

Mendelova
univerzita
v Brně



MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ
ČESKÉ REPUBLIKY

VLASTNOSTI SÍRNÝCH KOROZIVNÍCH PRODUKTŮ Z RŮZNÝCH TECHNOLOGIÍ PRODUKCE BIOPLYNU

Závěrečná zpráva

**Tomáš Koutný, Jan Kudělka, Jan Mareček, Milan Geršl,
Tomáš Vítěz, Martin Šotnar, Petr Dostál**

Brno 2014

Název	VLASTNOSTI SIRNÝCH KOROZIVNÍCH PRODUKTŮ Z RŮZNÝCH TECHNOLOGIÍ PRODUKCE BIOPLYNU
Objednatel	Ministerstvo zemědělství ČR, Praha 1, Těšnov 17, PSČ 117 05 Odbor bezpečnosti potravin a zemědělsko potravinářského inženýrství IČO: 00020478
Číslo klienta	
Důvěrnost, copyright a kopírování	Tento dokument byl zpracován v rámci Smlouvy o dílo Čj.: 20626/2014-MZE-17412 o poskytnutí prostředků z funkčních úkolů MZe ČR z rozpočtu běžných výdajů pro rok 2014. Obsah nesmí být poskytován třetím stranám za jiných podmínek, než jak je uvedeno ve smlouvě.
Jednací číslo	
Zpráva číslo	
Status zprávy	Vydání 1 44 stran
Zhotovitel	Mendelova univerzita v Brně Agronomická fakulta Ústav zemědělské, potravinářské a environmentální techniky Zemědělská 1, 613 00 Brno

Vypracoval	Jméno Ing. Tomáš Koutný	Podpis	Datum
Kolektiv autorů	Ing. Jan Kudělka prof. Ing. Jan Mareček, Dr.Sc. dr.h.c. Mgr. Milan Geršl, Ph.D. Ing. Tomáš Vítěz, Ph.D. Ing. Martin Šotnar Ing. et Ing. Petr Dostál, Ph.D.		
Schválil	prof. Ing. Jan Mareček, Dr.Sc. dr.h.c.		

Mendelova univerzita v Brně
Ústav zemědělské, potravinářské a environmentální techniky
Zemědělská 1, 613 00 Brno

Kolektiv autorů

Ing. Tomáš Koutný
Ing. Jan Kudělka
prof. Ing. Jan Mareček, Dr.Sc.
Mgr. Milan Geršl, Ph.D.
Ing. Tomáš Vítěz, Ph.D.
Ing. Martin Šotnar
Ing. et Ing. Petr Dostál, Ph.D.

Závěrečná zpráva

44 stran
Brno, říjen 2014

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	VÝROBA BIOPLYNU	8
2.1	PROCES ANAEROBNÍ FERMENTACE	8
2.2	ROZDĚLENÍ TECHNOLOGIÍ V ZÁVISLOSTI NA OBSAHU SUŠINY	9
2.3	SLOŽENÍ BIOPLYNU	9
3	KOROZE	10
3.1	KOROZIVNÍ VLASTNOSTI KONSTRUKČNÍCH MATERIÁLŮ BPS	11
3.2	KOROZE V KYSELÉM PLYNNÉM PROSTŘEDÍ	13
3.2.1	<i>Sulfan (sirovodík)</i>	<i>13</i>
3.2.2	<i>Oxid uhličitý</i>	<i>14</i>
3.2.3	<i>Vodík</i>	<i>15</i>
3.3	MATERIÁLOVÁ ANALÝZA „COLD METAL SVÁRU“ V PROSTŘEDÍ BPS	15
3.3.1	<i>Popis metody CMT</i>	<i>16</i>
3.3.2	<i>Materiál a technologie procesu svařování CMT</i>	<i>17</i>
3.3.3	<i>Popis bioreaktoru pro testování vzorků CMT</i>	<i>19</i>
3.3.4	<i>Postup při testování vzorků v degradačním prostředí</i>	<i>19</i>
3.3.5	<i>Analýza bioplynu působícího na CMT vzorek</i>	<i>21</i>
3.3.6	<i>Vyhodnocení korozní degradace sváru metodou CMT</i>	<i>23</i>
3.3.7	<i>Zhodnocení výsledků testu</i>	<i>25</i>
3.4	KOROZIVNÍ VLASTNOSTI SLOUČENIN SÍRY	26
3.4.1	<i>Úvod do sirných produktů</i>	<i>26</i>
3.4.2	<i>Vlastnosti organicky vázaných sloučenin síry v bioplynu</i>	<i>26</i>
4	PRODUKCE SIROVODÍKU Z VYBRANÝCH MATERIÁLŮ	27
4.1	METODIKA TESTŮ	28
4.1.1	<i>Popis laboratoře</i>	<i>28</i>
4.1.2	<i>Použité přístrojové vybavení</i>	<i>28</i>
4.1.3	<i>Charakteristika testovaných materiálů</i>	<i>28</i>
4.1.4	<i>Charakteristika inokulačního substrátu</i>	<i>29</i>
4.1.5	<i>Postup testů</i>	<i>30</i>

4.2	VÝSLEDKY TESTŮ.....	33
4.2.1	Obsah sirovodíku v bioplynu.....	33
4.2.2	Denní měrná produkce sirovodíku	35
4.2.3	Celková měrná produkce sirovodíku.....	38
4.2.4	Měrná produkce sirovodíku v závislosti na roku sklizně.....	41
5	LITERATURA	43

Seznam obrázků

Obr. č. 1 Některé druhy korozního napadení (Kraus, 2000)	12
Obr. č. 2 Koroze ojnicního ložiska kogenerační jednotky (Dirks, 2008).....	14
Obr. č. 3 Zkušební vzorky zhotovené metodou CMT (Foto: J. Kudělka).....	18
Obr. č. 4 Svárový spoj metodou CMT a jeho pórovitost (Foto: P. Dostál).....	18
Obr. č. 5 Bioreaktor pro tekutou fermentaci (Foto: J. Kudělka)	19
Obr. č. 6 Detail testovaného vzorku před a po expozici (Foto: J. Kudělka)	20
Obr. č. 7 Víko reaktoru s testovanými vzorky (před/po) expozici (Foto: J. Kudělka).....	20
Obr. č. 8 Měrná produkce bioplynu, metanu působící na vzorek CMT	21
Obr. č. 9 Obsah CH ₄ , CO ₂ v bioreaktoru při testování svaru CMT	22
Obr. č. 10 Obsah SO ₂ , H ₂ v bioreaktoru při testování svaru CMT	22
Obr. č. 11 Svar CMT degradovaný v bioreaktoru (Foto: P. Dostál)	23
Obr. č. 12 Korozní produkty způsobené galvanickou korozí v prostředí bioreaktoru	24
Obr. č. 13 Tahová zkouška za účelem zjištění iniciačních míst mikrotrhlin (Foto: P. Dostál)	24
Obr. č. 14 Modelace trhliny zkoušeného vzorku (Foto: P. Dostál).....	25
Obr. č. 15 Materiál dávkovaný do fermentoru (Foto: T. Koutný)	32
Obr. č. 16 Obsah sirovodíku v bioplynu 1	33
Obr. č. 17 Obsah sirovodíku v bioplynu 2	34
Obr. č. 18 Obsah sirovodíku v bioplynu 3	34
Obr. č. 19 Denní měrná produkce sirovodíku 1	36
Obr. č. 20 Denní měrná produkce sirovodíku 2	36
Obr. č. 21 Denní měrná produkce sirovodíku 1	37
Obr. č. 22 Celková měrná produkce sirovodíku 1	38
Obr. č. 23 Celková měrná produkce sirovodíku 2	39
Obr. č. 24 Celková měrná produkce sirovodíku 3	39
Obr. č. 25 Mikrosilážní nádoba (Foto: T. Koutný)	41
Obr. č. 26 Měrná produkce sirovodíku z kukuřičné siláže	42
Obr. č. 27 Měrná produkce sirovodíku ze siláže čiroku	42

Seznam Tabulek

Tabulka 1 Počet bioplynových stanic v ČR	7
Tabulka 2 Složení bioplynu (Bischofsberger, 2006).....	10
Tabulka 3 Obsah sirných sloučenin v bioplynu (podle Straka et al., 2006).....	10
Tabulka 4 Obsah sirovodíku vyprodukovaného při použití různých substrátů (Straka, 2006)	13
Tabulka 5 Obsah sušiny a organických látek testovaných materiálů 1	29
Tabulka 6 Obsah sušiny a organických látek testovaných materiálů 2	29
Tabulka 7 Obsah sušiny a organických látek testovaných materiálů 3	29
Tabulka 8 Obsah sušiny a organických látek inokulačních materiálů	30
Tabulka 9 Látkové zatížení fermentorů	31

1 Úvod

V oblasti energetiky je zřejmý trend odklonu od tradičních fosilních paliv a jejich nahrazení novými, obnovitelnými zdroji energie. Důvodem jsou jednak klesající zásoby fosilních paliv ale také snaha o energetickou soběstačnost jednotlivých zemí. Členské státy Evropské unie se zavázaly, že v roce 2020 bude 20 % jejich spotřeby zajištěno energií z obnovitelných zdrojů. K naplnění těchto cílů je třeba hledat dosud nevyužité zdroje, které jsou snadno dostupné a stabilní. Tyto požadavky splňuje energie z biomasy. Jednou z možností energetického využití biomasy je anaerobní fermentace s cílem výroby bioplynu.

V České republice bylo v roce 2014 evidováno přibližně 500 bioplynových stanic o celkovém výkonu 392,35 MW. Podíl bioplynu na celkové produkci elektrické energie z obnovitelných zdrojů je 22,1 %. Převážnou část instalovaného výkonu tvoří zemědělské bioplynové stanice, které využívají jako vstupní substrát cíleně pěstovanou biomasu. Z hlediska ekonomiky provozu je cíleně pěstovaná biomasa nejvýhodnější varianta, protože pro tyto stanice je garantována nejvyšší výkupní cena elektrické energie a zároveň se díky kvalitě vstupních materiálů jedná o nejméně problémový provoz.

Tabulka 1 Počet bioplynových stanic v ČR

Typ bioplynové stanice	Počet instalovaných zařízení
Čistírenské	97
Skládkový bioplyn	55
Průmyslové	11
Komunální	7
Zemědělské	330
Celkem	500

2 Výroba bioplynu

Vznik bioplynu je proces, který může probíhat i samovolně v přírodních podmínkách. Abychom dosáhli co nejlepší energetické a ekonomické bilance, je nutné tento proces řídit a regulovat pomocí zvolené technologie. Cílem každé používané technologie je dosáhnout co největší produkce metanu zároveň s minimalizací vstupních nákladů.

2.1 Proces anaerobní fermentace

Proces anaerobní fermentace zahrnuje řadu biochemických procesů při kterých dochází k rozkladu organického materiálu v anaerobních podmínkách. V průběhu čtyř základních fází hydrolýzy, acidogeneze, acetogeneze a metanogeneze mikroorganismy přítomné v procesu anaerobní fermentace vytváří rozkladem organické hmoty meziprodukty, které jsou pak spotřebovávány jinými mikroorganismy. Absence mikroorganismů tvořících meziprodukty pro průběh následující fáze může mít negativní dopad na celý průběh anaerobní fermentace.

V průběhu hydrolýzy dochází především k hydrolytickému štěpení polysacharidů, proteinů a tuků. Štěpení těchto látek je katalyzováno extracelulárními enzymy a může probíhat i za přítomnosti kyslíku. Produktem této fáze jsou především aminokyseliny, mastné kyseliny a cukry. Během fáze acidogeneze vzniká majoritně kyselina máselná, propionová, mléčná a kyselina octová. Dále vzniká etanol, oxid uhličitý a vodík. Acidogenní bakterie nejsou příliš citlivé na změny prostředí. Výkyvy pH a teplot v této fázi proto nemusí znamenat inhibici procesu. V průběhu acetogeneze jsou organické kyseliny a etanol přeměňovány na kyselinu octovou, oxid uhličitý a vodík. Koncentrace vodíku je důležitým faktorem pro průběh procesu. Syntrofní společenstva bakterií spotřebovávají kyslík, který následně opět produkují při současném ovlivnění vzniku kyseliny octové. Kyselina octová je základem pro poslední fázi metanogeneze. V procesu metanogeneze je kyselina octová přeměněna na oxid uhličitý, dusík, vodík, sirovodík a především metan. V této fázi jsou dominantní archea bakterie.

Produktem anaerobní fermentace je tedy fermentační zbytek a bioplyn, který obsahuje především metan a oxid uhličitý. Dalšími produkty jsou vodík, sirovodík, dusík, vodní pára a další. Spalitelnou složkou bioplynu je především metan. Jeho koncentrace je podstatná pro energetické využití a měla by se pohybovat od 50 % objemových.

