

Biologická eliminace sulfidů z bioplynu

Jiří Mikeš¹, Martina Siglová¹, Jana Zábranská², Dana Pokorná², Miroslav Minařík¹

¹EPS, s.r.o. V Pastouškách 205, 68604 Kunovice; eps@epsro.cz

²VŠCHT, FTOP Katedra technologie vody a prostředí, Technická 5, 16628 Praha 6

V roce 2011 vstupuje do třetí etapy projekt společnosti EPS a Katedry technologie vody a prostředí při VŠCHT, který si vytkl za cíl zacelit na českém trhu mezeru, již představuje absence biologického systému pro eliminaci redukované formy síry (sulfidy, sulfan) z bioplynu, kde je původcem deteriorací vlivů na vybavení bioplynové stanice a kogeneračních systémů. Průběh projektu a představení finálního výstupu by měla být hlavní těžiště prezentace, která představuje příslib existence a dostupnosti obdobných systémů v českém prostředí. Zároveň příspěvek nastíní nové teze řešení v podobě koexistence deamonifikačního a desulfurizačního procesu.

Projekt si vytknul za cíl doplnit nabídku pomocných zařízení při výrobě bioplynu o takový biotechnologický systém, jehož prostřednictvím bude možné snižovat obsah sulfanu (sulfidů) na koncentraci, která nevykazuje negativní efekty vůči technickému vybavení (zejména kogeneračních systémů). Vedle technické dokumentace a konstrukčních výkresů rozšiřují výzkumně-vývojové aktivity poznatky o roli *sirných chemolitotrofních bakterií* v biotechnologické aplikaci, zejména o způsobech, jak optimalizovat podmínky pro zajištění jejich maximálního výkonu s ohledem na kapacity jejich enzymových a fyziologických nástrojů.

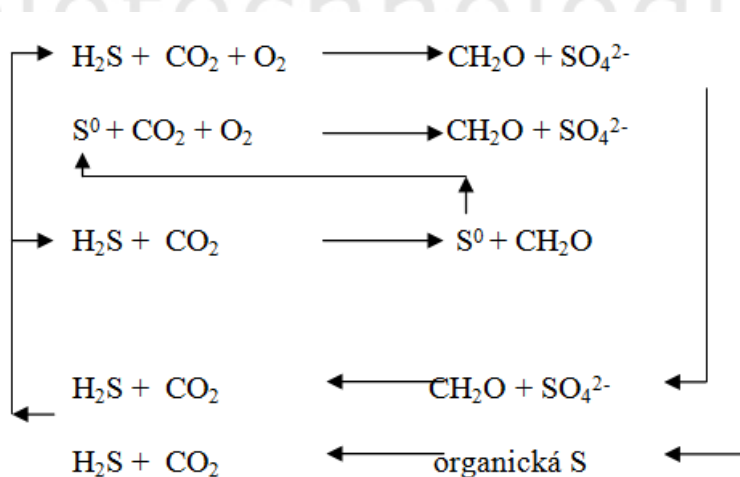
Teoretický rámec

Sloučeniny síry jsou v bioplynu minoritní složkou, pokud vstupní substrát neobsahuje vysoké množství tzv. prekurzorů, které v důsledku konkrétní činnosti mikroorganismů dotují bioplyn sulfanem. Jedná se především o bílkoviny s vysokým podílem aminokyselin s obsahem sirných funkčních skupin. Sulfan (společně s amoniakem a řadou dalších látek) vzniká v průběhu *acidogeneze*. Dalším zdrojem sulfanu v systému anaerobní digesce je přítomnost sulfát redukujících bakterií (SRB), které využívají jako svůj terminální akceptor elektronů síran a redukují ho do podoby sirných sloučenin s oxidačním stavem -2. Predikce vznikajícího sulfanu v bioplynu se provádí na základě chemické analýzy vstupních substrátů, zejména s přihlédnutím k zastoupení sirných aminokyselin.

