

**SLOVENSKÁ POĽNOHOSPODÁRSKA UNIVERZITA
V NITRE**

TECHNICKÁ FAKULTA

1130581

BIOLOGICKÉ METÓDY ODSÍROVANIA BIOPLYNU

2011

Boris Šemnicer

**SLOVENSKÁ POĽNOHOSPODÁRSKA UNIVERZITA
V NITRE
TECHNICKÁ FAKULTA**

BIOLOGICKÉ METÓDY ODSÍROVANIA BIOPLYNU

Bakalárska práca

Študijný program:	Technika pre obnoviteľné zdroje energie
Študijný odbor:	2329700 Výrobná technika
Školiace pracovisko:	Katedra konštruovania strojov
Školiteľ:	Prof. Ing. Ján Gaduš, PhD.
Konzultant: (nepovinný)	-

2011

Boris Šemnicer

SLOVENSKÁ POĽNOHOSPODÁRSKA UNIVERZITA V NITRE

Technická fakulta
Katedra konštruovania strojov

Akademický rok: 2009-2010

ZADÁVACÍ PROTOKOL BAKALÁRSKEJ PRÁCE

Študent: **Boris ŠEMNICER**

Študijný odbor: 5.2.50 Výrobná technika
Študijný program: Technika pre obnoviteľné zdroje energie

V zmysle 3. časti, čl. 21 Študijného poriadku SPU v Nitre z roku 2008 Vám zadávam tému bakalárskej práce:

BIOLOGICKÉ METÓDY ODSÍROVANIA BIOPLYNU

Cieľ práce:

Spracovať prehľad o súčasnom stave v oblasti využívania obnoviteľných zdrojov energie so zreteľom hlavne na bioplyn a jeho úpravy pred následným energetickým zhodnotením. Venovať pozornosť možným spôsobom odsírovania, zvlášť metódam biologickým. Na základe analýzy literárnych zdrojov spracovať porovnanie nákladovosti prevádzky jednotlivých systémov.

Rámcová metodika práce:

Práca v úvodnej časti bude venovaná štúdiu problematiky, vrátane historického prehľadu o využívaní obnoviteľných zdrojov energie a najmä bioplynu. Ďalšia časť bude venovaná súčasným trendom v konštrukcii zariadení na úpravu bioplynu. V záverečnej časti budú popísané a zhodnotené alternatívne spôsoby odstraňovania sírovodíka so zreteľom najmä na biologické metódy. Pozornosť bude venovaná aj vplyvu zloženia vstupného substrátu na zloženie produkovaného bioplynu. Pri zariadeniach na odstraňovanie sírovodíka bude spracovaný prehľad nákladovosti jednotlivých metód na základe publikovaných informácií. Budú zhodnotené kladné a záporné charakteristiky jednotlivých systémov.

Rozsah grafických prác: 2 - 5 formátov A4

Rozsah textovej časti: 30 – 35 strán

Literatúra:

1. Braun, R.: Biogas - Methangärung organischer Abfallstoffe, Springer-Verlag, Wien 1982
2. Jonáš, J., Petříková, V.: Využití exkrementů hospodářských zvířat, Polygrafia, Praha 1988
3. Janíček, F. a kol.: Obnovitelné zdroje energie 1, Renesans, s.r.o. Bratislava 2007
4. Pastorek, Z., Wolff, J.: Výroba a využití bioplynu v zemědělství, Ústav zemědělských a potravinářských informací, Praha 1993
5. Straka, F. a kol.: Bioplyn, GAS s.r.o, Říčany 2003

Vedúci bakalárskej práce: **prof. Ing. Ján GADUŠ, PhD.**

Konzultant bakalárskej práce: RNDr. Monika Božíková, PhD.

Dátum zadania bakalárskej práce: december 2009

Harmonogram postupu prác:

- | | | | |
|---|----|-----|-----|
| 1. Štúdium literatúry, spracovanie literárneho prehľadu
2010 | do | 30. | 06. |
| 2. Spracovanie metodiky
2010 | do | 30. | 09. |
| 3. Návrh alternatív riešenia a ich vyhodnotenie
2010 | do | 31. | 12. |
| 4. Spracovanie vlastnej práce
2011 | do | 31. | 03. |

Dátum odovzdania bakalárskej práce: **apríl 2011**

Juraj RUSNÁK, prof., Ing., PhD.
CSc.

vedúci katedry

Vladimír KROČKO, prof., Ing.,

dekan

Čestné vyhlásenie

Podpísaný Boris Šemnicer vyhlasujem, že som záverečnú prácu na tému „Biologické metódy odsírovania bioplynu“ vypracoval sám s použitím uvedenej literatúry.

Som si vedomý zákonných dôsledkov v prípade, ak uvedené údaje nie sú pravdivé.

V Nitre 30. septembra 2010

.....
podpis

Pod'akovanie

Ďakujem vedúcemu bakalárskej práce prof. Ing. Jánovi Gadušovi, PhD, za cenné rady a pripomienky, ktoré mi pomohli a celej svojej rodine za morálnu podporu.

Abstrakt

Výskum bioplynu je technologicky na vysokej úrovni a pomerne komplexný. Z praktického hľadiska delíme výskum do dvoch oblastí výskumu, a to v laboratórnych podmienkach, resp. výskum v prevádzkových podmienkach. Laboratórny výskum sa využíva na vývoj nových technológií a prototypov zariadení, ktoré sú testované a skúmané v prevádzkových podmienkach a zariadenia sú následne optimalizované k prevádzke.

S prihliadnutím na to, že výskum výroby bioplynu zabezpečil efektívne technológie jeho výroby, súčasný výskum bioplynových technológií sa zaoberá spracovaním surového bioplynu, jeho zhodnocovaním ako energetickej suroviny a následne jeho využívaním.

Kľúčové slová: bioplyn, čistenie bioplynu, metán, sulfán

Abstract

Research on biogas technology is high and relatively comprehensive. In practical terms, research is divided into two areas of research in laboratory conditions, resp. research in operating conditions. Lab research is used to develop new Technologies and equipment prototypes that are tested and examined in the operating conditions and equipment are subsequently optimized to operate.

In light of that research to ensure the efficient production of biogas technology of its production, the current research of biogas technology deals with processing of raw biogas, the energy recovery as raw materials and consequently its use.

Key words: biogas, biogas cleaning, methane, hydrogen sulfide

Obsah

Zoznam použitých skratiek	10
Úvod	11
1 Prehľad danej problematiky a možné riešenie	12
1.1 Využívanie OZE na území Slovenskej republiky	13
1.2 Rozdelenie OZE	15
1.2.1 Veterná energia	15
1.2.2 Slničná energia	16
1.2.3 Vodná energia	16
1.2.4 Geotermálna energia	17
1.2.5 Energia z biomasy.....	17
2 Cieľ práce	19
3 Metodika práce	19
4 Bioplyn	20
4.1 Vznik bioplynu	20
4.2 Podmienky pre prežitie metánových baktérií	22
4.3 Vlastnosti materiálov	25
4.4 Kofermentácia	26
4.5 Spôsoby úpravy bioplynu	27
4.5.1 Komprimácia bioplynu	27
4.5.2 Čistenie bioplynu	28
4.5.3 Požiadavky na čistotu bioplynu	29
4.5.4 Metódy odsírenia bioplynu	31
4.5.4.1 Pranie plynu	31
4.5.4.2 Kondenzácia	32
4.5.4.3 Adsorbcia	33
4.5.4.4 Metóda čistenia bioplynu membránou	34
4.5.4.5 Biologické metódy odsírovania bioplynu	35
4.6 Biologické odsírenie	35
4.6.1 Odsírenie vzduchom	38
4.7 Využitie bioplynu.....	39
5 Záver	42
6 Zdroje	43

Zoznam použitých skratiek

OZE	- obnoviteľné zdroje energie
BP	- bioplyn
BMO	- biologické metódy odsírovania
SR	- Slovenská Republika
EU	- Európska Únia
Kg	- kilogram
tzv.	- takzvané
TJ	- terra joule
GJ	- giga joule
MJ	- mega joule
Wh	- watt hodina
kWh	- kilowatt hodina
GWh	- gigawatt hodina
MW	- megawatt
napr.	- napríklad
ŽP	- životné prostredie
CO ₂	- oxid uhličitý
t	- tona
m ²	- meter štvorcový
m ³	- meter kubický
MVE	- malá vodná elektrárň
SE	- Slovenské elektrárne
°C	- stupeň Celzia
CO	- oxid uhoľnatý
CO ₂	- oxid uhličitý
H ₂ O	- voda
H ₂ S	- sulfán
CH ₄	- metán

Úvod

Ako bioplyn je možné označiť všetky druhy plynov, ktoré vznikajú mikrobiálnym rozkladom anaeróbnym procesom. V súčasnosti je bioplyn, ako skládkový bioplyn, získavaný ťažobnými vrtmi z veľkých skládok komunálneho a priemyselného odpadu. Väčšina prevádzkovaných zariadení spracováva živočíšne odpady z poľnohospodárskej výroby, zatiaľ čo spracovanie rastlinných odpadov sa viac zameriava na získanie proteínu a alkoholu. Hnilobné procesy prebiehajú na mnohých miestach: v usadeninách morí, riek a jazier, v močiaroch a rašeliniskách, ako aj na hnojiskách a v bahnitých plochách ryžových polí. Vo vode tvorbu metánu pozorujeme vo forme stúpajúcich plynových bublín. Podľa výskytu hovoríme o plyne bahennom, kalovom, skládkovom, alebo v poľnohospodárstve priamo o bioplyne. Vznikajúci metán uniká do ovzdušia, kde je nebezpečnou škodlivinou, ktorá sa podieľa z 20% na skleníkovom efekte. Okrem toho metán pri oxidácii prispieva k zväčšovaniu ozónovej diery v stratosfére.

Riadenie a intenzifikovaný proces vyhívania je v posledných desaťročiach využívaný k stabilizácii kalov na čističkách odpadových vôd a pri spracovaní organických materiálov v bioplynových staniciach. Plyn, ktorý vzniká je využívaný k výrobe tepla a elektrickej energii. Bioplyn je obnoviteľný zdroj energie a na rozdiel od fosílnych palív je jeho spaľovanie neutrálne z hľadiska produkcie oxidu uhličitého, pretože vznikajúci plyn je súčasťou kolobehu uhlíka v prírode a je opäť spotrebovaný rastlinami. Jeho koncentrácia v atmosfére sa preto nezvyšuje, zatiaľ čo oxid uhličitý pochádzajúci z fosílnych palív tomu prispieva.