2.2 Rozdělení technologií v závislosti na obsahu sušiny

Řízení procesu anaerobní fermentace je závislé na vstupních materiálech a technickém provedení zařízení pro řízenou anaerobní fermentaci – bioplynové stanice. Základním parametrem vstupního materiálu je jeho sušina. Čerpatelnost vstupního materiálu čerpadlem je závislá na obsahu sušiny, která by neměla přesahovat 15 %. Podle obsahu sušiny se technologie anaerobní fermentace dělí na tekutou a netekutou.

Tekutá anaerobní fermentace je využívána u většiny bioplynových stanic v české republice. Sušina se při této technologii pohybuje od 6 do 15 %. V praxi se však setkáváme i s nižšími hodnotami. Tekutá směs vstupních substrátů umožňuje využití kalových čerpadel při automatizovaném dávkování, homogenizaci mícháním a řízení v kontinuálním či semikontinuálním procesu.

Při netekuté anaerobní fermentaci se na jednotku sušiny spotřebuje méně energie na ohřev vstupního substrátu. Sušina by v tomto procesu neměla přesáhnout 50 %. Životaschopnost mikroorganismů při vyšší sušině není narušena, voda je však nutná pro průběh většiny reakcí probíhajících při anaerobní fermentaci. V praxi je využívána směs vstupních substrátů o sušině 30–35 %. Takový materiál je technologicky velmi náročné dávkovat v kontinuálním systému. Je proto využíván v dávkovém systému. Po nadávkování do uzavřené komory je materiál pravidelně skrácen perkolátem. Perkolát je průsaková kapalná fáze, která je odváděna ze dna komory s nadávkovaným substrátem.

2.3 Složení bioplynu

Fyzikální a chemické vlastnosti bioplynu závisí na surovinové skladbě vstupních materiálů a na použité technologii anaerobní fermentace. Hlavními složkami bioplynu jsou metan v koncentraci 50–70 % a oxid uhličitý v koncentraci 25–50 %. Dále jsou v bioplynu obsaženy příměsi dalších minoritních plynů, které mohou signalizovat přítomnost některých chemických prvků v materiálu nebo poruch průběhu anaerobní fermentace (Weiland, 2010; White, 2011; Ryckebosch, 2011).

Tabulka 2 Složení bioplynu (Bischofsberger, 2006)

Podíl	Koncentrace
Metan (CH ₄)	50–75 [% obj.]
Oxid uhličitý (CO ₂)	25–45 [% obj.]
Voda (H ₂ O)	2–7 [% obj.] (20 – 40 °C)
Sirovodík (H ₂ S)	20–20000 [ppm]
Dusík (N ₂)	< 2 [% obj.]
Kyslík (O ₂)	< 2 [% obj.]
Vodík (H ₂)	< 1 [% obj.]

Rozkladem organického materiálu který obsahuje sirné sloučeniny dojde k transformaci těchto látek na produkty různých vlastností. Ty se pak mohou fyzikálně nebo chemicky vázat na pevné částice v reaktoru, mohou zůstat rozpuštěny ve vodné části nebo se uvolňovat v plynné fázi a tvořit tak součást bioplynu. Přehled sirných sloučen obsažených v bioplynu je uveden v tabulce 3.

Tabulka 3 Obsah sirných sloučenin v bioplynu (podle Straka et al., 2006)

Složka	Koncentrace v bioplynu [mg/m ³]
methylmerkaptan	0,1–30
ethylmerkaptan	0–20
dimethylsulfid	1,6–4
diethylsulfid	0,02–40
sirouhlík	< 0,5–20
karbonylsulfid	< 0,1–1,9

3 Koroze

Korozi můžeme definovat jako samovolně probíhající nevratný proces postupného narušování a znehodnocování materiálů chemickými a fyzikálně chemickými vlivy prostředí. Korozi podléhají v bioplynových stanicích nejen kovy a jejich slitiny, nýbrž také nekovové materiály, jako jsou anorganické látky silikátové (beton), organické látky (guma, plasty). Poškozování materiálů se může projevovat rozdílné, od změn jeho vzhledu, až po jeho úplný rozpad (Kraus, 2000). Vzhledem k různorodosti zařízení, komponentů a částí spojených s anaerobní fermentací je proto důležité, aby bioplynová stanice byla navržena a vybudována jako celek z vhodných materiálů, tak aby se zabránilo porušování povrchu a eliminovalo vzniku koroze vlivem působení agresivního prostředí.

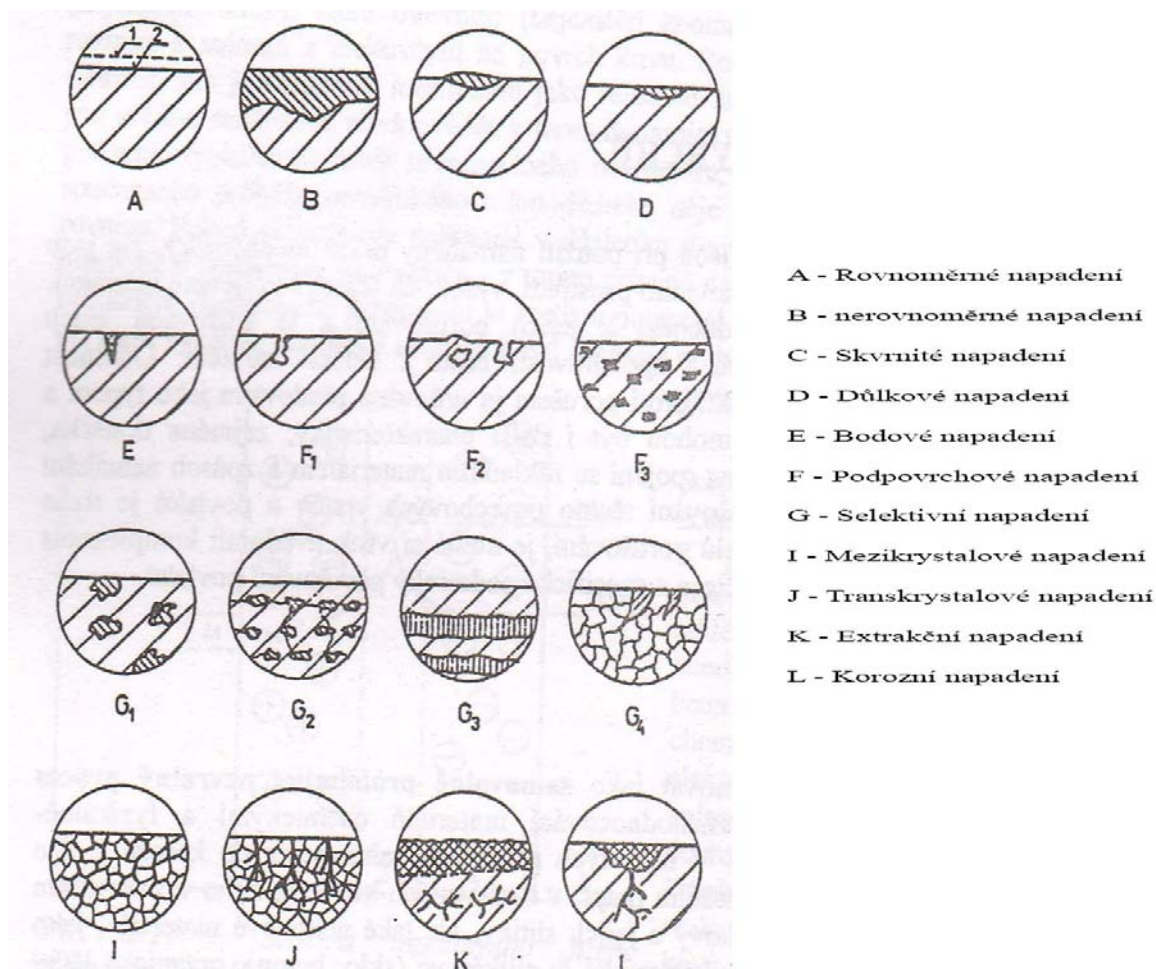
3.1 Korozivní vlastnosti konstrukčních materiálů BPS

V průmyslových technologiích je zcela běžné, že musí být řešeny korozivní a inkrustační účinky vstupních a výstupních materiálů. Je tedy zákonité, že suroviny (produkty) BPS mohou mít v případě neřešených nebo opomenutých situací při procesu bioplynových transformacích velmi nepříznivé následky pro provoz celé technologie.

Konstrukční materiály z jež jsou zhotovovány stavební prvky bioplynových stanic (BPS) jsou při používání namáhány nejen mechanicky, ale jsou převážně vystaveny vlivům agresivního prostředí, změnám teplot a vzájemné interakci. V těchto nepříznivých případech dochází k porušování zařízení a jejich součástí. Je snižována jejich použitelnost, životnost a tím i spolehlivost. Ve výsledku se projevují zhoršeným přestupem tepla při ohřevu nebo chlazení, korozi a zneprůchodněním nebo rozpadem transportních cest, poruchovostí ovládacích a manipulačních prvků a v neposlední řadě i změnami ve složení média.

Odolnost povrchových vrstev nebo povlaků jednotlivých konstrukčních prvků (BPS) je určována především jeho typem a složením. Rozhodující mohou být i další charakteristiky, zejména tloušťka a struktura materiálu, velikost pnutí, jakost spojení se základním materiálem. Při sledování porušování je nutné vycházet ze základních modelů porušování těchto povrchových vrstev. Je důležité si však uvědomit komplexnost vztahů platných pro obecná tělesa a specifické podmínky, které nastávají v bioplynových stanicích.

Koroze v konstrukčních prvcích BPS se může projevovat buď zcela zjevně a to úbytkem materiálu, tvorbou korozních produktů nebo projevy, které nejsou na první pohled viditelné, ale projeví se za určitý čas. Mezi tyto děje patří například ztráta pevnosti materiálu nebo vznik mikrotrhlin. Projeví se především poškozením struktury materiálu a korozním praskáním. Různé formy korozního napadení konstrukčních částí BPS záleží na materiálu, korozním prostředí a na podmínkách, jimž je materiál v provozních podmínkách vystaven. Nejčastější formy korozního napadení jsou zobrazeny na obr. č. 1.



Obr. č. 1 Některé druhy korozního napadení (Kraus, 2000)

Většina složek v systému bioplynové stanice je schopna v návaznosti na fyzikálně chemické podmínky (teplota, tlak, mikrobiální aktivita, přítomnost katalyzujících prvků) přecházet mezi fází kapalnou a plynnou, případně také fází pevnou. Smyslem řízení technologického procesu je dostat škodlivé složky do fáze, kde budou pro požadovanou technologii nejméně závadné. Podstatný korozní vliv na technické zařízení a součásti mají kyselé plyny (H_2S , CO_2 , H_2 , O_2). Uvedené plyny se vyskytují v proměnných koncentracích, přičemž některé z těchto plynů (uhlovodíky) většími koncentracemi korozivní vlivy potlačují (Škollová, 1974).

3.2 Koroze v kyselém plynném prostředí

Z hlediska fyzikální chemie je koroze v plynném prostředí systému BPS heterogenní chemickou reakcí mezi pevnou a plynnou fází, přičemž množství zreagovaných složek záleží především na teplotě a tlaku, jež většinu reakcí urychluje. O možnosti, či nemožnosti průběhu určité reakce rozhodují termodynamické veličiny. Kde výsledkem převážné většiny reakcí kovových materiálů s plyny (O_2 , H_2 , H_2S , CO_2 aj.) je následná oxidace kovů nulmocného atomu na kladně nabitý aniont. Plyny přecházejí po redukci kovem do vyšších redukovaných forem. Oxidace kovů se projeví zvýšením kladného mocenství a vznikem sloučenin na povrchu kovů.

Stabilita sledovaných konstrukčních částí je tím větší, čím méně obsahuje energie. Podle toho i výsledné sloučeniny koročních chemických reakcí a korozní produkty, vznikají převážně při exotermických reakcích. Plynná prostředí bioplynových stanic, v niž dochází ke korozivním reakcím můžeme rozdělit na oxidační a redukční. Skutečnost je dána chemickou aktivitou jednotlivých plynných složek. Po majoritních složkách bioplynu, mezi které patří metan (CH_4) a oxid uhličitý (CO_2) je z pohledu koročních dějů nejvíce nebezpečný sirovodík. Naopak z plynných složek v systému bioplynové stanice se nepodílí na korozi dusík (N_2) a vzácné plyny (argon Ar, helium He).

3.2.1 Sulfan (sirovodík)

Sirovodík je prudce jedovatý bezbarvý plyn, který ve větších dávkách může způsobit smrtelné otravy. Vzniká rozkladem bílkovin. Koncentrační rozmezí sulfanu v bioplynu je velmi široké. Je především udáno koncentrací sirných látek v reakčním substrátu a použitou technologií fermentace. (Straka et al., 2006). Jednotlivé obsahy v substrátech jsou uvedeny v tab č. 4.

