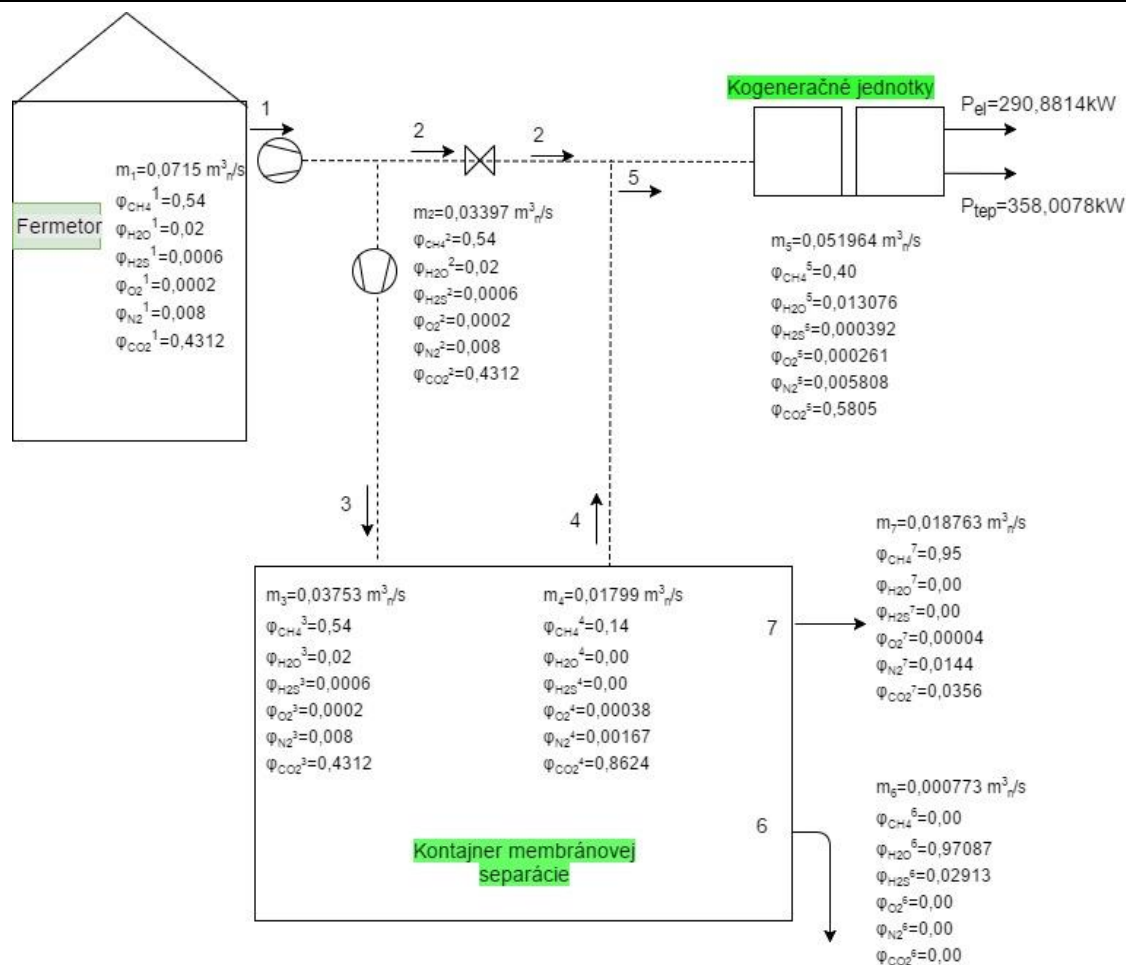
Vzhľadom na to , že máme určené zastúpenia všetkých zložiek vo všetkých prúdoch okrem CO₂, sme schopní určiť jeho zastúpenie jednoduchým vzorcom, spoločným pre všetky prúdy :

$$\varphi_{CO_2}^X = 1 - \varphi_{CH_4}^X - \varphi_{O_2}^X - \varphi_{N_2}^X - \varphi_{H_2O}^X \quad (5-22)$$

Koncentrácie všetkých látok modelového plynu som spracoval do prehľadnej tabuľky, ktorá obsahuje všetky hlavné parametre všetkých prúdov koncepcie membránovej separácie v súčinnosti s KGJ.

Tabuľka 10 Parametre plynu v hlavných prúdoch, variant s 40% obsahom metánu v palive

-	Prúd 1	Prúd 2	Prúd 3	Prúd 4	Prúd 5	Prúd 6	Prúd 7
Objemový tok [m ³ _n /s]	0,0715	0,0334	0,0375	0,0180	0,05196	0,000773	0,01876
Objemov. koncentrácie zložiek bioplynu	-	-	-	-	-	-	-
CH ₄	0,54	0,54	0,54	0,14	0,40	0,00	0,95
H ₂ O	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01307 6	0,97087	0,00
H ₂ S	0,0006	0,0006	0,0006	0,00	0,00039 2	0,02913	0,00
O ₂	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003 8	0,00026 1	0,00	0,00004
N ₂	0,008	0,008	0,008	0,0016 7	0,00581	0,00	0,0144
CO ₂	0,4312	0,4312	0,4312	0,8624	0,5805	0,0000	0,0356



Obr. 26 Process flow diagram, variant s 40% obsahu metánu v palive

5.2.3 Riešenia bez maximalizácie výroby BioCNG

V kapitole 5.2 sme riešili koncepciu s prioritou kladenou na výrobu CNG. Podľa tohto faktu sme zvolili typ KGJ s najnižším minimálnym obsahom metánu v palive. V tomto bode sa budeme zaoberať koncepciami s inými typmi KGJ.

Schéma zapojenia technických zariadení sa oproti koncepcii s maximalizáciou výroby CNG nemení. Mení sa obmedzujúci parameter výroby, a to obsah metánu v plyne privádzanom do KGJ na spálenie. Podľa tohto parametru som rozdelil jednotky, ktoré budem spracovávať, na:

- S minimálnym obsahom metánu v palive 45%
- S minimálnym obsahom metánu v palive 50%

Jednotky, ktoré spracovávajú palivo s vyšším minimálnym obsahom metánu v palive nemá zmysel uvažovať, pretože náš modelový plyn má obsah metánu 54%, teda by bola produkcia BioCNG zanedbateľná, respektíve by fungovanie kogeneračných jednotiek vyžadovalo ešte dodatočné čistenie bioplynu predradené spaľovaniu.