Veľká vlna záujmu o bioplyn sa zdvihla po ropnej kríze v rokoch 1972 – 1973. V roku 1974 bola pod tlakom celosvetového úsilia o hľadanie obnoviteľných zdrojov energie začala odborná diskusia, pri ktorej boli zohľadňované hlavne ekologické aspekty. Nasledujúcich rokoch sa vývoju bioplynovej technológie začali venovať hlavne poľnohospodári, vynálezcovia, firmy a rôzne výskumné pracoviská.

1 Prehľad danej problematiky a možné riešenie

Na našej planéte nie sú iné zásoby energie, ako tie, ktoré vznikli pôsobením prírodných procesov dávno pred érou ľudstva. Tieto obrovské zásoby energie sú uložené v podobe fosílnych materiálov, štiepných rádioaktívnych látok a vodíku viazaného vo vode. Treba si uvedomiť, že tieto zásoby nie sú bezodné a preto treba pátrať po ďalších možných zdrojoch energie, ako sú napríklad vietor, poloha a pohyb vody, slnečné žiarenie, biomasa a pod. Ľudstvo túto energiu využíva už storočia a pri súčasnom stave techniky môžu byť zaujímavým prínosom k energetickému hospodárstvu hlavne v menších regiónoch. Celý svet sa snaží zefektívniť výrobu pri znižovaní spotreby energie. Veľký význam intenzívnejšieho využívania OZE si uvedomujú i krajiny EÚ, ktoré svoj strategický a akčný plán formulovali v tzv. Bielej knihe - dosiahnuť do roku 2010 podiel OZE na celkovej spotrebe energie v EÚ vo výške 12 %. V snahe riešiť problémy klimatických zmien si stanovila EÚ aj cieľ do roku 2010 znížiť plynné emisie o 15% oproti roku 1990.

Hlavné ciele ktoré si určila Európska únia a Slovensko:

- redukcia skleníkových plynov o 20% do roku 2020 oproti roku 1990
- úspora energie o 20% oproti plánu v roku 2020
- 20% podiel výroby energie z OZE na celosvetovej spotrebe v roku 2020
- 10% podiel biopalív na celosvetovej spotrebe nafty a benzínu do roku 2020.

Krajiny ako Čína či India pociťujú akútny nedostatok energií. Rýchlo rozvíjajúce sa ekonomiky sveta začínajú klásť dôraz na úsporu a tým znižujú svoj dopyt po energii. Spojené štáty a krajiny Severnej Ameriky majú vysokú životnú úroveň, preto je ich spotreba energie vysoká. Dôvodom je nezáujem spoločnosti o racionálne využitie energie, ktoré by znamenalo zníženie ich životného štandardu. Každý rozvinutý štát i medzinárodné organizácie sa zaoberajú dlhodobými prognózami zásob a spotreby energie, energetickou bezpečnosťou a vybudovaním spoľahlivej energetickej infraštruktúry.

Očakávané množstvo energie z obnoviteľných zdrojov

Očakávané množstvo energie z obnoviteľných zdrojov zodpovedajúce cieľu 14% na rok 2020 bolo vypočítané z očakávanej celkovej upravenej spotreby energie. Tieto údaje sú uvedené v tabuľke č. 1.1

Podiel energie z OZE na hrubej konečnej spotrebe energie v roku 2005	6,7%	
Cieľová hodnota energie z OZE na hrubej konečnej spotrebe energie v roku 2020	14%	
Očakávaná celková upravená spotreba energie v roku 2020	500PJ	11,94 Mtoe
Očakávané množstvo energie z OZE zodpovedajúce cieľu na rok 2020	70PJ	1,67 Mtoe

Tab. 1.1

Stanovené ciele a množstvo energie z OZE vo vzťahu k upravenej spotrebe energie v roku 2020 (Dokument s prognózou odhadovaného množstva energie s OZE)

1.1 Využívanie OZE na území Slovenskej republiky

Európska únia sa zaoberá otázkou podpory a dotácií obnoviteľných zdrojov energie a Slovenská republika, ako člen EÚ sa musí touto otázkou zaoberať takisto. Slovensko prijalo národný akčný plán na rozvoj OZE, kde sú určené ciele pre podiel obnoviteľných zdrojov energie na energetickej výrobe. Slovensko si na rok 2020 stanovilo podiel energie, vyrobenej z OZE na 14%. V nasledujúcich tabuľkách (Tab. 3.1 a 3.2) je porovnanie výroby elektrickej energie za rok 2010 a cieľ výroby energie z OZE na rok 2015.

Zdroj/rok	2005 [GWh]	2010 [GWh]	Nárast výroby [GWh]	Nárast 2010/2005 [%]
Malé vodné elektrárne	250	450	100	40
Biomasa	4	480	476	11900
Veterné elektrárne	7	200	193	2757
Bioplyn	6	180	174	2900
Geotermálna energia	0	30	30	-
Spolu	267	1240	973	364

Tab. 1.2

Výroba elektriny v roku 2010 (MH SR, Stratégia vyššieho využitia obnoviteľných zdrojov energie v SR, 2007)

Zdroj/rok	2010 [GWh]	2015 [GWh]	Nárast výroby [GWh]
Malé vodné elektrárne	350	450	100
Biomasa	480	650	170
Veterné elektrárne	200	750	550
Bioplyn	180	370	190
Geotermálna energia	30	70	40
Fotovoltaické články	0	10	10
Spolu	1240	2300	1060

Tab. 1.3

Cieľ výroby elektriny v roku 2015 (MH SR, Stratégia vyššieho využitia obnoviteľných zdrojov energie v SR, 2007)

Európska komisia odsúhlasila Národný rozvojový plán, ktorý zahŕňa operačné programy prijaté aj u nás pod názvami Spoločný operačný program Priemyselná infraštruktúra a Operačný program Životné prostredie, do ktorých patrí aj energetika. V rámci programov sa zvýšená pozornosť venuje podpore projektov na využívanie OZE – najmä biomasy, geotermálnej energie, malých vodných elektrární a energie slnečného žiarenia. Vývoj využitia OZE v Európskej únii zobrazuje *tab. 1.4*.

Por. číslo	Názov	Porovnávané roky					
		1990		1995		2010	
		PJ	%	PJ	%	PJ	%
1.	Slnečná energia	9	0,4	11	0,4	179	3,1
2.	Veterná energia	3	0,1	14	0,5	288	5,0
3.	Geotermálna energia	19	0,9	30	1,1	67	1,2
4.	Vodná energia	905	44,5	1105	39,0	1278	22,1
5.	Biomasa	1100	54,1	1673	59	3968	68,6
6.	Spolu	2036	100	2833	100	5780	100

Tab. 1.4

Vývoj využitia OZE v Európskej únii

Zdroj: www.ec.europa.eu

1.2 Rozdelenie obnoviteľných zdrojov energie

1.2.1 Veterná energia

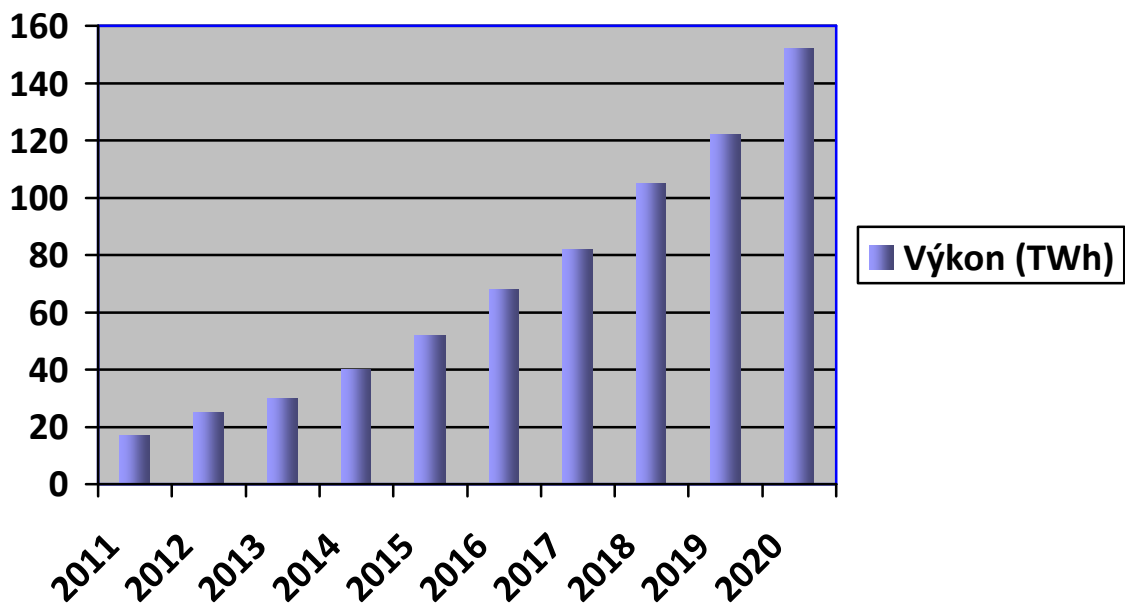
Spoločnosť na Slovensku je rozdelená na dva tábory. Časť technikov a manažérov pracujúcich vo „veľkej energetike“, prínosy veternej energetiky a sčasti aj malej vodnej energetiky bagatelizujú s upozornením na to, že celkové prínosy týchto malých elektrární sú príliš nízke a z hľadiska spotreby energie zcela zanedbateľné.

Výhody:

- minimálna údržba
- málo zabraného priestoru
- ekologicky veľmi čistý zdroj

Nevýhody:

- samotná stavba si vyžaduje podstatne väčší priestor a spolu s prístupovou komunikáciou zasahuje do prírody
- hlučnosť



Obr. 1.1

Výkon pobrežných veterných parkov

(Fichaux, Wilkes, Brusel 2009)

1.2.2 Slnčná energia

Skutočným zdrojom väčšiny obnoviteľných zdrojov energií je slnečné žiarenie, ktoré je využívané buď okamžite v primárnej podobe, alebo neskôr – vyžiarené skôr a určitým spôsobom po jeho premene uložený ako iný druh energie. Na 1 m² na území Slovenska dopadne 3278 – 3752 /Wh/m²/ deň slnečného žiarenia. Najväčšia intenzita slnečného žiarenia na Slovenska je počas leta a to najmä v júli a najmenej počas mesiaca december. Slnečné žiarenie na Slovensku dopadá najviac na územie juhozápadného Slovenska.