Odsiřování bioplynu na abiotické bázi je známé již dlouho a využívá znalostní aparát jiných technologických procesů, ve kterých je zapotřebí eliminovat sulfan v rámci čištění plynné matrice. Jedná se zejména o propírání proudu plynů, adsorpci na aktivní uhlí, chemickou a termální oxidaci. Nákladnost těchto procesů spočívá zejména ve vysokých cenách a spotřebách chemických reagentů a dále nutnosti využívat, v průběhu těchto procesů, drahé energie. Jiným řešením je v rámci anaerobní digesce distribuce stopového množství vzduchu do prostředí anaerobního reaktoru. Účelem je iniciovat metabolickou aktivitu bakterií oxidujících redukovanou síru (sulfan, sulfidy) a tím ji eliminovat ze systému.

Přirozeně jsou tyto mikroorganismy lokalizovány v malých ložiscích, která vznikla stopovou kontaminací anaerobního prostředí vzduchem a vyskytují se na stropě a povrchu reaktoru v podobě imobilizovaného biologického systému.

K rozvoji biologických metod využívaných mimo hlavní reaktor přispěl náhodný objev mikrobiální oxidace redukováných forem síry na bioplynové stanici v Africe (Henning, 1985). Metabolismus siřných bakterií je založen na využití sulfanu jako zdroje energie, při čemž se do prostředí dostává síra, popř. sírany. K nejznámějším zástupcům těchto mikroorganismů patří bezbarvé siřné bakterie, které se nejčastěji řadí do skupiny *Thiobacillus*.



Obr. 1 Schematický přehled procesů spojených s biologickou konverzí siřných sloučenin.

Většina zástupců skupiny *Thiobacillus* jsou striktní aerobové a v přírodě se vyskytují tam, kde lze zaručit koexistenci sulfanu a kyslíku, např. na pomezí sedimentů bez přístupu kyslíku a přirozeně okysličovaných vod. Avšak *Thiobacillus denitrificans* je schopen využívat jako akceptor elektronů dusičnany a fungovat tak i za anaerobních podmínek (lithotrofní denitrifikace). Mnoho bakterií rodu *Thiobacillus* žije za acidofilních podmínek, ale jsou mezi nimi i neutrofilní bakterie. Na obrázku 1 je znázorněn přehled konverzí siřných sloučenin v přírodě. Pro konstrukci biotechnologie pro eliminaci sulfanu a sulfidů se za klíčový proces považuje děj, jenž je popsán následující rovnicí a podle kterého za aerobních podmínek probíhá rozklad H_2S v chemotrofním režimu (tzn., že zdrojem energie je chemická vazba, resp. její štěpení):



Typ vznikajícího produktu není determinován fylogeneticky, ale je ovlivněn mírou dostupnosti akceptoru elektronů, jímž je vzdušný kyslík. Dochází-li k limitaci dodávky kyslíku, koncovým produktem biochemické transformace redukováných podob siřných sloučenin se stává síra elementární.

Řešení projektu

V první etapě došlo ke vzniku komplexního a revidovaného informačního souboru, na jehož základě se výzkum a vývoj biologického odsiřovacího zařízení může opírat o podrobný znalostní aparát a zároveň byly blíže specifikovány překážky, které představují limitující části řešení projektu. Jejich identifikace usnadnila transfer dalších poznatků a jejich následné zužitkování mířící k prototypu zařízení. Dále byla věnována pozornost izolaci bakteriální populace sirmých bakterií z různých provozních technologických kultur, např. aktivovaný kal ČOV Uherské Hradiště nebo anaerobní kal bioplynové stanice EPS - Nový Dvůr a bioplynové stanice Třeboň. Zisk vhodné inokulační kultury pro odsiřovací zařízení je nezbytnou podmínkou pro zajištění bezproblémového chodu konstruovaného prototypu.

Pokusy se suspenzními kulturami zahrnovaly v první řadě stanovení základních růstových parametrů. Suspenzní kultury byly množeny buď v třepaných Erlenmeyerových baňkách či v aerovaných kádinkách s míchadlem, na něž byly napojeny promývačky k zachycení stripovaného sulfanu. Dalším experimentálním uspořádáním byla mikrokultivace v optickém zařízení *Bioscreen C*, které je schopno zaznamenávat v čase až 200 růstových křivek mikroorganismů. Ve všech případech byly kultury kultivovány v přítomnosti sulfidové kapaliny.