KGJ s minimálnym obsahom metánu 45% a 50%

Minimálny obsah metánu v palive 45% platí napríklad pre KGJ vyrábané spoločnosťou Tedom, z ich modelovej rady Quanto D (Tedom Quanto D600 až D2000 pre bioplyn).

Postup pri výpočte je identický s postupom uvedeným v kapitole 5.2, rozdiel je v obsah metánu v prúde 5 :

$$\varphi_{CH_4}^5 = 45\% = 0,45$$

Ostatné predpoklady a vzťahy medzi jednotlivými prúdmi ostávajú zachované. Avšak na základe zmeneného obsahu metánu na v plyne spálenie sa mení výhrevnosť tohto plynu, a teda aj oba druhy výkonov kogeneračnej jednotky, účinnosti KGJ, objemové toky jednotlivých prúdov, a taktiež ich zloženia. Hlavné parametre prúdov pre tieto typy KGJ sú v tabuľke 11.

Tabuľka 11 Parametre plynu v hlavných prúdoch, variant s 45% obsahom metánu v palive

-	Prúd 1	Prúd 2	Prúd 3	Prúd 4	Prúd 5	Prúd 6	Prúd 7
Objemový tok [m ³ _n /s]	0,0715	0,0448	0,0267	0,01282	0,05758	0,00055	0,01337
Objemové koncentrácie zložiek bioplynu [-]	-	-	-	-	-	-	-
CH ₄	0,54	0,54	0,54	0,14	0,45	0,00	0,95
H ₂ O	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01555	0,97084	0,00
H ₂ S	0,0006	0,0006	0,0006	0,00	0,000466	0,02913	0,00
O ₂	0,0002	0,0002	0,0002	0,000375	0,000239	0,00	0,00004
N ₂	0,008	0,008	0,008	0,00167	0,00659	0,00	0,01440
CO ₂	0,4312	0,4312	0,4312	0,8624	0,5272	0,0000	0,0356

Zmenené účinnosti a výkony kogeneračných jednotiek (účinnosti uvedené pre Tedom Quanto D600):

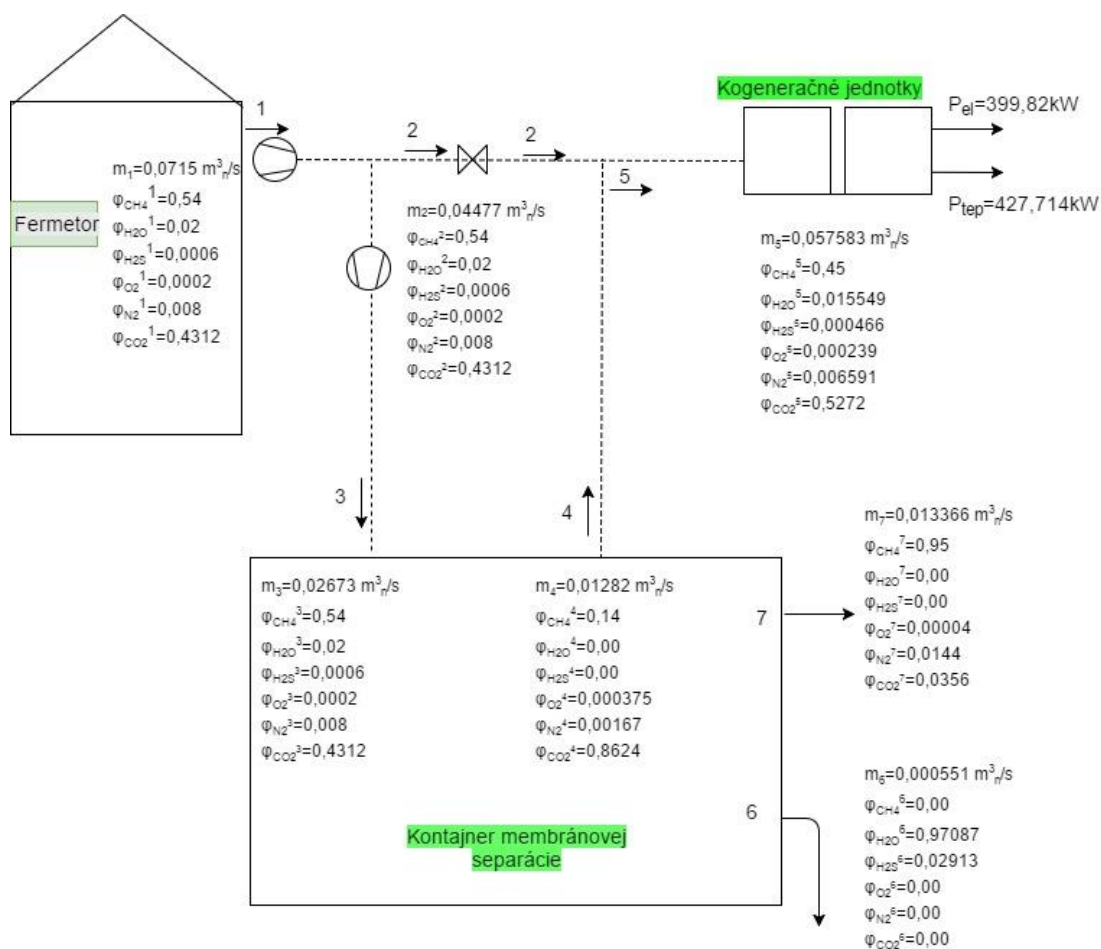
$$\eta_{el} = 0.43[-]$$

$$\eta_{tep} = 0.46[-]$$

$$Q_i^r = 929,81kW$$

$$P_{el} = \eta_{el} * Q_i^r = 399,82kW$$

$$P_{tep} = \eta_{tep} * Q_i^r = 427,71kW$$



Obr. 27 Process flow diagram, variant s 45% obsahom metánu v palive

V tejto koncepcii sú teda výstupom elektrický výkon o hodnote 399,82 kW, tepelný výkon 427,71 kW, a produkcia BioCNG(prúd 7) o hodnote 0,013366 m³/s.