Výhody:

- najčistejší zdroj energie
- žiadna hlučnosť
- výstavba prakticky kdekoľvek

Nevýhody:

- vysoké vstupné náklady
- veľké ovplyvnenie geografickou polohou a ročným obdobím

1.2.3 Vodná energia

Využívanie vodnej energie na mechanický pohon hlavne mlynov a zavlažovacích systémov siaha ďaleko do minulosti. Vodná energia na Slovensku najrozšírenejší OZE a využíva sa prostredníctvom prevažne malých vodných elektrární. Hydroenergetický potenciál je v súčasnosti využitý asi na 52,6 % čo predstavuje ročnú výrobu 3,87 mld. kWh. Do konca roka 1995 bolo na Slovensku pripojených na sieť 119 MVE s celkovým výkonom 36,8 MW. V týchto zdrojoch sa ročne vyrobí asi 136,7 mil. kWh elektrickej energie, čo predstavuje asi 11,21% odhadovaného technicky využiteľného potenciálu. Podľa Energetickej koncepcie pre SR do roku 2005 sa s výhľadom do roku 2010 uvažuje s výstavbou nových MVE tak, aby ich celkový výkon dosiahol 163,1 MW a ročná výroba 715 mil. kWh.

Zdroj: www.seps.sk

Výhody:

- nevyčerpatel'ný zdroj
- neustáli kolobeh
- malé prevádzkové náklady

Nevýhody:

- vysoké vstupné náklady
- veľký zásah do životného prostredia

1.2.4 Geotermálna energia

Geotermálna energia je po preskúmaní druhý najperspektívnejší obnoviteľný zdroj energie. Najväčšie využitie nachádza v oblasti poľnohospodárstva na vykurovanie skleníkov, alebo na vykurovanie bazénov. Dnes sa využívanie geotermálnej energie využíva aj v oblasti vykurovaní domov a bytov.

Výhody:

- tento zdroj nie je ovplyvnený ročným obdobím, ani počasím
- využitie v cestovnom ruchu (vykurovanie bazénov)

Nevýhody:

- vysoké vstupné náklady

1.2.5 Biomasa

Pre naše účely je definícia biomasy ako substancie biologického pôvodu, ktorá zahŕňa rastlinnú biomasu pestovanú na pôde, hydroponicky alebo vo vode, živočíšnu biomasu, vedľajšie organické produkty a organické odpady. Všade vo svete sa do biomasy určenej na energetické využitie vkladá nádej, že sa stane alternatívou do budúcnosti a nahradí klasické zdroje energie (uhlie, ropné produkty, zemný plyn). Slovensko, v porovnaní s inými členskými štátmi EÚ, zaostáva vo využívaní biomasy.

Poľnohospodársku biomasu možno rozdeliť do troch základných skupín z hľadiska využitia na:

- biomasa vhodná na spaľovanie
- biomasa vhodná na výrobu biopalív
- biomasa vhodná na výrobu bioplyn

Výhody:

- stabilný zdroj energie, energetický potenciál a cenu je možné určiť na dlhšie časové obdobie
- výroba energie z biomasy je neutrálna k životnému prostrediu
- pestovanie plodín na energetické využitie má pozitívny vplyv na biodiverzitu, ochranu pôdy a vodné zdroje

Nevýhody:

- potreba skladovania z dôvodu sezónnosti pestovania
- potreba zabezpečenia dlhodobu spoľahlivej dodávky biomasy

(Maga a kolektív, 2008)

ZDROJ	Celkový potenciál		Technický potenciál	
	TJ	GWh	TJ	GWh
Vodná energia	23760	6600	23760	6600
Veľké vodné elektrárne	20 160	5 600	20 160	5 600
Malé vodné elektrárne	3 600	1 000	3 600	1 000
Biomasa	120 300	33 400	120 300	33 400
Lesná biomasa	16 900	4 700	16 900	4 700
Poľnohospodárska biomasa	28 600	7 950	28 600	7 950
Biopalivá	7 000	1 950	7 000	1 950
Bioplyn	6 900	1 900	6 900	1 900
Ostatná biomasa	60 900	16 900	60 900	16 900
Veterná energia	*	*	2160	600
Geotermálna energia	174 640	48 500	22 680	6 300
Slničná energia	194 537 000	54 038 000	34 000	9450
SPOLU	194 855 700	54 123 500	202 900	56 350

Tab. 1.5

Celkový a technický potenciál OZE

* Celkový potenciál veternej energie nebol určený, technický potenciál je určený na základe roku 2002 (MH SR, *Stratégia vyššieho využitia obnoviteľných zdrojov energie v SR, 2007*)

2 Ciel' práce

Cieľom bakalárskej práce je spracovať prehľad o súčasnom stave v oblasti využívania obnoviteľných zdrojov energie. Bakalárska práca sa bude venovať hlavne bioplynu a jeho úpravy pred nasledujúcim energetickým zhodnotením. V práci treba venovať pozornosť možným spôsobom odsírovania, zvlášť biologickému odsírovaniu. Na základe analýzy literárnych zdrojov treba spracovať porovnanie nákladovosti a prevádzky jednotlivých systémov.

3 Metodika práce

Práca v úvodnej časti bude venovaná štúdiu problematiky, vrátane historického prehľadu o využívaní obnoviteľných zdrojov energie a najmä bioplynu. V ďalšej časti sa bude venovať pozornosť súčasným trendom v konštrukcii zariadení na úpravu bioplynu. V závere bakalárskej práce budú popísané a zhodnotené alternatívne spôsoby odstraňovania sírovodíka so zreteľom najmä na biologické metódy. Pozornosť bude venovaná aj vplyvu zloženia vstupného substrátu na zloženie produkovaného bioplynu. Pri zariadeniach na odstraňovanie sírovodíka bude spracovaný prehľad nákladovosti jednotlivých metód na základe publikovaných informácií. Budú zhodnotené kladné a záporné charakteristiky jednotlivých systémov.

4 Bioplyn

4.1 Vznik bioplynu

Bioplyn vzniká ako produkt metánovej fermentácie anaeróbného rozkladu organických látok pri technologických procesoch, medzi ktoré patrí napríklad anaeróbne čistenie odpadových vôd, anaeróbna stabilizácia kalov, anaeróbna stabilizácia poľnohospodárskych odpadov. Bioplyn je teda produkt látkovej výmeny metánových baktérií, ku ktorej dochádza, keď baktérie rozkladajú organickú hmotu. Proces rozkladu má štyri fázy:

- V prvej fáze premieňajú prítomné anaeróbne baktérie, teda ešte nie metánové baktérie, makromolekulárne organické látky (bielkoviny, uhľovodíky, tuk a celulózu) pomocou enzýmov na nízkomolekulárne zlúčeniny, ako sú jednoduché cukry, aminokyseliny, voda a mastné kyseliny. Tento proces sa nazýva hydrolýza.

- Neskôr acidofilné baktérie spôsobujú ďalší rozklad na organické kyseliny, oxid uhličitý, sírovodík (sulfán) a čpavok.

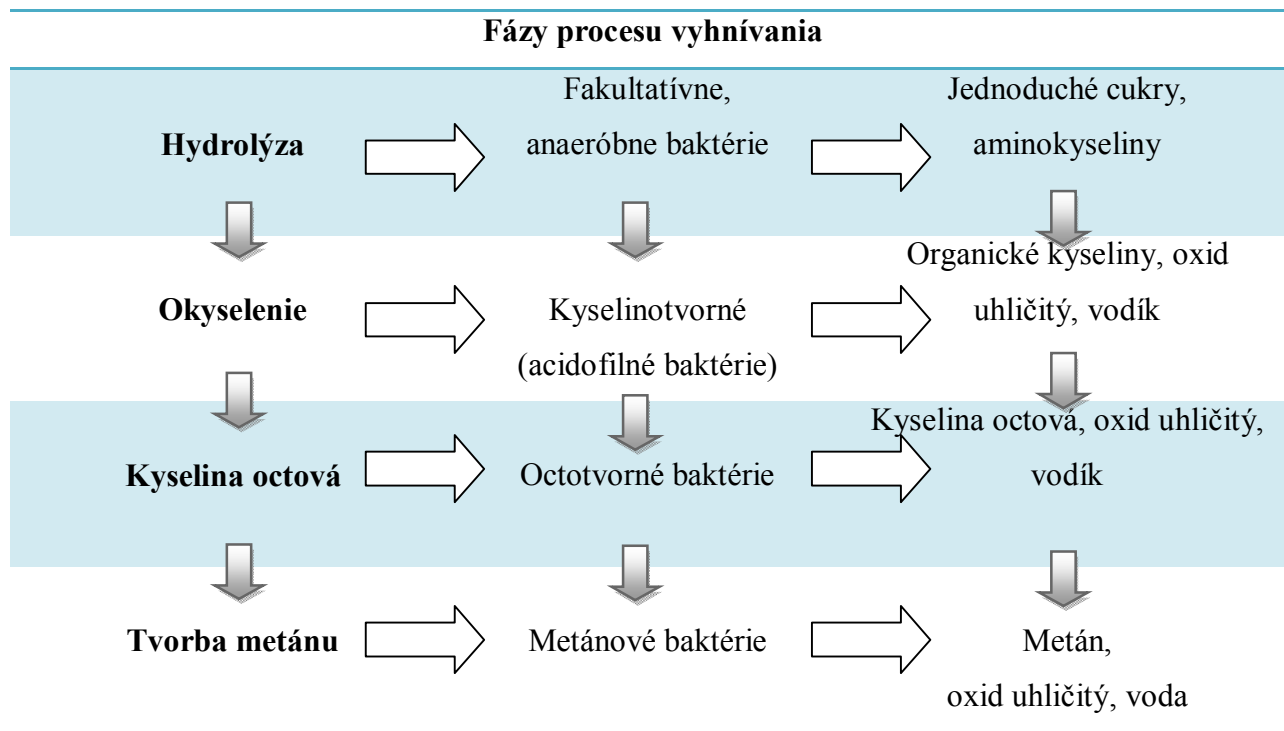
- Z toho octotvorné baktérie vytvoria acetáty (soli, alebo estery kyseliny octovej), oxid uhličitý a vodík.