V těchto typech systémů se podařilo zjistit následující parametry:

- optimální kultivační pH a změnu pH během reakce odstraňování sulfanu
- teplotu (pokojová vs. zvýšená a snížená)
- kultivační a nutriční požadavky (např. složení sulfidové kapaliny apod.)
- optimální aerace
- rychlost odstraňování sulfidů

Experiment s biofilmovou eventuálně suspenzní kulturou v bioreaktoru s protiproudem byl prováděn v patrovém bioreaktoru se zásobní nádrží suspenze a aerací, vybaveném měřením průtoku vzduchu, teploměrem, kyslíkovou a pH sondou. Opět byl kontrolován únik sulfidů díky připojené promývačce se srážecím octanovým roztokem. V tomto případě došlo nejen k popisu růstových a metabolických požadavků kultury, ale také k ověření technické funkce reaktoru a sledování schopnosti mikrobiální suspenze tvořit biofilmovou strukturu.

Optimalizace složení vypíracího média bylo provedeno v podzimních měsících na VŠCHT Praha. Pro tyto účely byla použita vysoká absorpční kolona, vyplněná husími krky s čerpáním vypírací kapaliny na vrchol kolony. Přívod bioplynu byl řešen do spodní části kolony a jeho průtok byl monitorován. Ke koloně byla připojena promývačka k zachytu sulfidů.

Cílem tohoto experimentu bylo stanovit:

- kinetiku absorpce
- změnu pH a KNK během absorpce
- rychlost reakce v závislosti na alkalitě vypíracího média (rozsah určit podle nároků sirmých bakterií a na teplotě (laboratorní nebo nižší))
- rozpouštění CO₂, vliv na alkalitu (uhličitany v médiu)
- křivku nárůstu koncentrace sulfidů během vypírání, limity kolony
- ověřit bilanci

Kromě uvedených výsledků byla věnována pozornost též konstrukci plánovaného zařízení. Předpokládaný návrh zařízení nabízí konkurenční výhodu svých produktů v modulovém charakteru instalace, která umožňuje operativně reagovat nejen na kapacitní

poměry dané provozním systémem konkrétní bioplynové stanice, ale i na další potřeby budoucího provozovatele.

Metoda je založena na eliminaci sulfanu z plynu jeho vymýváním alkalickým roztokem. Takto získaný roztok směřuje do bioreaktoru, ve kterém dochází prostřednictvím alkalofilních bakteriálních kmenů s chemolitotrofním metabolismem k oxidaci sulfanu na elementární síru, která je jednoduše separována a může být využita např. jako hnojivo. Takto získaná S má hydrofilní charakter, což chrání zařízení před jeho znečištěním a zablokováním. Vzhledem k preferované strategii života sulfan oxidujících bakterií (SOB) se jeví jako jejich optimální kultivační režim uspořádání průtočného reaktoru s upoutanou populací na vhodném nosiči. Biofilmový reaktor poskytuje vhodný prostor pro imobilizaci populace SOB a zejména vhodnou možnost intenzifikovat metabolickou činnost biomasy činitele oxidačního procesu. Správným nastavením podmínek (teploty, pH, poskytnutím povrchu k imobilizaci, zajištěním odvodu metabolického produktu) lze docílit dobrého osídlení odsiřovací kolony příslušnou mikroflórou se schopností odstraňovat sulfan.

Závěr

Biologická desulfurizace bioplynu představuje progresivní biotechnologický nástroj, díky kterému je možné na bázi nižších nákladů dosahovat kvalitnějšího bioplynu a minimalizovat materiálové poškození kogeneračního systému.

Literatura

Henning, K.D. (1985): Schwefelwasserstoffentfernung aus Biogas mit einem Aktivkohleverfahren. Das Gas- und Wasserfach, Bd. 126, Heft 1, S. 19 -24

Poděkování

Autoři si dovoluují poděkovat poskytovateli dotačních prostředků pro řešení tohoto projektu FR-TI1/327, jímž je Ministerstvo průmyslu a obchodu v rámci jeho resortního programu TIP.