Rovnakým spôsobom vyriešime model s jednotkami s minimálnym obsahom metánu 50%. Takouto hranicou obsahu metánu sa vyznačujú malé KGJ, čo by v prípade výrobcu Tedom odpovedalo ich modelovej rade Micro (Tedom T7 až T30). Ďalšími jednotkami s týmto požiadavkami sú jednotky od firmy Motorgas, modely MGM25 až MGM160.

$$\varphi_{CH_4}^5 = 50\% = 0,50$$

Prehľad hlavných parametrov jednotlivých prúdov ::

Tabuľka 12 Parametre plynu v hlavných prúdoch, variant s 50% obsahom metánu v palive

	Prúd 1	Prúd 2	Prúd 3	Prúd 4	Prúd 5	Prúd 6	Prúd 7
Objemový tok [m ³ _n /s]	0,0715	0,0582	0,0133	0,00639	0,06456	0,000274	0,00666
Objemové koncentrácie zložiek bioplynu [-]	-	-	-	-	-	-	-
CH ₄	0,54	0,54	0,54	0,14	0,50	0,00	0,95
H ₂ O	0,02	0,02	0,02	0,00	0,018022	0,970874	0,00
H ₂ S	0,0006	0,0006	0,0006	0,00	0,000541	0,029126	0,00
O ₂	0,0002	0,0002	0,0002	0,000375	0,000217	0,00	0,00004
N ₂	0,008	0,008	0,008	0,00167	0,007374	0,00	0,01440
CO ₂	0,4312	0,4312	0,4312	0,8624	0,4738	0,0000	0,0356

Energetické výstupy z kogeneračných jednotiek (účinnosti sú pre KGJ Motorgas MGM 100 pre bioplyn) Minimálny obsah metánu 50% je príznačný pre KGJ o nízkych výkonoch, a tie sa zas vyznačujú nízkou elektrickou účinnosťou:

$$\eta_{el} = 0.371[-]$$

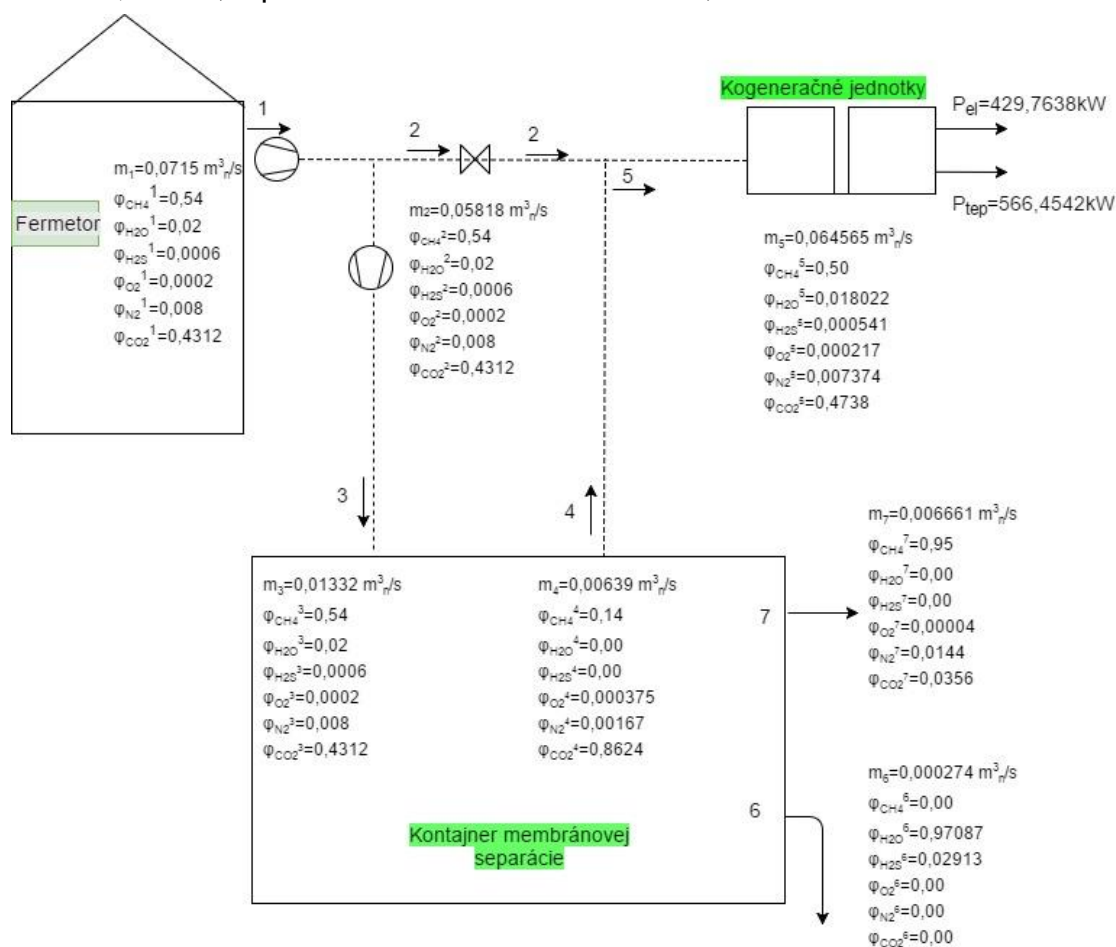
$$\eta_{tep} = 0.449[-]$$

$$Q_i^r = 1158,39kW$$

$$P_{el} = \eta_{el} * Q_i^r = 429,76kW$$

$$P_{tep} = \eta_{tep} * Q_i^r = 566,45kW$$

Hlavnými výstupmi v tejto bilancii teda sú elektrický výkon 429,76 kW, tepelný výkon 566,45 kW, a produkcia BioCNG o hodnote 0,006661 m³/s



Obr. 28 Process flow diagram, variant s 50% obsahom metánu v palive

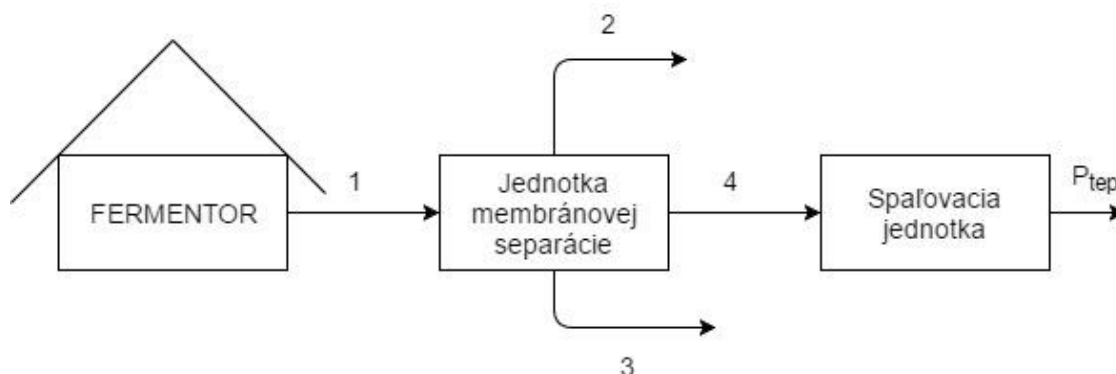
5.3 Bilancia s technológiou membránovej separácie bez KGJ