- Nakoniec metánové baktérie vytvoria v alkalickom prostredí oxid uhličitý a vodu.

Zjednodušene môžeme anaeróbne vyhnívanie popísať aj takto:

BIOMASA + BAKTÉRIE => Bioplyn (CH₄, CO₂ ...) + Živiny (N,P,K,S...)

(Horbaj, Marasová, Andrejčák, 2007)



Obr. 4.1

Fázy procesu vyhnívania (Schultz, Eder, 2004)

Tvorbu bioplynu podmieňuje hlavne splnenie nasledujúcich podmienok

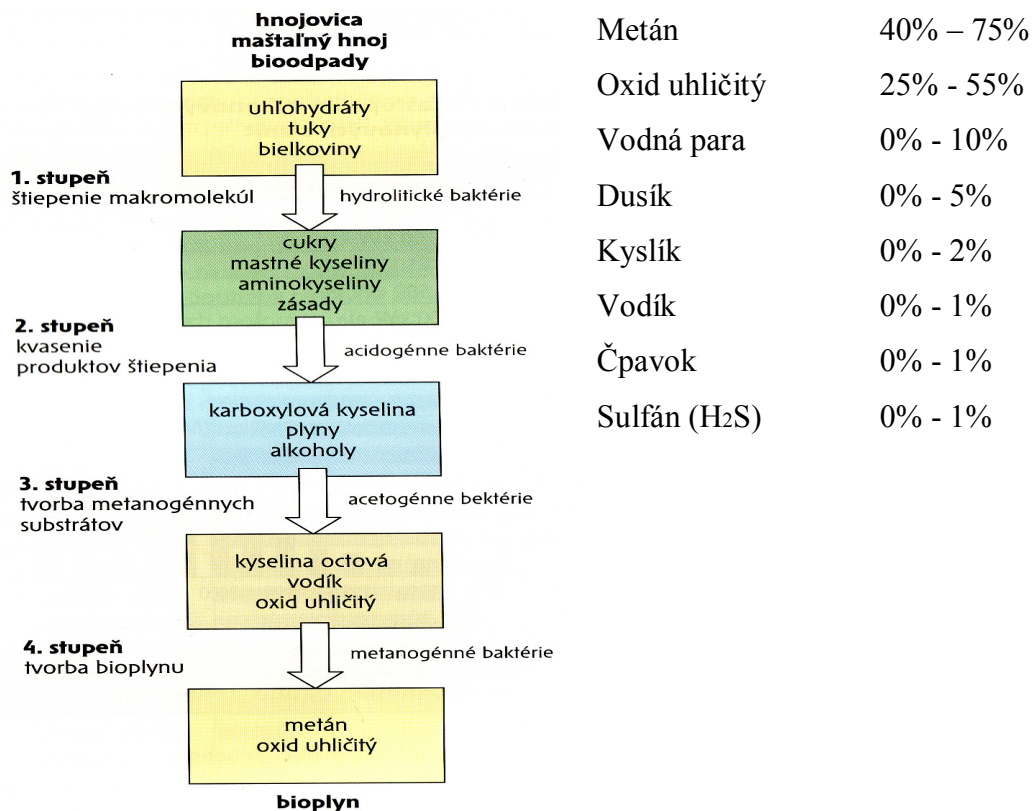
- teplota 35 až 40 °C,
- pH 6,5 až 7,8,
- vysoký obsah vody umožňujúci rozklad mikroorganizmov,
- prítomnosť a množstvo toxických látok
- kinetika biologickej konverzie a iné.

(Schulz, Eder, 2004)

Metán, ktorý je hlavným ukazovateľom kvality pre bioplyn vzniká v bioplyne pri tzv. *metanogénnej fermentácii organických substrátov* rozkladom :

- a) proteínov (bielkovín) – pri ich rozklade sa uvoľňuje do bioplynu väčšie množstvo sírnych zložiek (napr. sírovodík), tie znižujú kvalitu bioplynu a preto ich treba regulovať
- b) lipidov (tukov) – pri ich rozklade sa dosahuje najvyššia produkcia bioplynu
- c) polysacharidov – sú hlavným zdrojom metánu

Lignín ako hlavný stavebný prvok fytohmoty sa na tvorbe takmer vôbec nepodieľa pokiaľ nie je fyzikálno-chemicky spracovaný.



Obr. 4.2

Zjednodušená schéma tvorby bioplynu

(Kolektív autorov, *Obnoviteľné zdroje energie 1*, 2007)

Neprijemný je obsah sulfánu (sírovodíka), ktorý pri spaľovaní oxiduje na oxid siričitý a môže spôsobovať koróziu horákov, alebo spaľovacích motorovo. Jeho obsah sa dá znížiť pridaním malého množstva vzduchu (kyslíka) do fermentoru.

(Murtinger, Beranovský, 2011)

4.2 Podmienky pre prežitie metánových baktérií

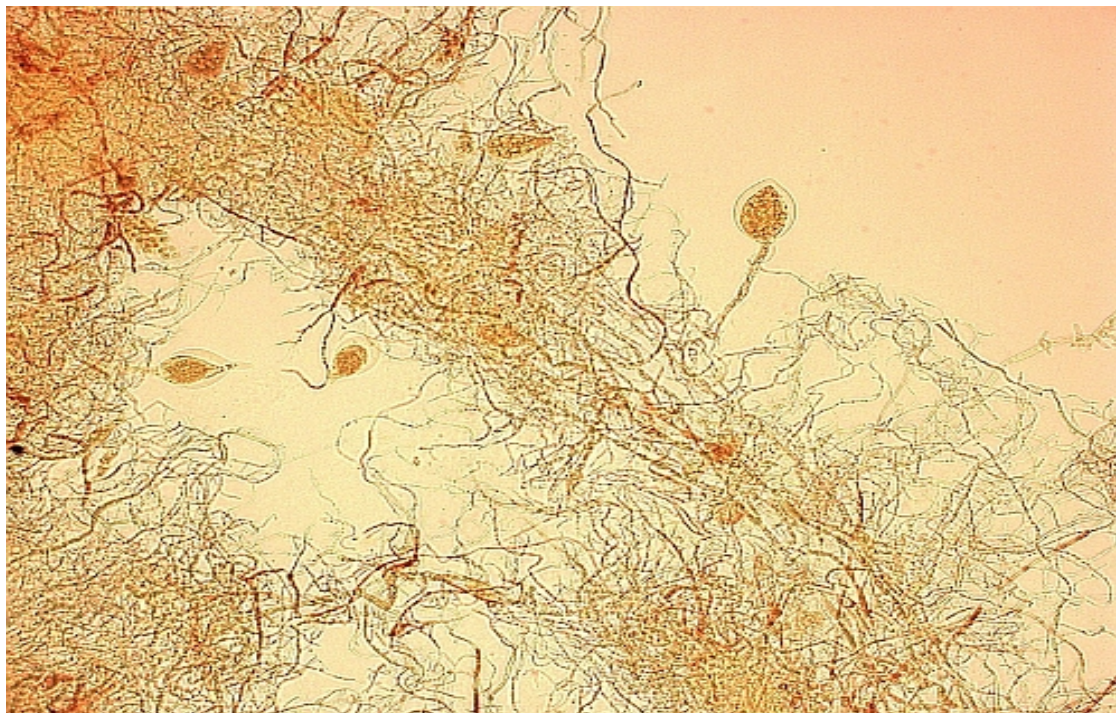
1. Vlhké prostredie

Metánové baktérie môžu pracovať a množiť sa len vtedy, keď je substrát dostatočne zaliaty vodou. Minimálne 50% substrátu by malo byť zaliate, pretože na rozdiel od aeróbnych baktérií, kvasiniek a húb, nemôžu žiť v pevnom substráte.

2. Zabránenie prístupu vzduchu

Metánové baktérie sú anaeróbne, preto môžu pracovať len bez prístupu vzduchu. Aeróbne baktérie musia vzduch najskôr spotrebovať.

K tomu dochádza v prvej fáze bioplynového procesu. Malé množstvo kyslíka, ktoré vzniká z cieleného nafúkania vzduchu pri odsírení však neškodí.



Obr. 4.3

Anaeróbne baktérie

3. Zabránenie prístupu svetla

Svetlo brzdí proces, ale samotné baktérie neničí. Z dôvodu brzdenia celého procesu treba prístupu svetla zabrániť, čo nie je problém.

4. Stála teplota

Metánové baktérie pracujú pri teplote od 0 °C do 70 °C. Tieto baktérie pri vyšších teplotách zahynú, avšak sú baktérie, ktoré pracujú aj pri teplote 90 °C. Metánové baktérie pri teplotách pod bodom mrazu prežívajú, ale nepracujú. Rýchlosť procesu silno závisí práve od teploty. Čím vyššia teplota, tým sú baktérie citlivejšie na teplotné výkyvy, hlavne vtedy, keď sú výkyvy krátkodobé a teplota klesne.

5. Odplyňovanie substrátu

Ak sa plyn zo substrátu priebežne odvádza, baktérie môžu vykazovať vysoký rozkladací výkon. Pokiaľ tento plyn z vyhnívajúcej nádrže neodvážame, v nádrži môže prísť k vzostupu tlaku plynu, a tým aj k prípadným škodám.

V riedkych substrátoch dochádza ku vzniku malých plynových bublín. Poľnohospodárske substráty s vyšším obsahom sušiny viac ako 5% by mali byť dostatočne odplyňované. Práve preto sa osvedčila metóda substrát niekoľkokrát denne premiešať.

6. Prísun živín

Metánové baktérie nemôžu tuky, cukry, bielkoviny, uhľovodíky a celulózu rozkladať v čistej forme. Pre svoju stavbu potrebujú minerálne látky, stopové prvky a rozpustné dusíkaté zlúčeniny. V praxi je treba odporučiť použitie hnoja ako stáleho základného substrátu a ostatných vymenovaných látok a prísad, aby nedošlo k vydeľovaniu zložiek zo zmesi a aby sa dosiahlo vyrovnaného pomeru kyslosti a zásaditosti.