Tabulka 4 Obsah sirovodíku vyprodukovaného při použití různých substrátů (Straka, 2006)

Druh substrátu v reaktoru	Obsah H_2S v bioplynu [mg/m^3]
Rostlinný odpad, dřevní biomasa, celulóza	do 100
Kaly z ČOV	300–500
Živočišné VŽP (skot)	500–800
Živočišné VŽP (drůbež, prasata)	4000–8000

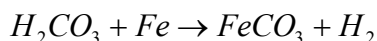
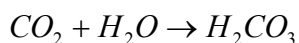
Při využití bioplynu k energetickým účelům nastávají největší problémy se sirovodíkem při spalování v kogeneračních jednotkách. Spalováním je sirovodík přeměňován na oxid siřičitý a následně oxid sirový. Ten sloučením s vodní párou vytvoří kyselinu sírovou. Kyselina sírová je silnou žiravinou. Způsobuje rozpouštění kovů, z nichž se vyrábějí části kogenerační jednotky. Kyselina sírová také zhoršuje mazací vlastnosti motorového oleje, do kterého proniká. (Procházková et al., 2008). Typickými koroze způsobené sirovodíkem jsou koroze olejových těsnění nebo koroze kontaktu zapalovacích svíček a ložisek klikové hřídele (obr. č. 2). Odsíření plynu na BPS je proto považováno za jednu z nejdůležitějších úprav bioplynu.



Obr. č. 2 Koroze ojničního ložiska kogenerační jednotky (Dirks, 2008)

3.2.2 Oxid uhličitý

Podstatnou roli v korozním procesu bioplynových stanicích hraje rovněž oxid uhličitý (CO_2), jež je majoritní složkou bioplynu. Působí na různé kovové ale i nekovové materiály. Princip chemické koroze způsobené touto složkou bioplynu tkví ve dvou příčinách. Jde o vysokou vlhkost plynu v kombinaci s jeho vysokou koncentrací (Neumann, Christensen, 1996). U kovových materiálů reagují především v nízkouhlíkatých ocelích podle rovnice:



Vedlejším produktem koroze je vodík. V uvedeném případě je makromolekulární, a tudíž není korozivně nebezpečný. Korozní účinky urychluje přítomnost zbytkového kyslíku. Urychluje se regenerace CO_2 a koroze je nebezpečnější, neboť roste s parciálním tlakem.

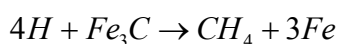
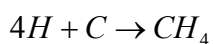
U BPS je nutné sledovat rovněž korozi vnějších prvků. Vnější koroze je podporována přítomností vody a oxidu uhličitého. V tomto prostředí trpí především prvky ze slitin zinku. Proto je důležité se zaměřit a sledovat vzduchotechnická potrubí, ocelové stavební prvky.

S ohledem na korozi je nutné vhodně volit nátěrové hmoty. Důležitým faktorem pro volbu nátěru je difuzibilita ochranné vrstvy vůči H₂O, CO₂.

3.2.3 Vodík

Vznik atomárního vodíku (H) a následně H₂ v systému je podmíněn přítomností H₂S, který brání molekulárnímu seskupování atomů na molekuly. Atomární vodík pronikáním do kovové mřížky silně podněcuje mezikrystalickou korozi. Vznik tlaku vodíku vede k deformacím okolí, rekombinace a vytvoření vodíkových vloček. Pokud se nacházejí tyto vločky pod povrchem oceli, projevují se na něm puchýře. Rekombinovaný molekulární vodík difunduje ocelí jen velmi obtížně (Krajča, 1977). Hovoříme o tzv. vodíkové křehkosti, projevující se zmenšením plasticity oceli.

V místech průniku H do kovové mřížky materiálu dochází k tvorbě dislokací a dutin. Tímto procesem vznikají vzdušné dutiny, hloubkové účinky společně s tlakem pak způsobují vznik trhlin, které se následně zvětšují teplotním a mechanickým namáháním konstrukcí. Při vodíkové korozi se nejčastěji jedná o důsledek reakce vodíku s rozpouštěným nebo karbidickým uhlíkem za vzniku metanu podle reakcí:



Reakce jsou doprovázeny oduhličením, které se musí zákonitě projevit změnou mechanických vlastností oceli a vznikem metanu. K vodíkové korozi nedochází ihned po vystavení oceli plynnému vodíku, ale až po určité době (indukční periodě). Délka indukční periody je závislá na teplotě, tlaku vodíku a na složení a struktuře konstrukční oceli na niž plyn působí. Obecně platí, že indukční perioda se s rostoucí teplotou a tlakem zkracuje.

3.3 Materiálová analýza „COLD METAL SVÁRU“ v prostředí BPS

Moderní spojovací technika uspokojuje průběžně rostoucí nároky tohoto oboru. Některé z důležitých kritérií jsou stabilita procesu, jeho reprodukovatelnost a hospodárnost. V současné době slibuje zajímavé perspektivy kombinace specifických vlastností různých materiálů. Kombinace materiálů propůjčují příslušnému dílu nebo výrobku požadované

vlastnosti více materiálů. Takové spoje byly dosud realizovatelné pouze mechanickými prostředky, nebo jako lepené spoje. Pozornost však dnes budí termické spojování materiálů s různými vlastnostmi. Těžištěm jsou zde spoje ocele a hliníku, které vytvářejí předpoklady pro dosud netušené inovace (Fronius.cz, 2014).

Tato část závěrečné zprávy se budeme věnovat problematice spojování pozinkované oceli s hliníkovou slitinou. Především bude řešena korozní degradace ve specifických podmínkách bioplynového reaktoru, jež se nachází v Celorepublikové referenční laboratoři bioplynových transformací na Mendelově univerzitě v Brně.

Spojování nestejných materiálů vyžaduje mít podrobné znalosti jejich příslušných vlastností. Další požadované konkrétní informace se týkají korozního chování, koeficientu tepelné roztažnosti a rovněž atomárních vlastností. Při spojování ocele a hliníku, které je doprovázené intenzivním působením tepla, vzniká v hraniční vrstvě obou materiálů tak zvaná intermetalická fáze (Taban et al 2010). Čím větší je tepelné zatížení, tím větší rozsah má tato intermetalická fáze a tím hůře se utvářejí mechanicko-technologické vlastnosti spoje. Avšak také chemicko-fyzikální vlastnosti vyžadují odpovídající opatření (Marder.A.R., 2000). U tohoto typu spoje vzniká zvýšená náchylnost ke korozi. Její příčinou je velký rozdíl potenciálů ocele vůči hliníku. Při spojování různorodých materiálů s rozdílným elektrolytickým potenciálem mohou nastat vhodné podmínky pro vznik galvanické koroze. Méně ušlechtilý kov koroduje mnohem rychleji a nastává celková degradace svarového spoje (Štěrbejová, 1993, Davis, 2000).

Pokud platilo u mnoha metalurgů obecné mínění o nemožnosti spojování ocele a hliníku vycházející ze svářečsko-technického hlediska, potvrdily naopak detailní výzkumné práce v oboru MIG/MAG svařování možnost spojování těchto materiálů pomocí metody CMT (Cold Metal Transfer)

3.3.1 Popis metody CMT

Metoda CMT vznikla jako výsledek postupného přizpůsobování metody MIG/MAG potřebám spojování ocele s hliníkem. CMT umožňuje řízený, téměř bezproudový přenos materiálu. Hliníkový základní materiál se taví společně s hliníkovým přídavným materiálem, přičemž smáčí pozinkovaný ocelový materiál. Svařovací drát se přitom pohybuje v rychlých intervalech proti směru svého posuvu. Toto exaktně definované zpětné zatažení drátu má za následek kontrolované uvolnění kapky, což zajišťuje čistý, bezrozstříkový přechod materiálu. Tyto pohyby drátu probíhají při vysoké frekvenci a vyžadují rychle reagující bezpřevodový

pohon drátu přímo na hořáku. Hlavní podavač drátu nemůže, jak zřejmo, tyto pohyby sledovat. Hadice zajišťující transport drátu je proto opatřena tzv. pufrem, tj. vyrovnávacím členem (absorbérem), který vyrovnává (absorbuje) přídatné pohyby drátu v jednom i druhém směru.

Proces CMT představuje snadno aplikovatelný postup spojování ocele s hliníkem. Mimoto disponuje CMT postup více než uspokojivými mechanicko-technologickými vlastnostmi. V centru zájmu se nenachází pouze spojování ocele s hliníkem, ale též značně zajímavé spektrum dalších aplikací. Patří k nim bezrozstřikové pájení povlakovaných plechů, stejně tak jako spojování tenkých hliníkových plechů nebo svařování hořčíku.

3.3.2 Materiál a technologie procesu svařování CMT

K zhotovení sváru Cold Metal Transfer (CMT) byly použity následující materiály:

Zinkovaný ocelový plech: Jedná se o klasický konstrukční materiál používaný v běžné technické praxi. Základem je feriticko - perlitická ocel třídy 11. Povrchová ochrana spočívá v kombinaci pasivujících prvků dle chemického složení tavné lázně. Jde o Zn-Al intermetalické sloučeniny. Tloušťka pasivační vrstvy do 30μm byla zaručena technologií žárového zinkování a odstranění přebytečného materiálu za pomoci dusíku.

Hliníkový plech-hladký: jedná se o běžně dostupný technický materiál. Chemické složení základního materiálu je tvořeno prvky Al-Mg-Cu. Komerční označení pro běžný prodej je AlMg3.

Přídavný materiál: Přídavný materiál byl zvolen ve formě plného drátu (AlSi5). Tento přídavný materiál je vhodný pro svařování Al slitin typu AlMgSi, AlSi s obsahem Si do 7 %. Chemické složení samotného drátu je 95 % Al a 5 % Si.

Technika svařování:

Svařování CMT se provádí výhradně za použití plně digitalizovaných invertorových svařovacích zdrojů. V principu odpovídá svařovací systém CMT hardwarové sestavě systému MIG/MAG na nejnovější technické úrovni, avšak s respektováním specifických požadavků. Za zmínku přitom stojí především vysocedynamický posuv drátu, namontovaný přímo na svařovacím hořáku. Jakmile identifikuje svařovací zdroj zkrat, odstartuje se zpětný pohyb drátu se současným poklesem svařovacího proudu. Dojde k exaktně probíhajícímu uvolnění kapky bez nejmenších známek rozstříku. Následně se rozběhne drát dopředu a cyklus se opakuje. Předpokladem absolutně kontrolovatelného přechodu materiálu jsou vysoká

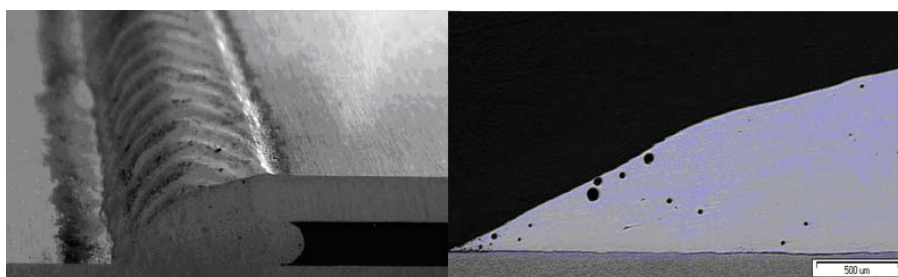
frekvence pohybů drátu a mimořádná preciznost. Posuv drátu na hořáku je navržený pouze na rychlost, avšak ne na vysoké tažné síly. Přisun drátu zajišťuje proto silnější, avšak z principu také pomaleji reagující (setrvačností zatížený) hlavní podavač (Fronius.cz, 2014).

Svařovací parametry

Výroba svarových housenek byla provedena na svařovacím robotu metodou CMT. Ochranná atmosféra svařovací lázně byla tvořena 100 % Ar. Rychlost svařovací hubice byla v rozmezí 10-14 m.s⁻¹. Svařovací proud pro materiály do 2 mm byl nastaven na 59 A. Průtok ochranného plynu byl zvolen dle rychlosti svařovací hubice na 10-16 l.min⁻¹. Napětí svařovacího agregátu činilo 11,5 V. Zvolené parametry měly zásadní vliv na tvar housenky i velikost intermetalických fází (Yang, 2014). Technologií CMT bylo připraveno několik vzorků (Obr. č. 3,4). Na těchto vzorcích byly po působení agresivního plynného prostředí v bioreaktoru prováděny korozní zkoušky.



Obr. č. 3 Zkušební vzorky zhotovené metodou CMT (Foto: J. Kudělka)



Obr. č. 4 Svárový spoj metodou CMT a jeho pórovitost (Foto: P. Dostál)

Při svařování dochází k tavení na straně hliníkového profilu, kdežto u pozinkované oceli se jedná pouze o pájený spoj. Předností této metody je mnohem nižší teplota než u klasického svařování (Adamiec, 2011). Jak je patrné na obr. 4, pórovitost lze pozorovat i u testovaných vzorků, avšak jen ve velmi malé míře. Hlavní výhodou je minimalizace plastických deformací svarového spoje, zanedbatelný rozstřík svarové lázně, vysoká pevnost a snížení následných operací v podobě třískového obrábění svarové housenky.