V tejto koncepcii je celý prúd vyrobeného bioplynu priamo nahnaný do jednotky membránovej separácie. Logicky teda bude v tejto koncepcii najvyšší výťažok vyrobeného BioCNG. Avšak, zároveň v tejto koncepcii úplne stratíme možnosť vyrábania elektrickej energie. Permeátny prúd, teda prúd obohatený o CO₂ odchádzajúci z JMS, sa následne spaľuje v spaľovacom zariadení, a toto teplo sa následne využíva na ohrev fermentora tak, aby sme udržiavali ideálne podmienky anaeróbnej fermentácie. Zbytok sa bez úžitku zmarí, buďto spálením nadbytočného plynu na spaľovacej flére, alebo voľným únikom tepla do prostredia.

Nevýhodou tejto koncepcie je už spomínaná neschopnosť vyrábať elektrickú energiu, čo vedie na energetickej závislosti BPS s touto technológiou na elektrickej sieti, kde je nutné doberať elektrinu na pokrytie spotreby technologických súčasti BPS, vrátane jednotky membránovej separácie. Súčasne tento fakt ovplyvňuje negatívne aj finančnú bilanciu, keď sme sa pripravili o možnosť zisku z predaja elektrickej energie

Výhodou sú o mnoho nižšie investičné a prevádzkové náklady na technológiu, keďže teda v tejto koncepcii nie je zahrnutá kogeneračná jednotka. To teda znamená

tiež vylúčenie z nákladov aj položky za nákup a prevádzku generátorov, transformátorov, a iných technických zariadení, potrebných v prípade, že dodávame elektrickú energiu do siete.



Obr. 29 Schéma koncepcie bez kogeneračnej jednotky

V tejto koncepcii znova pracujeme s predpokladmi, že na vstupe máme náš modelový bioplyn, predpokladáme dokonalé odsírenie a odvlhčenie v jednotke membránovej separácie, hraničný obsah CH_4 na retenátnej strane 95% a taktiež pomer mohutnosti vstupného a permeátneho prúdu 2:1.

$$v_1 : v_4 = 2 : 1$$

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}}^2 = \varphi_{\text{H}_2\text{O}}^4 = 0$$

$$\varphi_{\text{H}_2\text{S}}^2 = \varphi_{\text{H}_2\text{S}}^4 = 0$$

$$v_1 = 257,4 \left[\text{m}_n^3 / \text{hod} \right] = 0,0715 \left[\text{m}_n^3 / \text{s} \right]$$

$$\varphi_{\text{CH}_4}^2 = 0,95$$

V tomto kroku určíme mohutnosti prúdov v celom diagrame

$$v_4 = v_1 * 0,5 = 0,03575 \left[\text{m}_n^3 / \text{sek} \right] \quad (5-23)$$

$$v_3 = v_1 * (\varphi_{\text{H}_2\text{S}}^1 + \varphi_{\text{H}_2\text{O}}^1) = 0,0715 * (0,0006 + 0,02) = 0,001473 \left[\text{m}_n^3 / \text{sek} \right] \quad (5-24)$$

$$v_2 = v_1 - v_3 - v_4 = 0,5 * v_1 - v_3 = 0,03575 - 0,0014729 = 0,03428 \left[\text{m}_n^3 / \text{sek} \right] \quad (5-25)$$

V tomto prípade je cieľom zistiť obsah metánu v prúde 4, a následné určenie množstva tepla, ktoré vznikne spálením daného množstva metánu. Predpokladáme dokonalé spaľovanie, teda všetok CH_4 sa spálením premení na CO_2 a vodu.

$$v_1 * \varphi_{\text{CH}_4}^1 = v_2 * \varphi_{\text{CH}_4}^2 + v_4 * \varphi_{\text{CH}_4}^4 \quad (5-26)$$

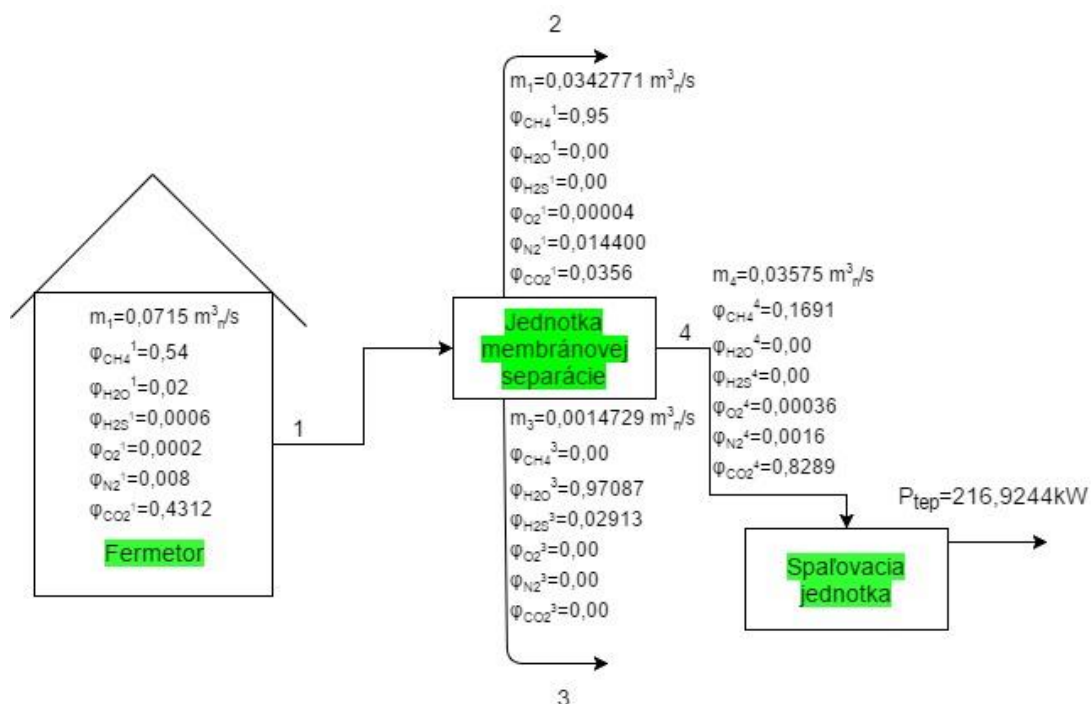
$$\varphi_{\text{CH}_4}^4 = (v_1 * \varphi_{\text{CH}_4}^1 - v_2 * \varphi_{\text{CH}_4}^2) / v_4 = (0,0715 * 0,54 - 0,0342771 * 0,95) / 0,03575 = 0,1691$$

$$P_{Tep} = v_4 * \varphi_{CH_4}^4 * H_{II}^{CH_4} = 0,03575 * 0,1691 * 35883 = 216,92kW$$

Výstupom tejto koncepcie sú teda BioCNG o čistote 95% metánu a množstve 0,034277 m³/s, a využitelný tepelný výkon o hodnote 216,92 kW.