7. Zaťaženie vyhnívajúceho priestoru

Zaťaženie vyhnívajúceho priestoru udáva, aké maximálne množstvo organickej sušiny na m³ a deň, môže byť dodané do fermentora bez toho, aby došlo k prekrmeniu baktérií a zastavenia celého procesu. Celé zaťaženie priestoru závisí od teploty, doby kontaktu a obsahu sušiny.

8. Rovnomerný prísun substrátu

Treba zaistiť rovnomerný prísun substrátu v čo najkratších intervaloch, napríklad dva až tri krát denne. Týmto sa predíde nadmernému zaťaženiu plniacej zóny fermentora. Taktiež sa zabráni nadmernému poklesu teploty v plniacej zóne.

9. Hodnota pH

Hodnota pH by v slabo alkalickom prostredí mala byť okolo 7,5. Tento stav nastáva samovoľne v druhej fáze vyhnívajúceho procesu vplyvom tvorby amoniaku. Pri kyslých substrátoch, ako je napríklad siláž, treba pridávať vápno, aby sa hodnota pH zvýšila.

(Horbaj, Marasová, Andrejčák, 2007.)

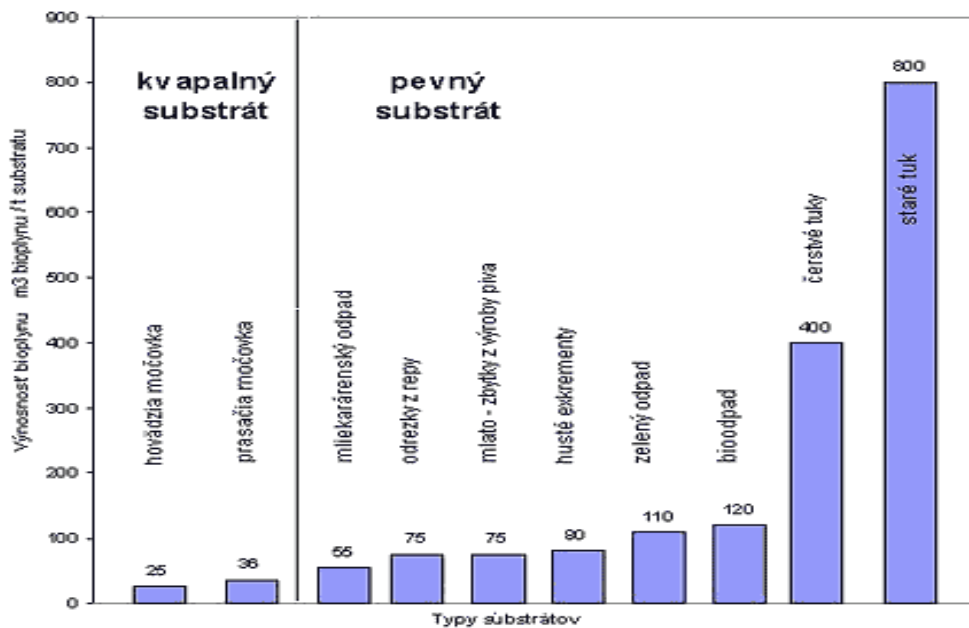
4.3 Vlastnosti materiálov

Najlepším ukazovateľom vhodnosti materiálu vstupujúceho do procesu je jeho výťažnosť. Údaje o produkcii bioplynu z rôznych materiálov sa líšia a u každého z autorov je rozptyl medzi množstvom vzniknutého plynu pomerne veľký. Najhlavnejšou príčinou týchto nepomerov je kvalita a rôznorodosť substrátov vstupujúcich do procesu anaeróbnej fermentácie. V praxi sa využíva hlavne hnoj a hnojovica zo živočíšnej výroby, menej odpady z rastlinnej výroby. Ideálne je umiestniť bioplynovú stanicu v areáli poľnohospodárskeho družstva s chovom dobytka, alebo v jeho blízkosti. Vstupný substrát by nemal obsahovať antibiotiká, ktoré ničia metanogénne baktérie a brzdia tvorbu bioplynu. Bioodpad z domácností, reštaurácií je vhodný doplnok surovinovej základne pre bioplynovú stanicu. Vhodná je aj pokosená tráva, listie, ďalšie biologické odpady zo živočíšnej a rastlinnej výroby a nevyužitá kukuričná siláž. Množstvo bioplynu vzniknutého pri fermentácii sa ovplyvňuje viacerými úpravami samotného procesu. Vzniká pojem *plynový výkon*, pod ktorým rozumieme množstvo plynu vyprodukovaného za jeden deň, pripadajúceho na 1 m³ nádrže na hnitie, alebo na jednu dobytkovú jednotku. Je dôležité zloženie materiálov, z ktorých sa mieša surovina vstupujúca do fermentačnej nádrže. Látky bohaté na uhlík sú slama, tráva, drevný odpad a vysušený rastlinný odpad. Suroviny bohaté na bielkoviny (odpad z mliečnej a mäsovej výroby) sú zasa bohaté na dusík. Obsah sušiny vo vstupných surovinách by nemal klesnúť pod 3 %, pretože fermentácia by prestala byť energeticky efektívna – bioplynová stanica by na svoju prevádzku spotrebovala viac energie, ako je využiteľná energetická hodnota vyrobeného bioplynu. Prostredie vo fermentore by malo byť neutrálne alebo mierne alkalické (hodnota pH 7 – 7,8). Podľa konzistencie vstupnej suroviny je byť fermentácia mokrá (vstupný substrát má obsah sušiny 4 – 12 %), alebo suchá (obsah sušiny vo vstupnom substráte je 20 – 50 %).

Vlastnosti materiálov, ktoré sú vhodné pre anaerobnú fermentáciu:

- minimálny obsah anorganických zložiek (popolčeku)
- vysoký podiel biologicky rozložiteľných materiálov
- optimálny obsah sušiny
- hodnota Ph

- ideálny pomer uhľikátých a dusíkatých látok
- neprítomnosť zložiek, u ktorých už prebehol hnilobný proces ako aj antibiotík
- nesprávne manipulovanie ale aj zlé skladovanie znižuje vhodnosť materiálu vstupujúceho do procesu fermentácie



Obr. 4.4

Výnosnosť bioplynu z rôznych substrátov (Energetický potenciál bioplynu v SR)

4.4 Kofermentácia

Kofermentácia je fermentácia hnoja spolu s organickými látkami, odpadmi, ktoré vznikajú v živočíšnej výrobe. Správnym využitím tejto výroby vieme zvýšiť produkciu bioplynu v bioplynových staniciach.

Suroviny vhodné pre kofermentáciu:

- zvyšky z rastlinnej výroby
- odpady zo spracovania a výkrmu
- rastliny pestované zámerne pre fermentáciu

Vďaka kofermentácii, ktorá využíva organický odpad v bioplynových staniciach vzniká spojenie odpadového a energetického priemyslu – z odpadu získavame energiu.

Dnes bežne využívané spôsoby likvidácie takýchto druhov odpadov, ako výroba krmív či ich využitie v kozmetickom priemysle sú nedostačujúce.

Skladovanie takýchto odpadov podlieha prísnyim normám. Je možné ich skladovať iba pod podmienkou, že obsah sušiny je menej ako 3%.

(Schulz, Eder, 2004)

Zistenie, že organický odpad je možné využiť aj ako zdroje energie, je známe už viac ako štyridsať rokov, ale nedostatočné technické zabezpečenie, slabá legislatíva, ekonomická podpora či podpora vlád zavrholo túto možnosť spracovania odpadov.

Dnes už sú na svete zákony, ktoré nariaďujú dokonca časť z odpadov takýmto spôsobom spracovať. Niektoré krajiny, ako napríklad Nemecko, majú zavedené zákony o separovanom zbere bioodpadu a ich následnom spracovaní. V bioplynových staniciach sa nespracuje odpadová voda z čističiek, ale skôr odpad, ktorý pochádza z domácností, potravinárskych a agrárnych prevádzok. Pre väčšinu týchto odpadov (tuky, ovocná dreň, mastné výrobky atd.) nie sú vhodné iné metódy spracovania. Na výrobu bioplynu sa nesmie spracovávať zdraviu škodlivý materiál. Kofermentáciou v bioplynových staniciach sa vytvorilo spojenie medzi energetikou, poľnohospodárskou výrobou a odpadovým hospodárstvom a to tak, že je spracovávaný odpad a tým sa zároveň stáva jeho likvidátorom. Táto likvidácia nesmie prekročiť pevne stanovené ekologické hranice. Všeobecné je dané, že odpad môže obsahovať tým viac škodlivín, čím viac bola surovina spracovávaná, alebo čím menej bol odpad triedený.

4.5 Spôsoby úpravy bioplynu

Zvýšiť úžitkovú hodnotu bioplynu má práve jeho samotná úprava, priblížiť jeho zloženie a vlastnosti k zloženiu a vlastnostiam zemného plynu, odstrániť z bioplynu látky spôsobujúce znečistenie životného prostredia a poškodzovanie technologického zariadenia. Úpravou bioplynu rozumieme jeho komprimáciu a čistenie.

4.5.1 Komprimácia bioplynu

Samotné vybavenie na komprimáciu bioplynu je nákladné, rovnako aj vlastné stlačovanie. Preto je hlavne z ekonomických dôvodov efektívnejšie budovať kompresorové stanice len pri väčších zariadeniach, v prípade, ak sa uvažuje s využitím bioplynu aj na pohon mobilných energetických prostriedkov, či s využitím bioplynu na vzdialenejších miestach a s tým spojenou jeho dopravou.

Vyžaduje sa stlačenie plynu približne asi 20 MPa. Pritom je možné v bežných 50 litrových oceľových fľašiach uskladniť 10m³ bioplynu.

Vysoká hmotnosť zásobníka a hlavne vysoké náklady komprimácie a nevyhnutnej úpravy bioplynu sú príčinou, že tohto času má táto možnosť využitia bioplynu len nepatrný význam.

4.5.2 Čistenie bioplynu

Všetky spôsoby využitia bioplynu, s výnimkou spaľovania, vyžadujú okrem odlúčenia vody aj ďalšie čistenie plynu, pod čím rozumieme najmä odsírenie a odstránenie CO₂. Do úvahy prichádza taktiež odstránenie amoniaku, siloxánov a ďalších látok.