3.3.3 Popis bioreaktoru pro testování vzorků CMT

Vzorky připravené metodou CMT byly testovány v plynném agresivním prostředí bioreaktoru, který se nachází v Republikové referenční laboratoři bioplynových transformací na Mendelově univerzitě v Brně. Reaktor je vybaven teplovodním okruhem pro ohřev substrátu přes mezistěnu, měřením množství vznikajícího bioplynu, sondou pro aplikaci přídavných látek, měřením teplot substrátu, prostupy pro odběr vzorků substrátu a bioplynu. Dále je vybavený automatickým míchacím zařízením a sondou na kontinuální měření pH. Všechny výše jmenované zařízení byly na reaktoru instalovány tak, aby bylo zamezeno vniknutí vzduchu.



Obr. č. 5 Bioreaktor pro tekutou fermentaci (Foto: J. Kudělka)

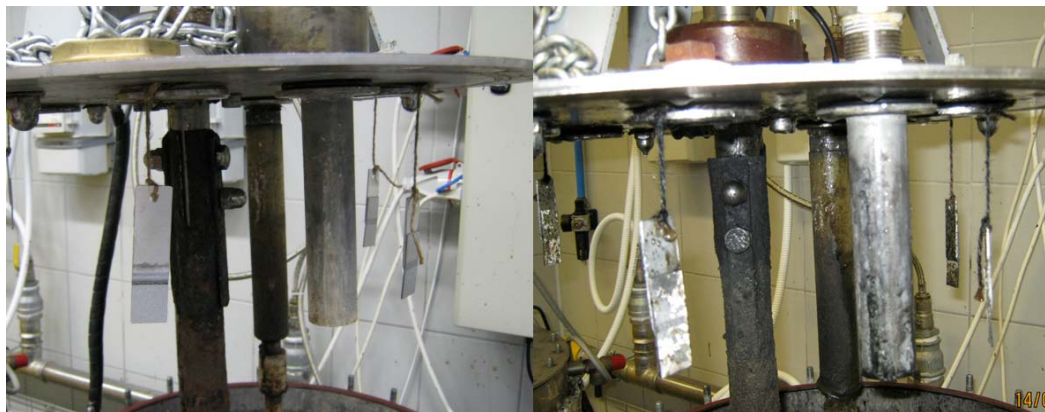
3.3.4 Postup při testování vzorků v degračním prostředí

Do laboratorního reaktoru o objemu 0,12 m³ bylo nadávkováno 0,1 m³ inokulačního substrátu ze zemědělské BPS. Zároveň k němu bylo přidáno 5,2 kg kukuřičné siláže, odebrané ze silážní jámy. Promícháváním se zajišťovala homogenita zkoušeného substrátu. Na víko reaktoru se za pomoci konopného provázku připevnila svařené vzorky metodou CMT. Vzorky byly umístěny, tak aby při procesu anaerobní fermentace celým svým objemem zasahovali pouze do plynného prostředí (nad hladinou substrátu). (obrázek č. 6, 7). Doba zdržení materiálu ve fermentoru byla 26 dnů.



Obr. č. 6 Detail testovaného vzorku před a po expozici (Foto: J. Kudělka)

Během této expozice se sledovala produkce bioplynu, zároveň jeho složení. Substrát byl následně vypuštěn a svařené vzorky byly podrobeny analýze na korozní degradaci svaru CMT.



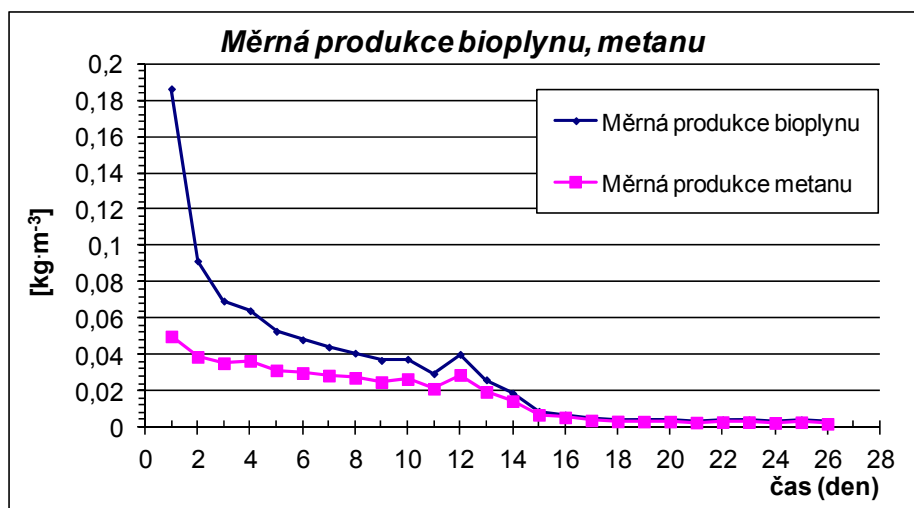
Obr. č. 7 Víko reaktoru s testovanými vzorky (před/po) expozici (Foto: J. Kudělka)

3.3.5 Analýza bioplynu působícího na CMT vzorek

Během experimentálního testování svařených vzorků v reaktoru byly každý den měřeny následující parametry:

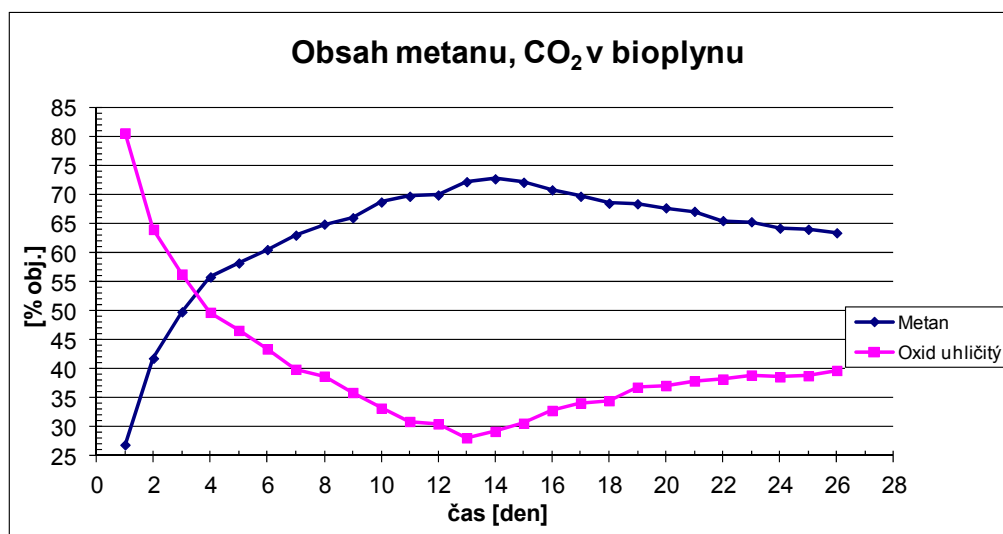
- celkové množství vzniklého bioplynu, jemuž byl vzorek vystaven
 - pomocí plynoměru PREMGAS BK G4
- objemové zastoupení vybraných plynů v bioplynu (CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2S a H_2)
 - pomocí přístroje Combimass GA-m

Denní produkce bioplynu měla klesající charakter, což bylo způsobeno vsázkovým postupem testování. Čerstvý materiál byl přidán pouze na začátku testu a v důsledku postupného rozkladu a tedy úbytku organických látek dochází také k poklesu mikrobiální aktivity Metan jako hlavní složka bioplynu, která se podílí na jeho výhřevnosti a tím tedy i kvalitě měl po přepočtu na měrnou produkci podobný průběh jako u produkce bioplynu (Obr. č. 8)



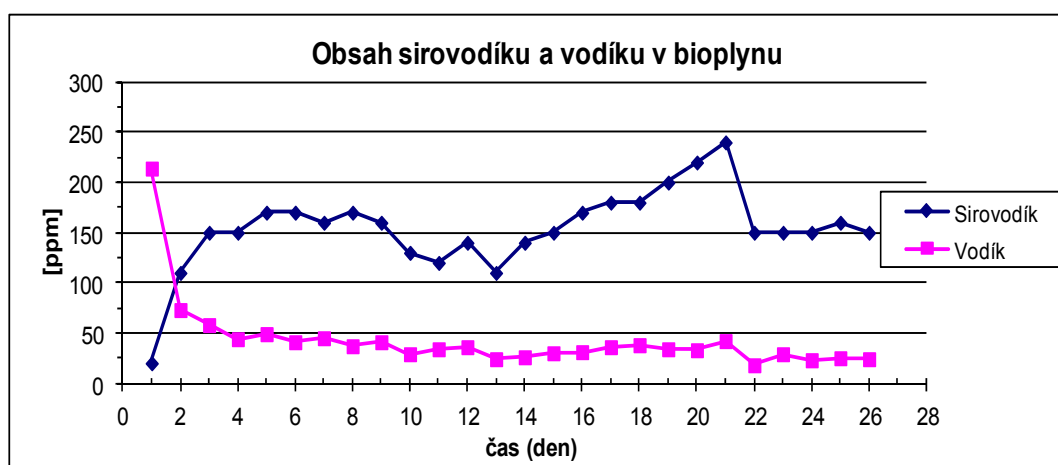
Obr. č. 8 Měrná produkce bioplynu, metanu působící na vzorek CMT

Obsah metanu v bioplynu se pohyboval v rozmezí 50–73 %, což představuje velmi kvalitní bioplyn o vysoké výhřevnosti, který lze bezproblémově spalovat v kogenereční jednotce. Oxid uhličitý činí v bioplynu druhou nejvýznamněji zastoupenou sloužku. Vzniká ve všech anaerobních systémech rozkladem kyslíkatých organických sloučenin. Jeho význam ve výsledném využití bioplynu však není tak důležitý jako u ostatních sledovaných plynů. Jeho koncentrace se v průběhu testu pohybovala po počátečním kolísání v rozmezí 50–40 %. (Obr. č. 9).



Obr. č. 9 Obsah CH₄, CO₂ v bioreaktoru při testování svaru CMT

Sirovodík vzniká převážně rozkladem bílkovin obsahujících síru. Jeho množství v bioplynu tedy velmi významně ovlivňuje složení vstupního materiálu. V provedeném testu, kdy byla testována kukuřičná siláž, byly naměřeny hodnoty do 240 ppm, což odpovídalo tomuto materiálu. Vodík je velmi významný plyn především z hlediska hodnocení aktuálního stavu procesu tvorby bioplynu. Jeho zvýšený obsah odkazuje na vysoké organické zatížení reaktoru a nerovnováhu procesů. Z grafu je patrné, že počáteční koncentrace vodíku v bioplynu byla přibližně 215 ppm a poté prudce klesla. Od čtvrtého dne již byla menší než 50 ppm. Nicméně ani hodnoty na počátku testu nebyly natolik vysoké, aby poukázovaly na přetížení reaktoru (Obr. č. 10).

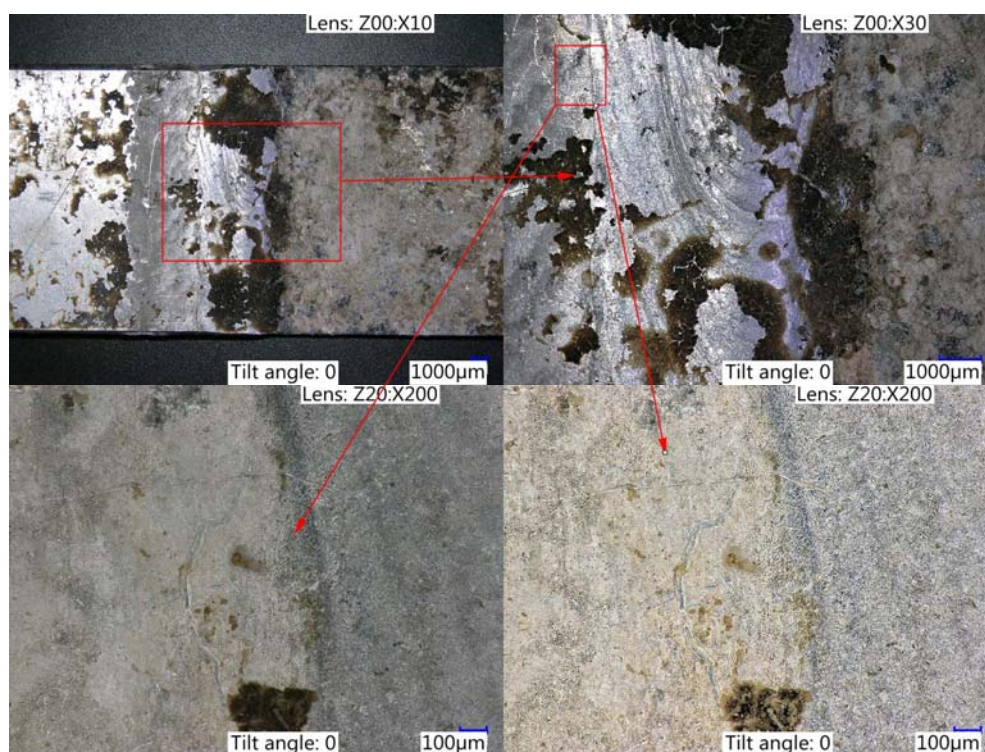


Obr. č. 10 Obsah SO₂, H₂ v bioreaktoru při testování svaru CMT

3.3.6 Vyhodnocení korozní degradace sváru metodou CMT

Provedená analýza byla zaměřena na celkový monitoring korozních dějů svárových spojů vyrobených metodou CMT. Po vystavení svarových housenek agresivnímu prostředí bioreaktoru byla sledována pórovitost, měřena mikrotvrdost základních materiálů i samotného svarového kovu.