Tabuľka 12 Parametre plynu v hlavných prúdoch, variant bez kogeneračnej jednotky

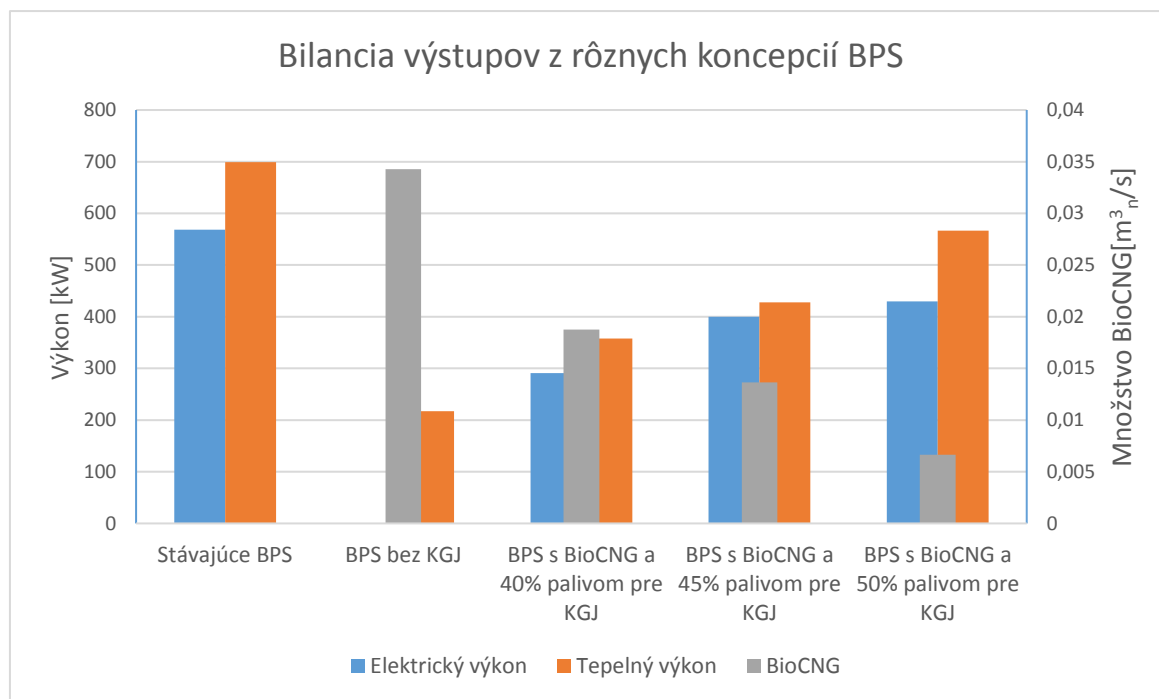
-	Prúd 1	Prúd 2	Prúd 3	Prúd 4
Objemový tok [m ³ _n /s]	0,0715	0,03428	0,00147	0,03575
Objemové koncentrácie zložiek bioplynu [-]	-	-	-	-
CH ₄	0,5400	0,9500	0,0000	0,1691
H ₂ O	0,0200	0,0000	0,9709	0,0000
H ₂ S	0,0006	0,0006	0,0291	0,0000
O ₂	0,0002	0,0000	0,0002	0,0036
N ₂	0,0080	0,0144	0,0080	0,0000
CO ₂	0,4312	0,0350	0,0000	0,8273



Obr. 30 Process flow diagram, variant bez kogeneračnej jednotky

5.4 Analýza koncepčných riešení variant a ekonomické vyhodnotenie

V tejto časti sa budeme venovať porovnávaniu jednotlivých koncepčných riešení z hľadiska ich výstupov, ich ekonomického vyhodnotenia a uplatniteľností týchto konceptov.



Obr. 31 Grafické znázornenie výstupov z uvažovaných variant,

Rozdiely elektrických výkonov stávajúcich prevádzok BPS a koncepčných riešení s membránovou separáciou :

$$\Delta P_{el}^{40\% KGJ} = P_{el}^{StávajúceBPS} - P_{el}^{40\% KGJ} = 249,44kW \quad (5-27)$$

$$\Delta P_{el}^{45\% KGJ} = P_{el}^{StávajúceBPS} - P_{el}^{45\% KGJ} = 195,92kW \quad (5-28)$$

$$\Delta P_{el}^{50\% KGJ} = P_{el}^{StávajúceBPS} - P_{el}^{50\% KGJ} = 84,24kW \quad (5-29)$$

5.4.1 Ekonomická bilancia výroby BioCNG

Do tejto bilancie vstupujú údaje na jednej strane náklady spojené s údržbou, servisom a samotnou prevádzkou jednotky membránovej separácie, a na druhej strane výnosy spojené s predajom vyprodukovaného BioCNG.

Tabuľka 13 Uvažované náklady na výrobu BioCNG

POLOŽKA	CENA[Kč/hod]
Surový bioplyn	6,8
Obsluha	7,5
Servis	0,325
Príkron JMS	31,2

Cena surového bioplynu je dohodnutá medzi prevádzkovateľom BPS a vlastníkom kontajneru membránovej separácie. Obsluha a servis zahŕňa nutné náklady na údržbu kompresorov, náklady na sorbent na odsírenie, revíziu tlakových a iných zariadení, výmeny olejov, a finančné ohodnotenie technického pracovníka, ktorý má na starosti pravidelné kontroly technického vybavenia.

Príkron zariadenia je vlastná spotreba el. energie. Jej maximálna hodnota je 12kWh, pričom cena za 1kWh je 2,6 Kč.