Odstránenie vodnej pary.

Z fermentora vychádza bioplyn, ktorý je nasýtený vodnou parou takmer na 100%. Vodná para kondenzuje na chladných častiach reaktora a zásobníka, ako sú rôzne veká alebo potrubia. Plynové potrubie musí byť preto uložené v nezamrzajúcom prostredí, nezámrznej hĺbke, alebo dobre izolované, nesmú sa vytvárať sifóny a musí byť vytvorený spád najmenej 1 % smerom k fermentoru alebo k lapačom. Voda zachytená vo vstavaných lapačoch kondenzátu je následne z plynového potrubia jednoducho odstraňovaná, resp. odčerpávaná.

Ďalšou z možností dokonalejšieho odstránenia vlhkosti z bioplynu je jeho ochladzovanie. Znížením rosného bodu dochádza ku kondenzácii výraznejšieho podielu vodnej pary z plynu na stenách nádob, alebo potrubia.

Dokonalým odstránením vodnej pary z bioplynu sa zvyšuje jeho výhrevná hodnota až o 4 MJ.m⁻³ (Braun, 1982).

Metán môže za určitých okolností tvoriť s vodnou parou pevný hydrát, ktorý sa usadzuje na vnútorných stenách plynového potrubia a tým dochádza k upchávaniu miest so zúženým prierezom, ako napríklad poistky proti šíreniu plameňa. Preto sa odporúča dimenzovať bioplynové potrubia so značnou rezervou prierezu.

Odstránenie oxidu uhličitého.

Oxid uhličitý, ktorý je obsiahnutý v bioplyne, ako inertný plyn, nie je prekážkou pri nízkotlakovom využívaní bioplynu priamo v mieste, či v blízkosti jeho produkcie.

Naopak, odstránenie CO₂ je požadované, ak sa uvažuje s jeho stlačovaním alebo s dodávkou čistého metánu do rozvodu zemného plynu. K odlučovaniu CO₂ sa využíva dobrá rozpustnosť vo vode pod zvýšeným tlakom. Bioplyn sa stláča na 5 MPa a pri tomto tlaku je prepieraný vodou striekanou do vypieracej kolóny pod tlakom 5,5 MPa. Vodou sa docieli vyčistenie bioplynu na max. obsah 0,5 až 1% CO₂.

Odstránenie sírovodíka.

„Sírovodík H₂S vzniká pri redukcii sírnych bielkovinových zlúčenín, resp. redukciou oxidovaných sírnych zlúčenín.“ (Braun, 1982). Výsledkom horenia sírovodíka je kyslíčnik siričitý SO₂, ktorý pôsobí korozívne v spalínach a ktorý poškodzuje životné prostredie. Odsírenie bioplynu sa preto považuje za jednu z najdôležitejších úprav. Ako už bolo spomenuté, bioplyn má, oproti zemnému plynu, značný podiel sírovodíka. V praxi to znamená 500 až 10 000 objemových milióntin, čo je 0,05 až 1%, resp. 0,8 až 15 g/m³ bioplynu.

4.5.3 Požiadavky na čistotu bioplynu

Podiel sírovodíka v bioplyne významne determinuje hodnotu bioplynu. Reakciou kyslíka so sírovodíkom vznikajúce kyseliny pôsobia korozívne a tým výrazne ovplyvňujú životnosť celého zariadenia. Zanedbateľný nie je ani negatívny vplyv oxidov síry na životné prostredie.

Pri bežnom spaľovaní bioplynu v plynových kotloch sú korozívne účinky sírovodíka oveľa menej významné ako napríklad u spaľovacieho motora, pri kogenerácii. I napriek tomu nútia čoraz prísnejšie emisné limity odsírovať bioplyn nie len pred jeho stlačovaním či pred jeho využitím k výrobe elektrickej energie, ale, i keď nie tak prísne, aj pred jeho využitím v plynových kotloch.

„Rozdiely v prevádzke medzi kogeneračnými jednotkami na zemný plyn a bioplyn sú vyvolané predovšetkým obsahom škodlivých prímiesí a vlastnosťami plynu. Predovšetkým sírne zlúčeniny spôsobujú v sacích potrubiach motorov vznik slabých kyselín, ktoré následne môžu vyvolávať koróziu niektorých dielov motorov. Tak isto aj na strane odvodu spalín z jednotky vznikajú slabé kyseliny, ktoré môžu vyvolávať koróziu. Sírne zlúčeniny spôsobujú rýchlejšiu degradáciu mazacieho oleja a tým ovplyvňujú životnosť hlavne klzných častí motora.

Týmto javom sa predchádza niektorými úpravami:

- použitie odolnejších materiálov v sacích a spalínových potrubíach
- použitie vhodných materiálov na klzné ložiská motora (s minimom obsahu medi)
- použitie mazacích olejov s vyššou alkalickou rezervou

úprava intervalu výmeny oleja (podľa vzorkovania).

Zdroj: www.intechenergo.sk/sekcie/kogeneracia

Technológia		Tolerancia H ₂ S (ppm)	Poznámky	
Ohrev úžitkovej vody, vykurovanie		< 1 000		
Kuchynské sporáky		< 10		
Spaľovacie motory s vnútorným spaľovaním		< 1 000	Motory s Ottovým cyklom viac chúlостivé ako dieselové jednotky	
Mikroturbíny		< 70 000		
Palivové články, typ:	Vhodnosť k použitiu s bioplynom			
	PEMFC	(-)	< 1	
	PAFC	+	< 20	
	MCFC	+++	< 10	V palive, <0,1–0,5 na anóde
	SOFC	+++	< 1	
Úroveň zemného plynu		< 4		

Tab. 4.1

Používané bioplynové technológie a ich požiadavky na maximálny podiel sírovodíka. Vhodnosť bioplynu ako paliva pre použitie v palivových článkoch: +++ stúpajúci potenciál, + málo vhodný, (-) nevhodný

Pre použitie v palivových článkoch je požiadavka ešte vyššej čistoty bioplynu. Ide o úplne novú, v súčasnosti len overovanú možnosť zužitkovania bioplynu. Pri palivových článkoch typu MCFC sa podiel sírovodíka požaduje menej ako 10ppm (<0,001%). Jednotka palivových článkov obsahuje časť predprípravy plynu. Plyn, ktorý je privádzaný k anóde musí mať podiel sírovodíka takmer nulový (<1ppm). Pri nedodržaní tejto hladiny môže dôjsť v krátkom čase pre agresívny vplyv vznikajúcich sírnych kyselín k poškodeniu vnútornej štruktúry palivového článku, netesnostiam alebo práve naopak k upchatiu a následnému zastaveniu toku plynu.

Maximálny povolený podiel H₂S v bioplyne je dôležitým údajom, ktorý predpisujú výrobcovia spaľovacích motorov používajúcich ako palivo bioplyn. Tento podiel sa uvádza sa v g.m⁻³, v percentách, alebo, pre nízke hodnoty podielu H₂S, v objemových milióntinách ppm. Pri kogeneračných motoroch je táto hodnota v rozpätí 50 až 100 ppm (0,005 až 0,01%), aj keď ich prevádzka je pri vyššie uvedených úpravách možná aj pri vyššom podiele H₂S, okolo 1000 ppm (1,5 g H₂S.m⁻³ plynu).

4.5.4 Metódy odsírenia bioplynu

K odsíreniu plynov slúži množstvo spôsobov používaných v chemickom a petrochemickom priemysle. Nie všetky sa však, na základe špecifických skutočností, hodia na čistenie bioplynu.

Názorný prehľad spôsobov čistenia plynu so zameraním na jeho odsírenie uvádza tabuľka 4.1 (Rettenberger, 1989)

Čistenie plynu od sírovodíka	Pranie	Fyzikálne		
		Fyzikálno – chemické		
		Chemické	Neutralizačné Oxidačné	
	Adsorpcia	Čistá adsorpcia	Aktívne uhlie	Molekulárny filter
			Oxidačná adsorpcia	Adsorpčná katalýza
		Adsorpcia a chemická reakcia		
		Kondenzácia		
	Biologické metódy	Biologická pračka	M. oživeného kalu	M. biologického filtra
		Biofilter		
	Membránová metóda			

Tab. 4.2

Prehľad metód čistenia plynu – odsírenia.

4.5.4.1 Pranie plynu

Tieto metódy boli vyvíjané hlavne k odlúčeniu H₂S, NH₃, HCN, rôznych uhl'ovodíkov a CO₂ z koksárenského plynu, plynu z rafinérií, a zemného plynu. Metódy čistenia patriace do tejto skupiny sú známe hlavne z chemického a petrochemického priemyslu. V dôsledku veľkého množstva čisteného plynu od 5.10³ do 5.10⁴ m³.h⁻¹ je možné doceliť málo nákladné čistenie plynu.

Z tejto skupiny iba oxidačné spôsoby pôsobia špecificky na H₂S, všetky ostatné metódy z tejto skupiny sú nešpecifické a vždy odstraňujú aj určitý podiel CH₄ a CO₂.

Pri praní sa na čistenie plynu využíva vymývanie kvapalinou, z čoho vyplývajú, kvôli potrebe vysokých tlakov a teplôt, pomerne vysoké náklady na kompresory, pumpy, tlakové zásobníky, ohrievače a výmenníky tepla.

Niektoré spôsoby pracujú s vysoko jedovatým arzénovým katalyzátorovým roztokom a preto sa ich použitie, napriek priaznivejšej cene a čistiacim výsledkom, vylučuje z uplatnenia v technickej praxi najmä u málo nákladných, malých a stredných bioplynových zariadeniach. Pre čistenie nižšieho množstva plynu v bioplynových zariadeniach sú takéto spôsoby na základe vyplývajúcej vysokej cene čistenia plynu nevhodné.