Po korozní expozici 28 dnů v prostředí bioreaktoru je patrná korozní degradace CMT svárového spoje (Obr. č. 11). Je zřejmá rovnoměrná koroze v části pozinkovaného plechu a místní napadení na rozhraní hliníkové slitiny a přídavného siluminu. Tato degradace nastává zejména vlivem galvanické koroze (Obr. č. 12). Je zřejmé, že nejintenzivněji probíhá koroze v těsné blízkosti spojení dvou různých kovů. Směrem od rozhraní se rychlost reakce snižuje díky elektrickému odporu rostoucímu s rostoucí vzdáleností.

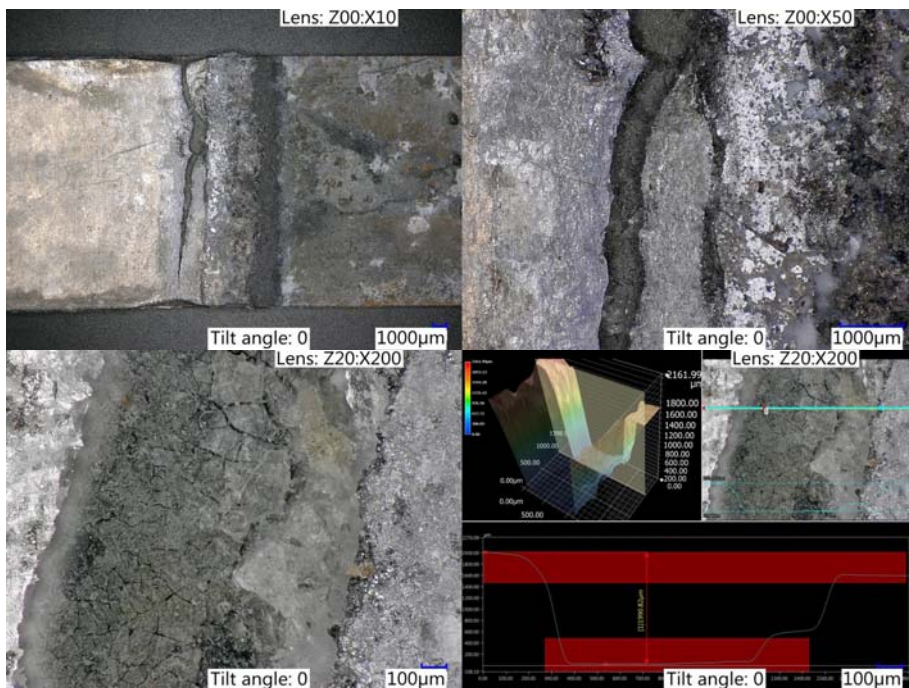


Obr. č. 11 Svar CMT degradovaný v bioreaktoru (Foto: P. Dostál)

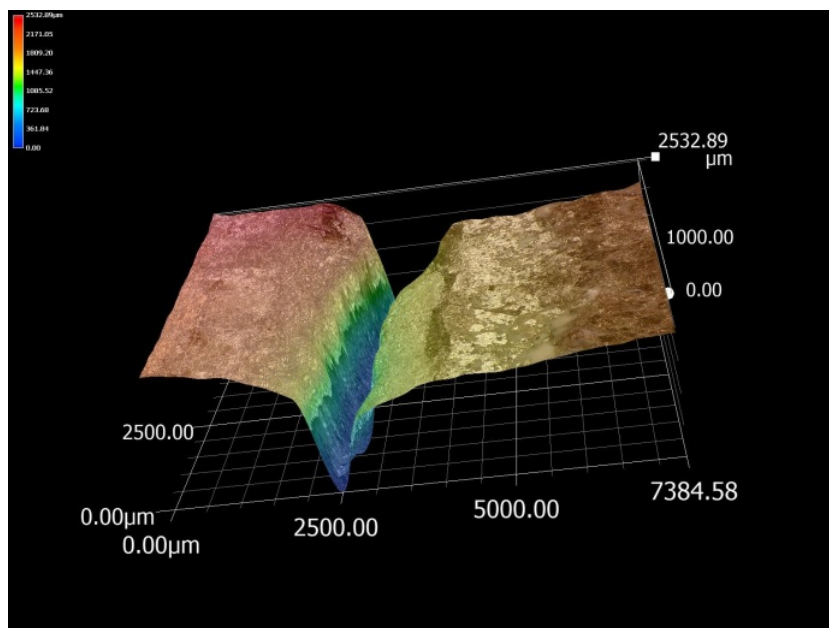


Obr. č. 12 Korozní produkty způsobené galvanickou korozí v prostředí bioreaktoru (Foto: P. Dostál)

Pro zjištění mechanických vlastností svaru po napadení korozními produkty byla provedena tahová zkouška za účelem detailní analýzy iniciačních míst mikrotrhlin. Z obr. č. 13, 14 je zřejmé, že nejslabším místem, kde nastává rozrušování materiálu, je část hliníkového plechu v místě teplotně ovlivněné oblasti. Modelace trhliny znázorňuje strmou stěnu trhliny na straně hliníkového plechu, což ukazuje na tendenci ke křehkému lomu.



Obr. č. 13 Tahová zkouška za účelem zjištění iniciačních míst mikrotrhlin (Foto: P. Dostál)



Obr. č. 14 Modelace trhliny zkoušeného vzorku (Foto: P. Dostál)

3.3.7 Zhodnocení výsledků testu

Na základě provedených experimentů lze konstatovat, že při použití CMT svařování pro spojení slitiny Al a pozinkovaného plechu daných parametrů s uvedeným přídatným materiálem, přispívá korozní prostředí bioreaktoru ke zrychlené galvanické korozi. To se dále projevuje snížením mechanické odolnosti materiálu. Řešení by mohlo být vhodně povrchově chránit materiál a tím zpomalit korozní reakci. Zvýšená koroze se objevuje u kovu se zápornějším potenciálem a ušlechtlejší kov koroduje pomaleji než v případě, kdy není s anodou vodivě spojen. Z provedených testů je zřejmé, že je nutné velmi pečlivě volit druhy svařovaných materiálů v kombinaci s materiálem přídatným, zejména v případě expozice materiálu v korozním prostředí. Provedené experimenty dokazují, že při mechanickém namáhání materiálu (tahové zkoušky) dochází k porušení materiálu vždy v hliníku a nikoliv ve svarovém švu. Vlivem galvanické koroze nastává rapidní pokles kvality spoje, který se po 28 ti dnech degradace v bioreaktoru projeví omezením funkce spoje. Proto je nutné zabývat se dále touto problematikou a modifikovat parametry svarů pro dosažení nejlepší možné kvality spoje i v korozním prostředí.

3.4 Korozivní vlastnosti sloučenin síry

3.4.1 Úvod do sirných produktů

Koncentrace sirných produktů v bioplynu je závislá na koncentraci síry ve vstupním materiálu. Sira ve vstupním materiálu je v majoritním podílu v bílkovinách. Konkrétně se jedná o aminokyseliny s obsahem sirných funkčních skupin. V průběhu acidogeneze vzniká *sulfan* společně s amoniakem a dalšími látkami. *Sulfan*, jakožto hlavní představitel procentuálního zastoupení sirných produktů v objemu bioplynu, vzniká v procesu anaerobní fermentace také za pomoci sulfát redukujících bakterií. Tyto bakterie využívají pro terminální akceptor elektronů síran, který redukují na sirné sloučeniny s oxidačním číslem -2.

Kromě *sulfidu* je v bioplynu zastoupena řada dalších sloučenin. Organicky vázané sloučeniny síry jsou *methylmerkaptan*, *ethylmerkaptan*, *dimethylsulfid*, *diethylsulfid*, *sirouhlik* a *karbonylsulfid*.

3.4.2 Vlastnosti organicky vázaných sloučenin síry v bioplynu

Methylmerkaptan je bezbarvý plyn silného zápachu rozpoznatelný čichem od koncentrace 0,002 ppm. Jako přírodní látku jej lze nalézt ve stopových množstvích například v krvi. Vzniká při rozkladu organické hmoty a tedy i při procesu produkce bioplynu anaerobní fermentací. V trávicím traktu vzniká působením anaerobních bakterií na albumin. Jedná se o složku zemního plynu, uhelného dehtu a dalších. Při 20 °C je jeho rozpustnost ve vodě 23,3 g/l.

Ethylmerkaptan má rozpoznatelnou hranici čichem nižší než *methylmerkaptan*, již u koncentrací od 0,001 ppm. Jeho rozpustnost ve vodě při 20 °C je 6,76 g/l. *Ethylmerkaptan* je rozpustný i v alkoholu a éteru. Při vyšších teplotách na vzduchu tato tekutina exploduje. Je tedy uchováván v utěsněných nádobách při snížených teplotách. V přírodě se vyskytuje v destilátech ropy. Dále byl analyzován v moči králíků při požití zelené hmoty s obsahem síry. Vzniká také při fermentaci vína.

Dimethylsulfid patří mezi organické sulfidy. Za běžných podmínek se jedná o kapalnou látku. V přírodě se s ní setkáváme díky výraznému aroma. Lanýži obsahující *dimethylsulfid* jsou díky zápachu, který člověk není schopen zaznamenat zvířaty dohledán i v hloubce kolem 30 cm. Dále se jedná o běžný produkt výroby piva a ovlivňuje senzorické vlastnosti piva.

Sirouhlík za běžných podmínek představuje bezbarvou kapalinu o měrné hmotnosti $1,260 \text{ g/cm}^3$. Opět se jedná o silně zapáchající látku. Páry při směsi se vzduchem o koncentraci 1 % - 60 % objemových tvoří třaskavou směs. Tyto páry též způsobují poruchy nervového systému, stejně jako *diethylsulfid*, který byl použit v roce 1917 jako bojový plyn. Teplota varu sirouhlíku je velmi blízká dnes běžně používaným teplotám mezofilního prostředí v anaerobních fermentorech. Teplota varu je $46,29^\circ\text{C}$.

Karbonylsulfid představuje za běžných podmínek bezbarvý plyn s teplotou varu $-50,2^\circ\text{C}$. Podobně, jako u oxidu uhličitého je v molekule na uhlík vázán atom síry dvojnou vazbou na atomu uhlíku společně s kyslíkem. Je hořlavý a opět se jedná o látku se silným zápachem. Hustota je $2,51 \text{ g/cm}^3$ a rozpustnost ve vodě je $1,45 \text{ g/l}$. Tento plyn tvoří součást plyných směsí ze sopek.

4 Produkce sirovodíku z vybraných materiálů

Produkce a následné odstranění sirovodíku z bioplynu je nejčastěji řešením problému z hlediska sirných sloučenin vznikajících při řízených anaerobních procesech. Pro přepravu a následné využití bioplynu je to nejvíce zatěžující složka zejména v důsledku korozivních vlastností, popsaných v kapitole 3.4.

Množství produkovaného sirovodíku je v přímé korelaci s druhem použitého materiálu, zejména jedná-li se o surovinu homogenního charakteru. Mezi takové se dají zařadit například produkty rostlinné zemědělské výroby případně průmyslové odpady. Obtížnější situace z pohledu predikce množství vzniklého sirovodíku je například u komunálních odpadů, kde se jejich složení výrazně liší v závislosti na řadě faktorů, jako je například typ zástavby producentů tohoto odpadu případně roční období svozu. Pro testování byly tedy vybrány takové materiály, kde nedochází k výrazným změnám v jejich složení.