Náklady na výrobu 1 m³_n BioCNG budú teda :

$$Náklady_{m^3} = \frac{Sur.Bioplyn * v_3 * 3600 + Obsluha + Servis + Príkron}{v_7 * 3600} \quad (5-30)$$

Aby sme mohli nami vyrobené BioCNG predáť, musíme uvažovať tiež o navýšení ceny o DPH, ktorú ako predajca odvádzame štátu. Hodnota tohto navýšenia je 21%.

$$Náklady_{DPH} = Náklady_{m^3} + \frac{Náklady_{m^3}}{100} * 21 \quad (5-31)$$

Predajná cena CNG v ČR je v súčasnosti približne 24,8 Kč za kilogram [21] Približným prepočtom (pomer kg: m³_n=1:1,4) na m³_n je to 17,71 Kč/m³_n. Porovnaním nákladov a teoretických príjmov za predaj získame hrubý odhad zisku za hodinu:

$$zisk^{Teor.} = (Cena_{predaj} - Náklady_{DPH}) * 3600 * v_7 \quad (5-32)$$

Tabuľka 14 Ekonomická bilancia z pohľadu prevádzkovateľa JMS

-	KGJ + JMS			Iba JMS
Min. obs. CH ₄ v palive	40%	45%	50%	-
Množstvo vyrobeného BioCNG [m ³ _n]	0,01876	0,01337	0,00666	0,03428
Množstvo surového bioplynu [m ³ _n]	0,03753	0,02673	0,01332	0,0715
Cena BioCNG[Kč/m ³ _n]	17,71	17,71	17,71	17,71
Cena Bioplynu[Kč/m ³ _n]	6,8	6,8	6,8	6,8
Obsluha[Kč/hod]	7,5	7,5	7,5	7,5
Servis[Kč/hod]	0,325	0,325	0,325	0,325
Cena za príkon[Kč/hod]	31,2	31,2	31,2	31,2
Náklady na BioCNG [Kč/m ³ _n]	14,18	14,41	15,23	14,50
Náklady s DPH[Kč/m ³ _n]	17,16	17,44	18,42	17,55
Teoretický zisk [Kč/hod]	37,65	13,38	-16,99	20,79

Takto získaná hodnota zisku je však len veľmi hrubým odhadom, pretože nezohľadňuje nákladové položky spojené s transportom a samotným predajom produktu. Takáto podrobná finančná bilancia však nie je predmetom tejto práce.

V tabuľke 14 sú uvedené hodnoty hrubého zisku pre všetky koncepcie s výrobou BioCNG. Kladné číslo znamená ziskovú bilanciu, záporné stratovú.

Z tabuľky 14 vyplýva, že najpriaznivejšiu bilanciu z pohľadu prevádzkovateľa JMS má koncepcia s KGJ schopnou spracovávať palivo o najnižšej akosti, teda 40%, a to aj oproti variante bez KGJ. Najmenej vhodný sa ukázal variant s 50% obsahom metánu v palive.

Ako druhá najvhodnejšia koncepcia sa ukazuje tá bez kogenerácie, avšak v tomto prípade uvažujeme, že sme schopní dokonale speňažiť vysokú produkciu BioCNG. To v skutočnosti so sebou prináša veľké riziká spojené s neistotou predaju, ktoré pravdepodobne za taký nízky profit nestoja.

5.4.2 Ekonomická bilancia z pohľadu poskytovateľa surového bioplynu

Existujú 2 varianty, aký vzťah môže mať poskytovateľ surového bioplynu k jednotke membránovej separácie : nevlastní ju, iba dodáva surový bioplyn, alebo ju vlastní.

Budeme pracovať s prvým variantom, a teda že majiteľ elektrárne poskytuje surový bioplyn za dohodnutú cenu.

Referenčný stav je taký, pri ktorom BPS funguje čisto v kogeneračnom režime, a teda neprodukuje žiadne BioCNG, a **všetku vyrobenú elektrickú energiu predáva do siete**. Hodnoty tepla v palive sú z rovnice 5-1.

$$P_{el,ref} = Q_i^r * \eta_{el} = 1385,443 * \eta_{el} \quad (5-33)$$

$$P_{tep,ref} = Q_i^r * \eta_{tep} = 1385,443 * \eta_{tep} \quad (5-34)$$

Do ekonomickej bilancie z pohľadu poskytovateľa surového bioplynu vstupujú hlavne :

- Cena výkupu elektrickej energie z OZE a výkon dodávaný do siete
- Cena z predaja surového bioplynu a jeho prietok

Cena výkupu je uvedená v nariadení Energetického regulačného úradu o podpore pre OZE [22]. Naša modelová elektráreň spadá do kategórie „Spalování bioplynu v bioplynových stanicích“, kategória AF, výkony nad 550kW. Uvažujeme tiež, že bola postavená po roku 2013, teda nemôže čerpať „zelené bonusy“. Cena za výkup elektrickej energie teda je 3040 Kč/MWh. Cena za surový bioplyn je dohodnutých 6,8 Kč/ m³_n . Tepelný výkon z kogenerácie do finančnej bilancie nevstupuje, pretože je celý využívaný interne.

$$zisk_{ref} = P_{el,ref} * 3,04 \left[\text{Kč} / \text{hod} \right] \quad (5-35)$$

Zisk, či prípadnú stratu vzniknutú zaradením membránovej separácie do procesu, získame porovnaním zisku z predaja surového bioplynu a prípadne elektrickej energie v koncepčných riešeniach s JMS, s referenčným ziskom, kladné znamienko znamená zisk, záporné stratu :

$$zisk^{Teor.} = P_{el} * 3,04 + v_3 * 6,8 - zisk_{ref} \left[\text{Kč} / \text{hod} \right] \quad (5-36)$$

V tabuľke 15 sú pracované tri druhy konceptov s KGJ aj JMS. Koncept bez kogeneračnej jednotky v tomto prípade nemá svoju referenčnú hodnotu zisku, pretože nepredpokladáme žiadnu výrobu elektrickej energie, a hodnota zisku je vypočítaná ako predajná cena surového bioplynu majiteľovi JMS:

$$zisk_{JMS}^{Teor.} = v_1 * 6,8 * 3600 = 0,0715 * 6,8 * 3600 = 1750,32 \text{Kč} / \text{hod} \quad (5-37)$$