4.5.4.2. Kondenzácia

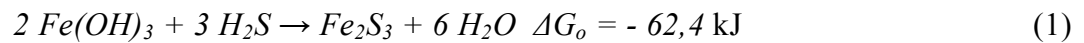
Princíp tejto metódy spočíva v ochladzovaní bioplynu pomocou chladiaceho agregátu na cca 0 až 5 °C . Pri takejto teplote kondenzuje najväčší podiel vodnej pary. Spolu s vodou sa odlučujú taktiež vo vode rozpustné stopové plyny, sírovodík, čpavok a taktiež aerosoly. Pri takomto schladzovaní z počiatkovej teploty produkovaného plynu 35°C a 100% vlhkosti sa odlučuje približne 35g vody na 1m³ bioplynu. Pri dennej produkcii 200m³ bioplynu je to denne 7 l kondenzátu. (Schulz – Eder, 2004)

Výhodou tejto metódy je jednoducho preukázateľné zníženie poškodení plynových motorov. Náklady na chladenie a samotné obstarávacie náklady sú však pomerne vysoké. Táto metóda však nepostačuje na absolútne odstránenie sírovodíka z bioplynu a je nutné ju spájať s inou metódou odsírenia bioplynu. Táto metóda čistenia bioplynu nie je v poľnohospodárstve veľmi rozšírená, avšak pri využívaní bioplynu v kogeneračných jednotkách, produkujúcich nadbytok elektrickej či tepelnej energie využiteľnej na chladenie, stojí nasadenie tejto metódy za zváženie. Kondenzácia je schladenie bioplynu pod rosnú teplotu sírovodíkových látok (-61°C), pri ktorej kondenzujú priamo škodlivé látky. Táto metóda je však čisto teoretická. Obstarávacie a prevádzkové náklady prístrojového vybavenia umožňujúceho dosahovať takéto nízke teploty sú však veľmi vysoké a z tohto dôvodu sa na odsírovanie bioplynu vôbec nevyužívajú.

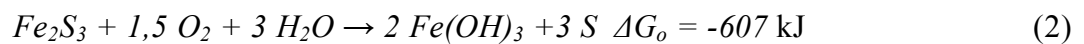
4.5.4.3 Adsorbcia

Táto metóda patrí medzi najstaršie známe metódy čistenia plynov. Princíp spočíva v pohlcovaní plynnej látky (v našom prípade H_2S) povrchovou vrstvou inej látky. Braun (1982) o tejto metóde píše: Pôvodne používanou adsorpčnou látkou bola bahenná ruda. Tá bola neskôr nahradená odpadovým produktom z výroby hliníka. Čistiaca látka má mať sypkú štruktúru a obsahovať vysoký podiel hydroxidu železitého.

Pre lepšiu manipuláciu sa čistiaca masa formuje s prísadou pórovitej látky a tmelu do guľčiek priemeru 7 až 20 mm. Bioplyn preteká dvomi vežami naplnenými touto čistiacou masou. Čistiaca masa zachytáva síru podľa vzťahu (1). Používa sa do doby, kým pohlcovacia schopnosť pre síru neklesne pod 30%.



Nasytená čistiaca masa sa potom odoberie cez dno veže, regeneruje na vzduchu podľa vzťahu (2) a opätovne sa pridá cez hlavu veže.



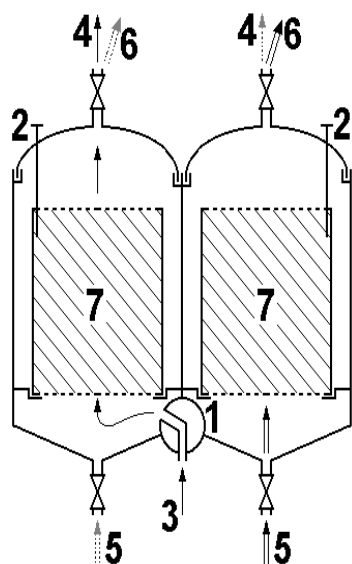
Pre dimenzovanie adsorpčného filtra, ktorý je naplnený železnými pilinami uvažujeme s kontaktným časom 6 až 10 minút. Pri dimenzovaní je nutné, predovšetkým pri použití masy oxidu železa, kalkulovať s regeneračným prestojom prinajmenšom jeden deň, kvôli udržaniu prácnosti regenerácie v efektívnych medziach a aby sme sa vyhli nadmernému ohrievaniu čistiacej masy. Optimálna reakčná teplota nesmie výrazne presiahnuť 35 až 45°C. Popri poklese odsírovania jestvuje pri vysychaní a pri vysokej reakčnej teplote, najmä v oblasti vysokého sýtenia sírou, riziko samovznietenia čistiacej masy. Obsah vody v mase oxidu železa má byť približne na úrovni 35 až 45% a na tejto hodnote sa v prípade potreby udržiava vlhčením. Náklady tejto metódy sú však príliš vysoké a tento spôsob v poslednom čase nahrádza v princípe podobným vlhkým spôsobom čistenia plynu, pri ktorom môže byť tekutá čistiaca látka vedená v kolobehu prečerpávacími pumpami. K odsíreniu bioplynu v malých a stredných bioplynových staniciach sa používajú suché oxidačné spôsoby pri použití rozličnej čistiacej masy. Pod katalytickým vplyvom aktívneho uhlia reaguje sírovodík obsiahnutý v plyne s kyslíkom pri nízkych teplotách na síru a vodu podľa rovnice (3):



Pri teplote nad 450 °C elementárna síra opätovne desorbuje z povrchu aktívneho uhlia. V závislosti od množstva adsorbovaného sírovodíka sa aktívne uhlie vymieňa viackrát do roka. Je možné dosiahnuť obloženie sírou do 100 hmotnostných percent.

Avšak, ako uvádza kolektív autorov (Mollekopf a kol., 2006, str. 35, 36): „V praxi sa dosahuje obloženie sírou medzi 0,2 a 0,5 kg_{Síry} / kg aktívneho uhlia, s rastúcim obsahom síry klesá katalytická aktivita aktívneho uhlia. Po dosiahnutí tohto obloženia sa musí aktívne uhlie vymeniť. Veľkou výhodou odsirenia aktívnym uhlím je, že sa súčasne odstraňujú tiež siloxány a halogénové zlúčeniny.“

Úplná regenerácia adsorpčnej látky je síce možná, pri akt. uhlí prostredníctvom extrakcie CS₂ – sírouhlika, avšak v prevádzke bioplynových zariadení je technicky pomerne nákladná.



Obr. 4.5

Príklad riešenia suchého adsorpčného odsírovacieho zariadenia: 1-trojcestný ventil (prepnutie prevádzka alebo regenerácie vzduchom), 2-teplomer, 3-bioplyn, 4-vyčistený plyn, 5-prívod vzduchu, 6-odpadový vzduch, 7-adsorpčná látka

4.5.4.4 Metóda čistenia bioplynu membránou

Tieto metódy sa v súčasnosti používajú čiastočne v chemickom priemysle alebo mikroelektronike pre zaistenie maximálnej čistoty. Proces je založený na selektívnej priepustnosti membránových materiálov pre rozličné molekuly, pri čom najefektívnejšie membrány sú spravidla aj najdrahšie (paládiové membrány). Schulz – Eder (2004) píšú o keramických molekulárnych sítach, schopných prepustiť len metán a odfiltrovať oxid uhličitý, vodné pary a sírovodík, pričom usadené látky je možné odstrániť prefúknutím sít. Membránové metódy čistenia plynu, resp. sít na „nevhodné“ molekuly prímiesi plynu, sú finančne nákladné a sú určené len pre malé objemy plynov a používané najmä v tých odvetviach priemyslu, ktoré vyžadujú extrémnu čistotu plynu.

Pri bioplynových technológiách by mohli nájsť uplatnenie v spolupráci s palivovými článkami, ktoré kladú vysoké nároky na čistotu bioplynu.

4.5.4.5 Biologické metódy

„Biologické metódy čistenia plynu sa používajú už asi 45 rokov. Po ich prvotnom využití k odsíreniu odpadového vzduchu obsahujúceho sulfid našli následne tiež využitie k dezodorácii odpadového vzduchu znečisteného fenolom, aldehydom, amínom, ketónom a nižšími mastnými kyselinami. Všetky procesy využívajú schopnosť mikroorganizmov odbúrať veľký počet pachových zlúčenín.

Pri prietoku pevnými alebo tekutými sorpčnými materiálmi sa zadržávajú nečistoty a mikrobiálnym pôsobením oxidujú.“ (Braun, 1982)

Nakoľko sa táto práca zameriava prednostne na oblasť biologického čistenia bioplynu, je tejto metóde podrobnejšie venovaná osobitná kapitola 4.6.

4.6 Biologické odsírenie

Pri tomto spôsobe čistenia sa plyn vedie cez biologicky aktívny materiál, do ktorého sa vstrebávajú (sorbujujú) látky obsiahnuté v odpadovom vzduchu (proces adsorpcie alebo absorpcie). Biologické metódy čistenia plynov sa úspešne používajú už dlhý čas. Regenerácia samotného materiálu nastáva mikrobiálnou premenou vstrebaných škodlivých látok. (Rettenberger, 1989)

Úroveň odsírenia pri biologických metódach čistenia plynu závisí od samotnej aktivity zástupcu chemotrofných bičíkatých mikroorganizmov rodu *Thiobacillus* (kap. 4.2 obr. 4.3), ktoré oxidujú S^{2-} , HS^- na zmes S a SO_4^{2-} .

Zdroj energie vo forme rozpusteného S^{2-} a HS^- , ako aj zdroj uhlíka vo forme CO_2 je baktériam k dispozícii z privádzaného bioplynu.

Ďalším z variantov biologického odsírovania plynu produkovaného v bioplynových staniciach je odsírenie vzduchom, ktorý je pridávaný priamo do priestoru fermentora, čomu sa venuje kapitola 4.6.1. Pridávanie vzduchu do bioplynu **mimo priestoru fermentora** je ďalším variantom, v osobitnom telese s náplňou z tuhého, biologicky aktívneho, alebo inertného materiálu.