4.1 Metodika testů

4.1.1 Popis laboratoře

Testy produkce sirovodíku byly provedeny v Celorepublikové referenční laboratoři bioplynových transformací na Mendelově univerzitě v Brně. Tato laboratoř byla vybudována s cílem provádět nezávislá měření zaměřená na problematiku zpracování biologicky rozložitelných materiálů anaerobním způsobem. K tomuto účelu byly pro laboratoř vyrobeny unikátní bioreaktory, které umožňují pomocí automatických řídicích prvků simulovat provozní podmínky bioplynových stanic. Těchto reaktorů bylo pro testování k dispozici šest, přičemž při každém testu byl použit jeden reaktor jako kontrolní.

4.1.2 Použité přístrojové vybavení

Bioreaktor: zabezpečí podmínek pro testování přidaných materiálů

Analyzátor plynů Combimass GA-m : měření kvality bioplynu CH₄, CO₂, H₂S, O₂

Plynoměr BK G4: měření kvantity vznikajícího bioplynu

Elektrická sušárna KBS G 100: stanovení sušiny

Muflová pec LMH 07/12: stanovení organické sušiny

Laboratorní váhy RADWAG AS 220/C/2: vážení vzorku při stanovení sušiny

4.1.3 Charakteristika testovaných materiálů

Jako testované materiály byly vybrány siláže nejběžněji využívaných zemědělských plodin, a to kukuřice, čiroku, tvávy a energetických obilnin. Dále pak byly testovány jednodruhové materiály, které tvoří základ využitelné organické hmoty a to kukuřičný a broamborový škob a řepný cukr. Součástí výběru byla také celulóza a jednotlivé druhy rostlinných olejů. Tyto testy však byly významně ovlivněny špatně zvolenou dávkou materiálu a v důsledku přetížení reaktorů organickými látkami je nebylo možné vyhodnotit. Dále vybrány pro test obilniny, které byly tvořeny odpadní pšení a žitem, které kvůli napadení námelem nebylo vhodné využít k potravinářským účelům. V neposlední řadě pak byl testován hnůj z chovu skotu a velmi aktuálně řešený materiál výlisky z hroznového vína.

Tabulka 5 Obsah sušiny a organických látek testovaných materiálů 1

Sledovaný parametr	Řepný cukr	Kukuřičný škrob	Bramborový škrob	Výlisky z hroznů
Obsah sušiny [hm. %]	99,15	100,00	100,00	36,65
Obsah spalitelných látek [hm. %]	99,98	99,95	99,93	94,91

Tabulka 6 Obsah sušiny a organických látek testovaných materiálů 2

Sledovaný parametr	Siláž kukuřice	Siláž čiroku	Travní siláž	Hnůj	GPS
Obsah sušiny [hm. %]	32,15	28,18	39,74	16,21	21,38
Obsah spalitelných látek [hm. %]	97,17	94,91	86,81	84,68	91,85

Tabulka 7 Obsah sušiny a organických látek testovaných materiálů 3

Sledovaný parametr	Pšenice	Žito	Žito napadené námelem
Obsah sušiny [hm. %]	89,75	88,78	91,16
Obsah spalitelných látek [hm. %]	97,86	98,46	97,96

4.1.4 Charakteristika inokulačního substrátu

Inokulační substrát je materiál, který slouží při zahájení testu jako prvek dodávající potřebné mikroorganismy. Výběr vhodného inokulačního materiálu se ukázal jako velmi významný faktor při tvorbě metodiky. Aby byl materiál vhodný pro laboratorní testy, měl by obsahovat pouze přirozené kultury mikroorganismů a jimi produkováné enzymy. Pro tyto účely nejlépe složí materiál z provozní bioplynové stanice, kde nepoužívají bioenzymatické přípravky na podporu procesu tvorby bioplynu. Dalším důležitým faktorem je sušina a obsah organických látek v inokulu. Čím je sušina vyšší, tím je náročnější zabezpečit homogenitu materiálu při dávkování do reaktoru a výsledná produkce bioplynu a jeho složení pak může být významně ovlivněna. Z těchto důvodů je již dlouholetou praxí osvědčen jako inokulační materiál substrát z druhého stupně fermentace zemědělské bioplynové stanice v Čejce.

Pro každý test byl vždy zabezpečen čerstvý inokulační materiál, jehož složení se při jednotlivých testech významně nelišilo.

Tabulka 8 Obsah sušiny a organických látek inokulačních materiálů

	Inokulum 1	Inokulum 2	Inokulum 3	Inokulum 4
Obsah sušiny [hm. %]	3,25	4,20	2,80	4,30
Obsah spalitelných látek [hm. %]	75,23	71,40	76,90	72,23

4.1.5 Postup testů

Před zahájením vlastního testu je nejprve dovezen inokulační materiál. Ten je v množství 100 kg nadávkován do každého reaktoru. Poté jsou reaktory uzavřeny a je zapsán aktuální stav plynoměru. Po dobu jednoho dne jsou v reaktorech udržovány podmínky, které byly stanoveny pro daný test, zejména se jedná o teplotu a intenzitu míchání. Po dvaceti čtyřech hodinách je provedeno měření skladby bioplynu a zaznamenána jeho produkce. Pokud dojde u některého reaktoru k významné odchylce naměřených údajů, signalizuje tento stav riziko úniku bioplynu z reaktoru případně ovlivnění biochemických procesů v reaktoru. V takovém případě se provede kontrola těsnosti reaktoru případně jeho servis a je vyloučen z aktuální sady testů.

Po kontrole všech reaktorů se přistupuje k zahájení vlastního testování. Při každém testu je vybrán jeden reaktor jako kontrolní, který obsahuje pouze inokulační materiál. Znalost produkce bioplynu a jeho složení z čistého inokulačního materiálu je nezbytná pro následnou korekci výsledků získaných z ostatních testovacích reaktorů. Do ostatních reaktorů je pak přidán testovaný materiál ve stanoveném množství. To se určuje podle optimálního látkového zatížení fermentoru, tedy vychází se ze změřených údajů o sušině inokula a testovaného materiálu. Kvůli zvýšení vypovídací hodnoty testu volíme co nejvyšší látkové zatížení, které jsem postupným testováním určili pro běžné zemědělské plodiny v rozmezí 0,35 kg/kg až 0,45 kg/kg. V případě již zmiňovaných olejů je toto zatížení příliš vysoké, protože čistý olej obsahuje převážně snadno rozložitelné látky. Dojde tedy k rychlému rozkladu což se projeví tvorbou pěny, prudkým poklesem pH a zvýšením koncentrace vodíku v bioplynu. Nízké pH pak vede k inhibici procesu metanogeneze. Množství materiálu použitého pro jednotlivé testy je uvedeno v tabulce 9.

Tabulka 9 Látkové zatížení fermentorů

	Testovaný materiál		Inokulační materiál		Látkové zatížení fermentorů
	Přidané množství	Obsah sušiny	Přidané množství	Obsah sušiny	
	[kg]	[%]	[kg]	[%]	
Řepný cukr	1,2	99,15	100	3,25	0,37
Kukuřičný škrob	1,2	100,00	100	3,25	0,37
Bramborový škrob	1,2	100,00	100	3,25	0,37
Výlisky z hroznů	5,0	36,65	100	4,2	0,44
Siláž kukuřice	5,0	32,15	100	4,2	0,38
Siláž čiroku	6,2	28,18	100	4,2	0,41
Siláž travní	3,7	39,74	100	4,2	0,35
Hněj	6,4	16,21	100	2,8	0,37
GPS	5,4	21,38	100	2,8	0,41
Pšenice	2,0	89,75	100	4,3	0,42
Žito	2,0	88,78	100	4,3	0,41
Žito napadené námelem	2,0	91,16	100	4,3	0,42

Po nadávkování testovaného materiálu byl obsah fermentoru důkladně promíchán a poté byl fermentor uzavřen. V průběhu testu se jednkrát za den odečítala produkce vzniklého bioplynu a pomocí přístroje Combimass GA-m bylo měřeno jeho složení, zejména s ohledem na množství obsaženého sirovodíku.

Procesní podmínky byly při všech reaktorů testech nastaveny stejně a to na mezofilní teplotní režim 41,9 °C. Míchání reaktorů probíhalo po dobu 60 sekund v intervalu 15 minut. Aby nedošlo k ovlivnění testu v důsledku výkyvu teploty, jsou údaje o teplotě kontinuálně zaznamenávány řídicím počítačem a v průběhu testu jsou kontrolovány. Testy probíhaly po

dobu 26 dní. Tato doba zdržení byla zvolena na základě denní produkce bioplynu, která byla při ukončení již téměř na hranici meze detekce. Provozní bioplynové stanice pracují s delší dobou zdržení, nicméně v laboratorních podmínkách je zajištěn dokonalý kontakt mikroorganismů s materiálem pomocí intenzivního míchání. Navíc se jedná o vsázkové testy, kdy je čerstvý materiál nadávkován pouze na začátku testu. Vyčerpání dostupných organických látek probíhá tedy rychleji.



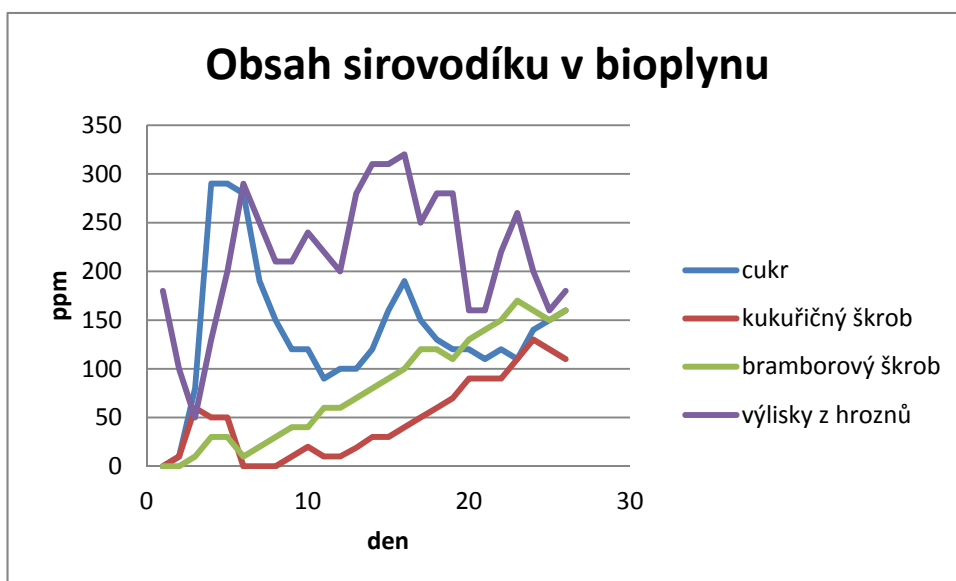
Obr. č. 15 Materiál dávkovaný do fermentoru (Foto: T. Koutný)

4.2 Výsledky testů

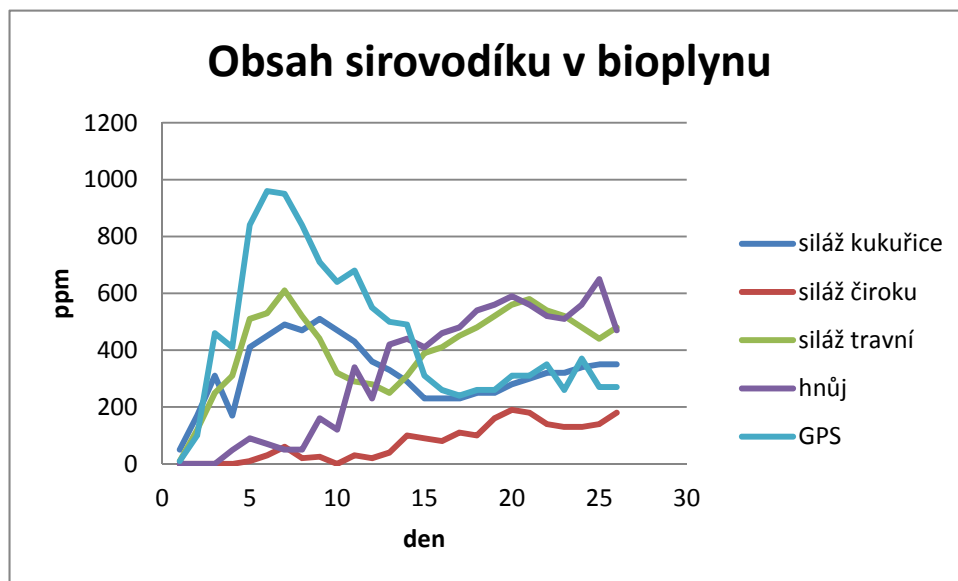
4.2.1 Obsah sirovodíku v bioplynu

Jedná se o přímo měřitelný parametr v produkovaném bioplynu. Měření bylo prováděno pomocí přístroje Combimass GA-m, který je osazen senozерem na elektrochemickém principu stanovení s měřicím rozsahem 0–5000 ppm. Obsah sirovodíku byl měřen v jedno denním intervalu po dobu 26 dní.