Tabuľka 15 Ekonomická bilancia z pohľadu majiteľa BPS

-	KGJ+JMS			JMS
Min. obs. CH ₄	40%	45%	50%	-
P _{el} [kW]	290,88	399,82	429,76	0
P _{tep} [kW]	358,01	427,72	520,12	216,924
El. Účinnosť	0,39	0,43	0,37	-
Tep. účinnosť	0,48	0,46	0,45	-
Zisk _{ref} [Kč/hod]	1642,58	1811,05	1562,56	-
P _{elref} [kW]	540,32	595,74	514,00	540,32
P _{elref} -P _{el}	249,44	195,92	84,24	540,32
Teoretický zisk [Kč/hod]	160,32	58,81	70,03	1750,32

Z tabuľky 15 vyplýva, že najvyšší zisk plyní majiteľovi BPS v prípade, kedy sme maximalizovali výrobu CNG. Je to spôsobené tým, že v nami uvažovanom type BPS majiteľ nemá právo nárokovať si zelený bonus pre OZE (naša modelová BPS bola postavená po roku 2013), a teda výroba elektrickej energie nie je príliš rentabilná. Nižší zisk pri koncepcii s palivom s obsahom metánu 45% je spôsobený najmä vysokou elektrickou účinnosťou, ktorou sa jednotky s touto požiadavkou vyznačujú.

Ďalším faktorom vyplývajúci z našich výpočtov je, že zisk z výroby BioCNG v koncepcii bez KGJ (v tabuľke pod hlavičkou JMS) sa pohybuje v obdobnej ziskovej relácii ako referenčná hodnota zisku z kogeneračnej výroby elektrickej energie. Je to spôsobené nízkou cenou výkupu elektrickej energie zo spaľovania bioplynu. Výhodou sú v tomto prípade aj nižšie investičné náklady, keďže chýba kogeneračná jednotka. V súčasnej situácii (bez zelených bonusov) môžeme túto koncepciu prehlásiť za perspektívnu.

Zaujímavú alternatívu ponúka využívanie BioCNG priamo poskytovateľom surového bioplynu, napríklad ako palivo do firemných áut. V takomto prípade by sme boli schopní prehlásiť za rentabilnú aj výrobu CNG v kombinácii s kogeneráciou, pretože by sme sa zbavili časti nákladov spojených s logistikou, a všetkých nákladov spojených s predajom. Taktiež by sme, v prípade že by prevádzkovateľ BPS vlastnil aj jednotku membránovej separácie, mohli odpočítať položku DPH z finančnej bilancie, keďže nedochádza k nákupu/predaju. Musíme však dodať, že sa jedná len o teoretické zisky, ktoré sú výsledkom porovnania s prípadom skutočnej zárobkovej činnosti. Navyše, záujemca by musel byť schopný využívať vysoké množstvo BioCNG, a pravidelne.

Tabuľka 14 Ekonomická bilancia, v prípade jedného vlastníka elektrárne a JMS

-	KGJ + JMS		
Min. obs. CH4 v palive	40%	45%	50%
Množstvo vyrobeného CNG	0,018763	0,01337	0,006661
Množstvo surového bioplynu	0,03753	0,02673	0,01332
Cena CNG	17,71	17,71	17,71
Cena Bioplynu	6,8	6,8	6,8
Obsluha	7,5	7,5	7,5
servis	0,325	0,325	0,325
Cena za príkon	31,2	31,2	31,2
Náklady na CNG	14,18	14,41	15,23
Teoretický zisk	238,78	158,99	59,68

6 Záver

Cieľom tejto práce je zhodnotenie dopadu implementácie technológie membránovej separácie na stávajúcu prevádzku bioplynových staníc, a ich porovnanie s prevádzkou bez tejto technológie. Pri zaradení JMS do prevádzky s technológiu kogenerácie sme ako obmedzujúci faktor zohľadňovali požiadavku KGJ na minimálny obsah metánu v palive. Z tohto dôvodu sme zohľadňovali 3 hodnoty obsahu metánu v palive :40%,45% a 50%, čo sú hladiny charakteristické pre rôzne druhy kogeneračných jednotiek. Toto bilancovanie prebieha z dvoch pohľadov, a to z energeticko-materiálového a ekonomického hľadiska.

Výstupy jednotlivých koncepcií sú popísané na obr. 31, rozdiely výkonov s JMS voči prevádzke bez JMS, spolu s produkciou BioCNG sú:

- Pre obsah 40% metánu v palive 249,44kW a 0,0188 m³_n/s
- Pre obsah 45% metánu v palive 195,92kW a 0,013366 m³_n/s
- Pre obsah 50% metánu v palive 84,24kW a 0,0067 m³_n/s

Koncepcia bez kogeneračnej jednotky produkuje 0,0343 m³_n/s BioCNG.

Hlavné parametre prúdov, ako forma materiálového vyhodnotenia, plynu každého variantu sú uvedené v process flow diagramoch (obr. 27,28,30).

V ekonomickom segmente sme uvažovali hľadiská poskytovateľa surového bioplynu a prevádzkovateľa JMS. Uvažovaná výkupná cena bola 3040 Kč/MW a uvažovaná cena surového bioplynu 6,8 Kč/m³_n. Z hľadiska majiteľa BPS sme konštatovali, že s uvedenou výkupnou cenou za el. energiu je technológia membránovej separácie v súčinnosti s KGJ rentabilná, pričom zisk stúpa úmerne s množstvom poskytovaného surového bioplynu. Variácia bez kogenerácie je vďaka nízkej výkupnej cene elektrickej energie zo spaľovania bioplynu taktiež pomerne rentabilná. Z hľadiska prevádzkovateľa JMS táto technológia v nami uvažovaných konceptoch vykazuje malý zisk (s výnimkou varianty s KGJ a obsahom metánu v palive 50%). Nezohľadňujeme však náklady spojené s logistikou a predajom.

Perspektívnosť a rentabilita tejto technológie, tak ako všetkých OZE, závisí hlavne od výšky dotácií. Na príkladoch susedných štátov môžeme pozorovať, že veľkokapacitná výroba BioCNG je možná, avšak nezaobíde sa bez politicko-finančnej podpory. Perspektívnosť výroby biometánu tkvie v príspevku k energetickej nezávislosti štátu, ako aj v možnosti využívania ako alternatívne, nízkoemisné palivo v doprave. Je teda v kompetencii úradov rozhodnúť, ktorou cestou k modernizácii energetiky je vhodné sa vydať.

7 Zoznam použitých symbolov a skratiek

Skratky	Význam
CSTR	Continuous stirring tank reactor
BPS	Bioplynová stanica
JMS	Jednotka membránovej separácie
ČOV	Čistička odpadných vôd
LFG	Landfill gas
OZE	Obnoviteľný zdroj energie
CNG	Compressed natural gas
BioCNG	Náhrada CNG z obnoviteľného zdroju
DPH	Daň z pridanej hodnoty

Veličiny	Význam
n_x	Množstvo častíc v prúde x
z_x	Látkové množstvo v prúde x
Θ	Relatívne množstvo permeátu
R_i	Rejekčný faktor membrány pre látku i
c_{ix}	Koncentrácia látky i v prúde x
ϕ_{Vi}	Intenzita objemového toku látky i
P_i	Permeabilita membrány pre látku i
S_i	Plocha membrány
η_{el}	Elektrická účinnosť
η_{tep}	Tepelná účinnosť
Q_i^r	Teplo uvoľnené spálením paliva
P_{el}	Elektrický výkon
P_{tep}	Tepelný výkon
$\Delta P_{el}^{X\% KGJ}$	Rozdiel elektrického výkonu variantu s X% metánu v palive pre KGJ voči referenčnému stavu
$P_{el}^{StávajúceBPS}$	Elektrický výkon stávajúcich BPS

$P_{el}^{X\%}$	Elektrický výkon variantu s X% metánu v palive pre KGJ
P_{el}^{ref}	Referenčný elektrický výkon
P_{Tep}^{ref}	Referenčný tepelný výkon
$náklady_{m^3}$	Náklady na jeden normometer kubický
$náklady_{DPH}$	Náklady navýšené o DPH 21%
$zisk$	Ukazovateľ zisku alebo straty
$cena_{predaj}$	Predajná cena
$zisk_{ref}$	Referenčná hodnota zisku
V_x	Objemový tok v prúde x

8 Zdroje

[1] KOUŘA, Jaroslav. *Bioplynové stanice s mokrým procesem*. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2008. Metodické pomůcky k činnosti autorizovaných osob. ISBN 9788087093337.

[2] MIKULÁŠEK, Petr. *Tlakové membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN 9788070808627.

[3] JANDAČKA, Jozef a Milan MALCHO. *Biomasa ako zdroj energie*. Žilina: Juraj Štefuň - GEORG, 2007. ISBN 9788096916146.

[4] ŽÁKOVEC, Jan. *Biometan: hospodárné užití obnovitelných zdrojů energie*. Praha: GAS, c2012. GAS. ISBN 9788073282769.

[5] WELLINGER, Arthur, Jerry MURPHY a David BAXTER, ed. *The biogas handbook: science, production and application*. Oxford: Woodhead Publishing, 2013. Woodhead Publishing series in energy. ISBN 9780857094988.

[6] ŠÍPEK, Milan, ed. *Membránové dělení plynů a par*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 9788070808641.

[7] STRAKA, František a Michal DOHÁNYOS. *Bioplyn: [příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů]*. 2., rozš. a dopl. vyd. Praha [i.e. Říčany u Prahy]: GAS, 2006. ISBN 8073280906.

[8] Výhody CNG. *SPP CNG* [online] Dostupné z : <http://sppcng.sk/palivo/vyhody-cng/>

[9] *Biogas handbook*. Esbjerg: University of Southern Denmark Esbjerg, 2008. ISBN 9788799296200. Dostupné z: www.lemvigbiogas.com/BiogasHandbook.pdf

[10] RAJČÁKOVÁ, Ľubica a Roman MLYNÁR, *Zásady využívania potenciálu silážnych a konzervačných prípravkov pri výrobe kvalitných a hygienicky nezávadných konzervovaných krmív* [online] Dostupné z :

[11] *Metodický pokyn k podmímkám schvalování bioplynových stanic před uvedením do provozu* [online]. Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2008. Dostupné z: http://www.mzp.cz/cz/schvalovani_bioplynovych_stanic

[12] *Biotechnologické využitie bioplynu* [online]. Dostupné z : <https://publi.cz/books/90/19.html>

[13] STRAKA, František: Využívání skládkového plynu. *Biom.cz* [online]. 2010-05-17 [cit. 2017-05-24]. Dostupné z : <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuzivani-skladkoveho-plynu> ISSN: 1801-2655.

[14] SOUČEK, Jiří: Skládkový plyn – odpad nebo zdroj energie?. *Stary.biom.cz* [online] Dostupné z: http://stary.biom.cz/clen/iso/a_lfg.html

[15] *Na konci roku 2012 bylo v České republice v provozu 481 bioplynových stanic* [online] Dostupné z: <http://www.tretiruka.cz/news/na-konci-roku-2012-bylo-v-ceske-republice-v-provozu-481-bioplynovych-stanic/>

[16] IZÁK, Pavel. Separace bioplynu pomocí membránových separačních procesů, přehled. *Paliva* 6 [online]. 2014(2), [cit. 2017-05-20]. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/download.php?id=117>

[17] DRIOLI Enrico a Lidietta Giorno: *Comprehensive membrane science and engineering*. 1 Elsevier The Boulevard, Langford Lane, Kidlington 2010. ISBN 978-0-444-53204-6 [online]. Dostupné z : www.shinemem.com

[18] JIRÁNKOVÁ Hana : *Membránové procesy v potravinářství a mlékárenství*, [online]. Dostupné z : <http://docplayer.cz/7460233-Membranove-procesy-v-potravinarstvi-a-mlekarenstvi.html>

[19] BOBÁK, Marek. Úprava bioplynu na biometan membránovou separací. In: *Česká membránová platforma* [online]. 2012 [cit. 2016-05-20]. Dostupné z: <http://www.czemp.cz/sites/default/files/clanek/146/prilohy/2012-05-10-bobakseminargms.pdf>

[20] MEMBRAIN. *Membránová technologie pro výrobu bioplynu*. 2 s. Dostupné také z: <http://www.membrain.cz/files/procesy/membranova-technologie-pro-vyrodu-biometanu-zbiop.pdf>

[21] Srovnání cen paliv. *CNG plus* [online]. 2016 [cit. 2017-05-20]. Dostupné z: <http://www.cngplus.cz/srovnani-cen.html>

[22] ČESKÁ REPUBLIKA. *Energetický regulační věstník: Cenové rozhodnutí Energetického regulačního úřadu*. In: . Jihlava: Energetický regulační úřad, 2015, ročník 15, 10/2015,9/2015. Dostupné také z: http://www.eru.cz/documents/10540/462898/151229_CR_POZE_9_2015.pdf/e8c97a46-2870-47c6-9f11-8f4a97145ab1