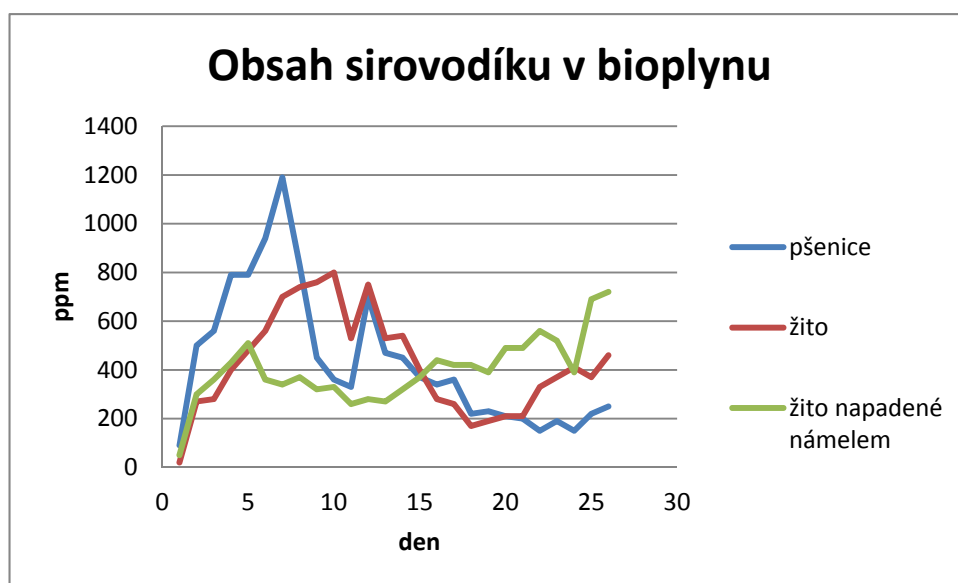
Koncentrace sirovodíku v bioplynu se v průběhu testu pohybovala u většiny materiálů ve velmi nízkých hodnotách. Zároveň díky výrazně vyšší měrné hmotnosti sirovodíku dochází k jeho nehomogennímu rozložení v celém plynovém prostoru. Oba tyto faktory pak vedou ke kolísání naměřených hodnot, které se projeví skokovou změnou koncentrace, jak je patrné z grafu.



Obr. č. 16 Obsah sirovodíku v bioplynu 1



Obr. č. 17 Obsah sirovodíku v bioplynu 2



Obr. č. 18 Obsah sirovodíku v bioplynu 3

Z prezentovaných výsledků je patrné, že u všech testovaných materiálů dochází v prvních dnech k intenzivnímu nárůstu obsahu sirovodíku v bioplynu. Nejvyšší hodnoty byly zjištěny u pšenice, kde bylo dosaženo koncentrace 1200 ppm. Vysoké hodnoty byly dále zjištěny u GPS, travní siláže a žita. Ze zemědělských plodin byla naopak nejmenší koncentrace

u siláže široku. Z jednodruhových materiálů měly velice nízký obsah sirovodíku kukuřičný a bramborový škrob, naopak vyšší hodnoty vykazoval řepný cukr.

Na provozních bioplynových stanicích kde hlavní část vsázky tvoří kukuřičná siláž se pohybuje obsah sirovodíku v rozmezí 150 ppm až 400 ppm. Tento údaj na první pohled příliš nekoreluje s naměřenými hodnotami testované kukuřičné siláže, nicméně je třeba zohlednit také rozdíl mezi vsázkovým a semikontinuálním dávkováním materiálu. Vsázkový systém je vhodný při testování zejména z důvodu určení absolutní produkce sirovodíku z materiálu a také zjištění dynamiky jeho vzniku. V provozních stanicích pak dochází ke kontinuálnímu směšování bioplynu vznikajícího v jednotlivých fázích rozkladu, a výsledná koncentrace je tak ovlivněna především prvotní fází, kdy je koncentrace sirovodíku téměř nulová a zároveň je nejvyšší produkce bioplynu.

4.2.2 Denní měrná produkce sirovodíku

Měrná produkce sirovodíku je parametr, který se stanovuje výpočtem na základě změřených hodnot produkce bioplynu a koncentrace sirovodíku v něm obsaženého. Zároveň se odečítá množství sirovodíku produkovaného z inokulačního substrátu. Výsledná hodnota se pak přepočte na množství přidané sušiny testovaného materiálu.

$$Qm1_{H_2S} = \frac{Qv_1 R1_{bp} \cdot c_1 R1_{H_2S} - Qv_1 K_{bp} \cdot c_1 K_{H_2S}}{m} \cdot \frac{34,076 \cdot 10^6}{22,41}$$

$Qm1_{H_2S}$ Měrné množství sirovodíku vyprodukovaného z testovaného materiálu za první den $[mg \cdot kg^{-1}]$

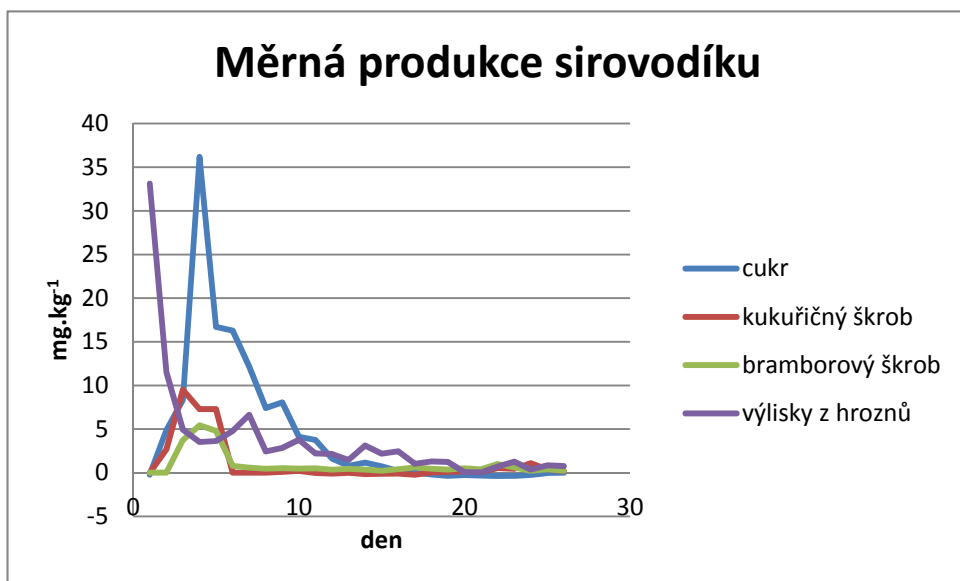
$Qv_1 R1_{bp}$ Produkce bioplynu z reaktoru R1 za první den $[m^3]$

$c_1 R1_{H_2S}$ Koncentrace sirovodíku v bioplynu z reaktoru R1 za první den [ppm]

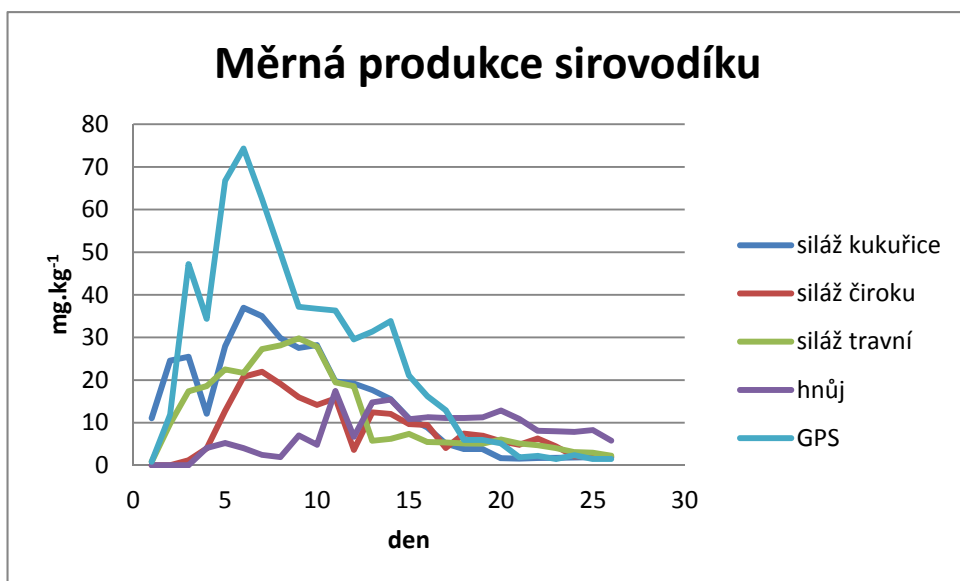
$Qv_1 K_{bp}$ Produkce bioplynu z kontrolního reaktoru za první den $[m^3]$

$c_1 K_{H_2S}$ Koncentrace sirovodíku v bioplynu z kontrolního reaktoru za první den [ppm]

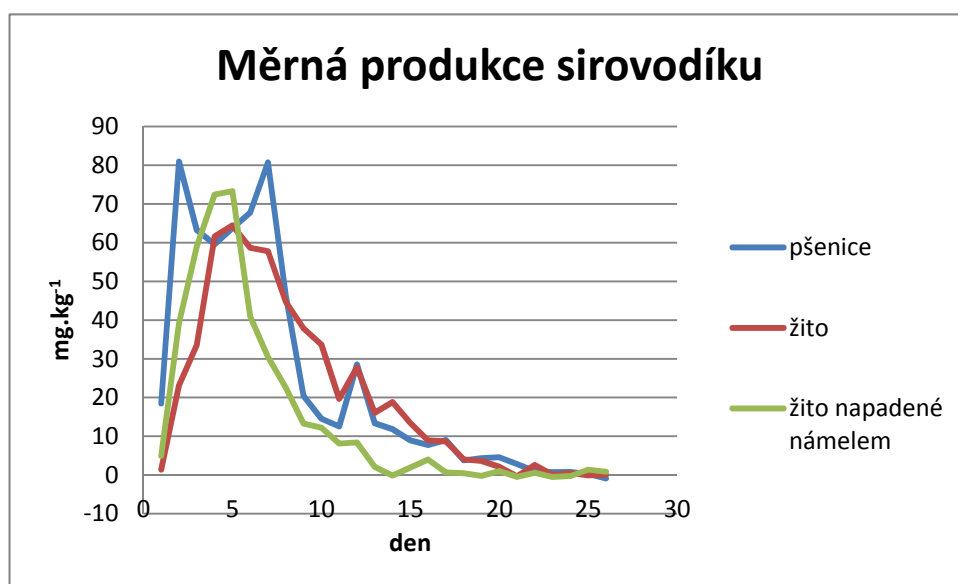
m Množství přidaného materiálu [kg] sušiny



Obr. č. 19 Denní měrná produkce sirovodíku 1



Obr. č. 20 Denní měrná produkce sirovodíku 2



Obr. č. 21 Denní měrná produkce sirovodíku 1

Měrná produkce sirovodíku má u většiny materiálů velmi podobnou dynamiku a to prudký nárůst po zahájení testu s následným postupným poklesem. Výjimku tvoří výlisky z hroznů, kde bylo dosaženo maximální měrné produkce sirovodíku již první den testu a to zejména díky vysokému obsahu sirovodíku na počátku testu. Charakter průběhu tvorby sirovodíku je ovlivněn zejména dvěma faktory a to množstvím vzniklého bioplynu, které má maximum na počátku testu a postupně klesá a obsahem sirovodíku, který má naopak zvyšující se trend.

Na závěr testu byla u některých materiálů naměřena záporná produkce sirovodíku. Jak je patrné z rovnice pro výpočet tohoto parametru, měrná produkce je závislá na rozdílu produkci sirovodíku z testovacího reaktoru vůči kontrolnímu. Na závěr testu byla produkce bioplynu všech reaktorů velice nízká, v některých případech dokonce menší než u kontrolního reaktoru. Tento fakt si vysvětlujeme tím, že přidavkem čerstvého materiálu do bioreaktoru dojde k intenzivnímu namnožení mikroorganismů a důsledkem je intenzivní rozklad organické hmoty, i té, která je součástí inokula. Nízká produkce bioplynu společně s podobnou koncentrací sirovodíku ke konci testu tak vede ke zjištění záporné měrné produkce. Nicméně tento fakt neovlivňuje kvalitu získaných výsledků.

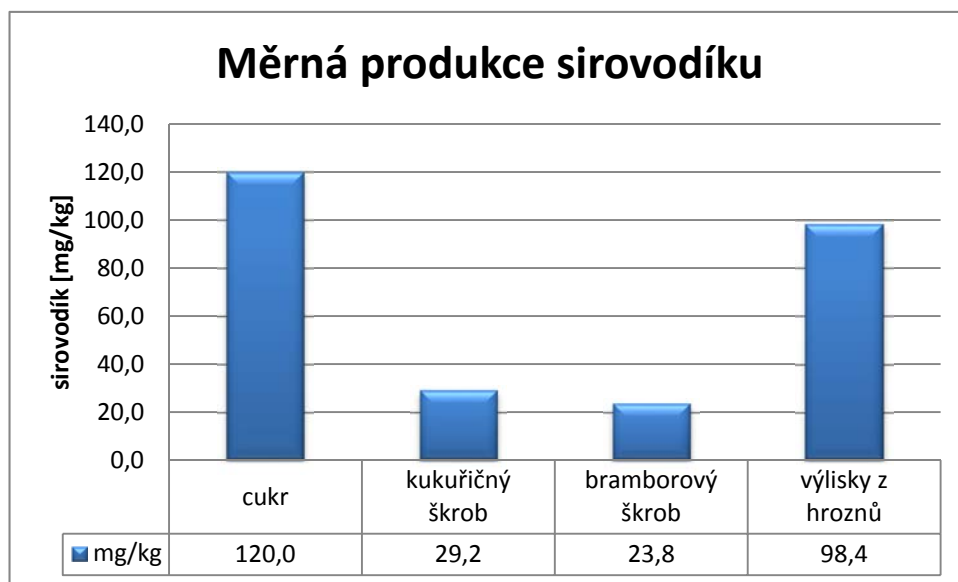
4.2.3 Celková měrná produkce sirovodíku

Celková měrná produkce sirovodíku je údaj, který charakterizuje množství vzniklého sirovodíku z jednoho kilogramu sušiny testovaného materiálu za dobu testu 26 dní. Vzhledem k téměř nulové produkci bioplynu na závěr testu je tedy možné brát tento údaj jako konečnou hodnotu.

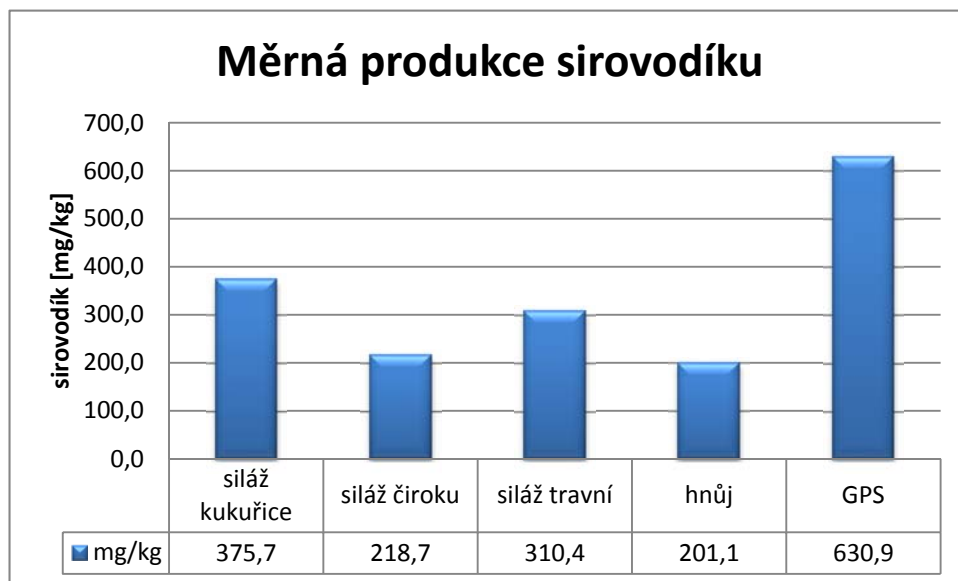
$$Q_m = \sum_{i=1}^{26} Q_{m,i} \cdot n_{H_2S}$$

Q_m Celková měrná produkce sirovodíku [mg/kg]

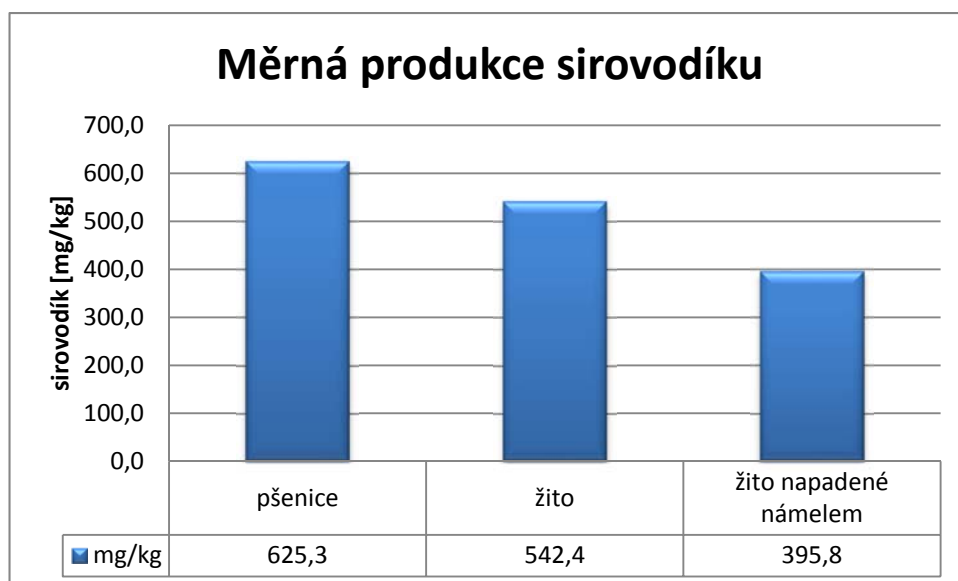
$Q_{m,i} \cdot n_{H_2S}$ Denní měrná produkce sirovodíku [mg/kg]



Obr. č. 22 Celková měrná produkce sirovodíku 1



Obr. č. 23 Celková měrná produkce sirovodíku 2



Obr. č. 24 Celková měrná produkce sirovodíku 3

Množství celkové produkce sirovodíku jednotlivých materiálů se výrazně liší. Nejnižší hodnoty byly naměřeny u jednosložkových materiálů, konkrétně kukuřičného a bramborového škrobu. Tyto malé hodnoty jsou v korelaci s chemickým složením škrobu, který neobsahuje sirné sloučeniny. Měrná produkce sirovodíku je tak dána spíše nehomogenitou analyzovaného bioplynu a s tím související chybou měření. Ovšem vzhledem k velmi podobným výsledkům v obou případech došlo spíše zvýšením produkce bioplynu

v testovacích reaktorech k ovlivnění matrice inokulačního materiálu a uvolnění většího množství sirovodíku oproti kontrole.

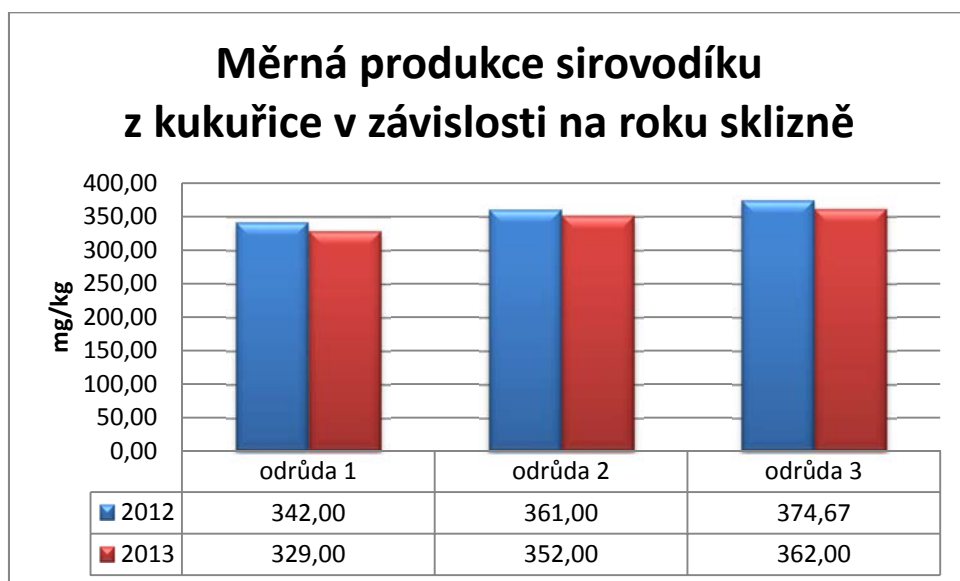
Co se týká zemědělských plodin, tak nejvyšší produkce sirovodíku dosahovala GPS, a to 630 mg/kg. Vysoké hodnoty byly naměřeny také u testovaných obilnin. Žito, které bylo napadeno námelem vyprodukovalo za dobu testu o 27 % méně sirovodíku.

4.2.4 Měrná produkce sirovodíku v závislosti na roku sklizně

Cílem provedeného testování bylo zjistit, zda se objeví výrazná difference v produkci sirovodíku mezi dvěma odlišnými roky sklizně. Pro testování byly vybrány tři odrůdy čiroku a kukuřice, které byly pěstovány v obou letech na stejné půdě a za stejných agrotechnických podmínek. Vhodná doba sklizně byla v obou případech volena v závislosti na sušině materiálu, zároveň však podléhala aktuálním klimatickým podmínkám a s tím související možností sklizně. Kukuřice i čirok byly sklízecí řezačkou sklizeny a nařezány na velikost část 5 mm. Následně byla část zhomogenizovaného materiálu odebrána a vložena do mikrosilážních nádob, kde probíhalo silážování po dobu 1 až 3 měsíce v závislosti na termínu testování.



Obr. č. 25 Mikrosilážní nádoba (Foto: T. Koutný)



Obr. č. 26 Měrná produkce sirovodíku z kukuřičné siláže



Obr. č. 27 Měrná produkce sirovodíku ze siláže čiroku

Při srovnání měrné produkce sirovodíku mezi oběma ročníky nebyla zjištěna u jednotlivých odrůd kukuřice ani čiroku difference větší než 10 %. Zároveň je patrný trend, že i u rozdílných odrůd těchto plodin je množství produkované sirovodíku velmi podobné.

5 Literatura

BISCHOFBERGER, W., DICHTL, N., ROSENWINKEL, K.H., SEYFRIED, C. F., BÖHNKE, B., 2005: *Anaerobtechnik*, 2nd Edition, Springer-Verlag, Heidelberg, ISBN 3-540-06850-3

DAVIS, Joseph R. *Corrosion: understanding the basics*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2000, x, 563 s. ISBN 0-87170-641-5.

DHAR, B., R., YOUSSEF, E., NAKHLA, G., RAY, M., B.: (2011) *Pretreatment of municipal waste activated sludge for volatile sulfur compounds control in anaerobic digestion.*, Bioresource Technology 102, strana 3776-3782.

KRAUS, V. (2000): *Povrchy a jejich úpravy*. 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 216 s. ISBN 80-708-2668-1.

LEDEREROVÁ, J. (2009): *Biokorozivní vlivy na stavební díla*. 1.vyd., 273 s., ISBN 978-80-86821-50-4

MARDER, A.R. (2000). *The metallurgy of zinc-coated steel*. Progress in Materials Science. 45, 191-271

NEUMANN U., CHRISTENSEN T. H.: *Effects of Landfill Gas on Vegetation* (in Christensen/Cossu/Stegmann: Landfilling of Waste: Biogas E and FN SPON 155-162, London–1996)

RYCKEBOSCH, E., DROUILLON, M., VERVAEREN, H. 2011: *Techniques for transformation of biogas to ethane*, Review Article, *ass and Bioenergy*, Issue 5, 35: 1633-1645s.

STRAKA, F. et al. (2006): *Bioplyn*.–2. rozšířené vydání, Gas, s.r.o., 706 str. Praha

PROCHÁZKOVÁ A., CIAHOTNÝ K. (2008): *Čištění bioplynu pro energetické využití*, konference Energetika a biomasa, Praha.

ŠČERBEJOVÁ, M., (1993): *Strojírenská technologie*. 1.vyd. Brno: Vysoká škola zemědělská, 132 s. ISBN 80-7157-083-4.

ŠKOLLOVÁ, Z. (1974): *Problematika koroze podzemních a nadzemních zařízení podzemních zásobníků plynu*.– MS, Úst. geol. inž. Brno.

TABAN G. et al.. (2010). *Ultracold electron source for single-shot diffraction studies*. Europhys.Lett.,91,46004

VESELÁ, K., CIAHOTNÝ, K., PROCHÁZKOVÁ, A., VRBOVÁ, V. (2010), *Paliva* 2, strana 21-25.

WEILAND, P., 2010: *Biogas production: current state and perspectives*, Appl Microbiol Biotechnol 85:849–860 s.

WHITE, J. A., KIRK, W. D., GRAYDON, W. J. 2011: *Analysis of small-scale biogas utilization systems on Ontario cattle farms*, 36: 1019-1025 s.