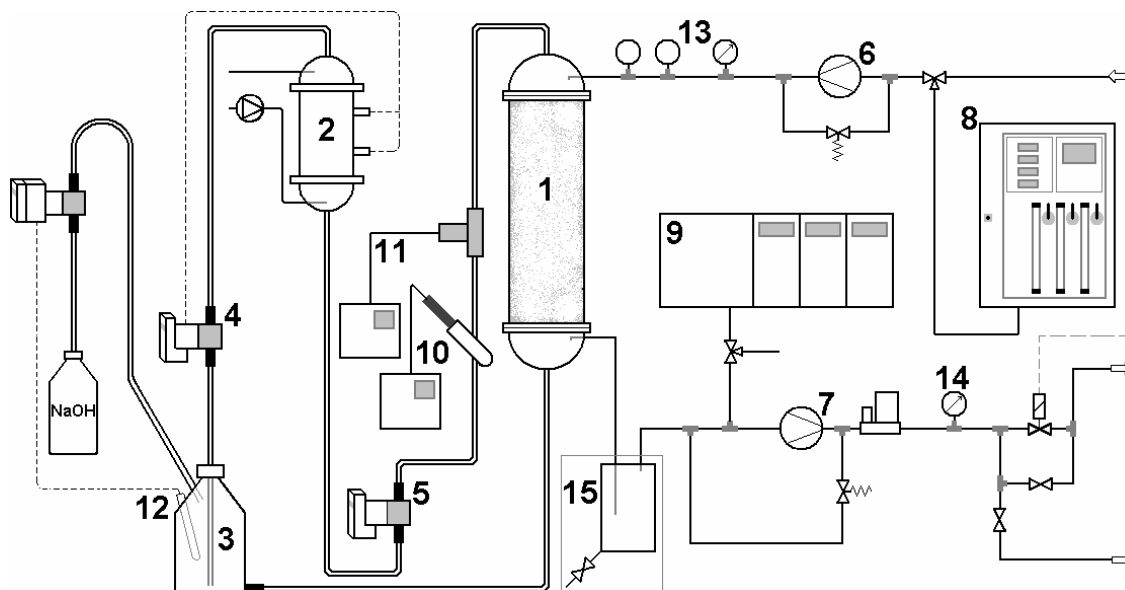
Čo sa týka klasifikácií jednotlivých metód biologického čistenia plynu mimo priestoru fermentora, nájdeme u niektorých autorov malé odlišnosti.

Napríklad Rettenberger (1989) píše o biofiltri a biologickej pračke plynu, u ktorej ďalej rozlišuje kropeň biologický filter (*obr. 4.6*) a filter s oživeným kalom. U Plasa (1992) nachádzame tiež pomenovanie biofilter, ale neskôr ďalej uvádza kropeň biologický filter a biologickú pračku plynu ako dve rozdielne metódy. Tieto tri formy sa odlišujú z chemicko-fyzikálneho, ale aj z biologického hľadiska, pri čom kropeň biologický filter sa berie do úvahy ako prechodová forma medzi ostatnými dvoma systémami. Základné charakteristiky týchto troch metód sú zostavené v tab. 4.2. (Plas, 1992)

	Biofilter		Kropeň biologický filter	Biologická pračka
Vedenie plynu Zvlhčovanie Úbytok tlaku	zhora→dolu postrek rel. vysoký	zdola→hore rel. vysoký	zdola→hore prietok(protiprúd) nepatrný	zdola→hore dýzou(protiprúd) nepatrný
Mikroorganizmy Zásobovanie živnou látkou Množstvo cirkulujúcej vody	Znehybnené obťažné - - -		umelo znehybnené cez zvlhčovanie vysoké	suspendované v suspenznom reaktore veľmi vysoké
Životnosť Regulovateľnosť Stabilita prevádzky	mesiace až 2 roky takmer žiadna vysoká		neohraničená dobrá primeraná	neohraničená dobrá primeraná
Oblasť využitia vodorozpustnosť nerozpustné látky	dobrá podmienečná		veľmi dobrá zlá	veľmi dobrá len s tensidom
Investičné náklady Prevádzkové náklady	Nepatrné Nepatrné		vysoké vysoké	vysoké vysoké

Tab. 4.3

Porovnanie rôznych metód biologického čistenia plynu a odpadového vzduchu.



Obr. 4.6

Kropený biologický filter

Hlavnou časťou tohto kropeného biologického filtra je kropené teleso **1**. Pri uvádzaní takéhoto filtra do prevádzky je naočkovaný bakteriálny rod *Thiobacillus* (obr.4.3, kap. 4.2).

Zo zásobnej fľaše **3** prechádza roztok cez prevzdušňovací stĺp **2**, kde sa obohacuje o kyslík. Podiel kyslíka sledujeme prostredníctvom snímača **10**. Živný roztok pozostáva z deviatich komponentov, a zásady NaOH, pridávaním ktorej sa udržiava hodnota pH v rozsahu 6,8 až 7. Bioplyn s prietokom 200 l.h⁻¹ sa vedie cez kolónu súhlasne s tokom roztoku zhora nadol. Síra vo forme elementárnej síry je vyplavovaná živným roztokom, čím sa zvyšuje jeho salinita, a tým aj elektrická vodivosť, preto jej hodnotu sledujeme snímačom **11**. Po dosiahnutí hodnoty elektrickej vodivosti 40mS.cm⁻¹, je nutné časť opotrebeného roztoku vymeniť. Opotrebený živný roztok nepredstavuje žiadny problematický odpad, je ho možné recyklovať priamo v bioplynovom zariadení. Prívod plynu zabezpečuje plynová pumpa **6**, tlak plynu vo filtri sledujú dva digitálne a jeden analógový manometer **13**. Odber a pre palivový článok požadovaný tlak plynu 0,05–0,06 MPa zabezpečuje plynová pumpa **7**. Zloženie bioplynu meriame pred filtráciou (poz. **8**) dvakrát denne, ako aj po filtrácii kontinuálne **9** so zaznamenávaním hodnôt taktiež dvakrát denne. Vysoký podiel vodných pár v bioplyne po filtrácii sa znižuje schladením bioplynu v uzavretom priestore **15**.

Pri biologickom odsírení mimo priestoru fermentora preteká plyn okolo tuhého nosiča mikrobiálnej kultúry, ktorým môže byť priamo sorpčný materiál, alebo náhradný, inertný materiál, ktorý potom musí byť obmývaný sorpčným materiálom kvapalným.

Ako pevné sorpčné materiály slúžia látky s vysokou koncentráciou mikroorganizmov ako pôda, rašelina, kompost. Ako tekuté sorbenty sa používajú zodpovedajúce živné roztoky pre sírne baktérie. Biologické kvapalné odsírenie má oproti metódam s tuhým nosičom tú výhodu, že nie je potrebná regenerácia ani periodické nahradzovanie odsírovacej masy. (Braun, 1982).

4.6.1 Odsírenie vzduchom

Najjednoduchšou, a postačujúcou metódou biologického odsírenia bioplynu pre využitie bioplynu v plynových kotloch alebo v kogeneračných jednotkách je znižovanie obsahu sírovodíka v bioplyne pomocou kyslíka pridávaného priamo do bioplynu v skladovacej nádrži, alebo už vo fermentačnej nádrži. Pri tomto procese nie sú potrebné absolútne žiadne chemikálie. K bioplynu sa pridá stanovené množstvo vzduchu a sírne baktérie menia H_2S na elementárnu síru a neskôr nastáva premena na kyselinu sírovú.

Tieto baktérie potrebujú iba:

- kyslík
- rastové plochy
- živiny a stopové prvky

Kyslík sa pridáva vo forme stlačeného vzduchu. Automatické riadenie reguluje jeho množstvo v závislosti k množstvu práve produkovaného bioplynu. Živiny a stopové prvky poskytuje vyhnitý substrát, ich umelé pridávanie nie je potrebné. Kompletným vybavením bioplynových staníc sa zaoberá, okrem iných, aj rakúska spoločnosť Entec. Vo svojej ponuke má, v dvoch variantoch, aj zariadenia k odsíreniu bioplynu popisovanou metódou (Entec). Prvou variantou je pridávanie vzduchu priamo do fermentora. Baktérie oxidujúce H_2S rastú na hladine substrátu a po stenách a strope reaktora, čiže využívajú rastové plochy. Vyprodukovaná síra neskôr odpadáva do hnijúceho substrátu a odkiaľ je odvádzaná s odstráneným vyhnitým kalom. Práve pre konštrukčnú jednoduchosť a technickú nenáročnosť má táto metóda i svoje obmedzenia.

Hlavne pri horizontálnych vyhnívajúcich nádržiach často chýbajú k dosiahnutiu želaného čistiaceho efektu potrebné rastové plochy, keďže tie sú tvorené iba hladinou substrátu a stenami reaktora nad hladinou.

Tento nedostatok sa zvyčajne rieši konštrukčnými modifikáciami vo fermentore, keď je k jeho stropu pripevnený materiál vo forme plátov, alebo dodatočne, vložением častí plávajúcich na hladine substrátu, napríklad plastových dutých gúľ.

Výhodami odsírenia pridávaním vzduchu sú:

- + vysoká účinnosť – odbúranie 90 až 95 % H₂S,
- + nízke investičné a prevádzkové náklady,
- + jednoduchý systém, žiadny odpad na zneškodnenie.

Nevýhodami zase:

- nemožnosť dosiahnutia nulovej hodnoty podielu sírovodíka tak, aby v plyne nezostal zvyškový podiel kyslíka,

zried'ovanie bioplynu vzduchom – znižovanie podielu metánu na úkor dusíku.

4.7 Využitie bioplynu

Na Slovensku existuje značný potenciál využívania anaeróbneho rozkladu pri výrobe energie.

Bioplyn sa dá bez akýchkoľvek problémov využiť na výrobu elektrickej energie a tepla, nakoľko na slovenskom trhu je dostupných veľa vhodných pohonných zariadení na plyn.

Vďaka vysokej koncentrácii poľnohospodárskych zvierat na veľkých farmách, čo je dedičstvo z čias socialistického hospodárenia, sú vytvárané veľmi priaznivé podmienky pre výrobu bioplynu.

V pohonnej jednotke sa dá bioplyn spáliť, čím dochádza k jeho využívaniu z dôvodu potreby energie a zostatkové teplo je možné využiť pre potreby kúrenia resp. potreby chladu. Vygenerovaná elektrina, teplo a chlad sa využívajú v poľnohospodárskych farmách, prípadne pre potreby komunálneho sektoru. Každú nadbytočne vyrobenú elektrinu musí v zmysle legislatívnych zmien na Slovensku vykupovať elektrárenskú spoločnosť. (SE, a.s.).

Z jedného milióna kusov dobytky sa na Slovensku vyprodukuje ročne 10 miliónov ton močovky, ktorá je potrebná na výrobu bioplynu. Z tohto množstva sa dá vyrobiť 0,23 mld. m³ bioplynu. Priemerná spotreba tepla v bytoch ročne činí 49 GJ/byt.

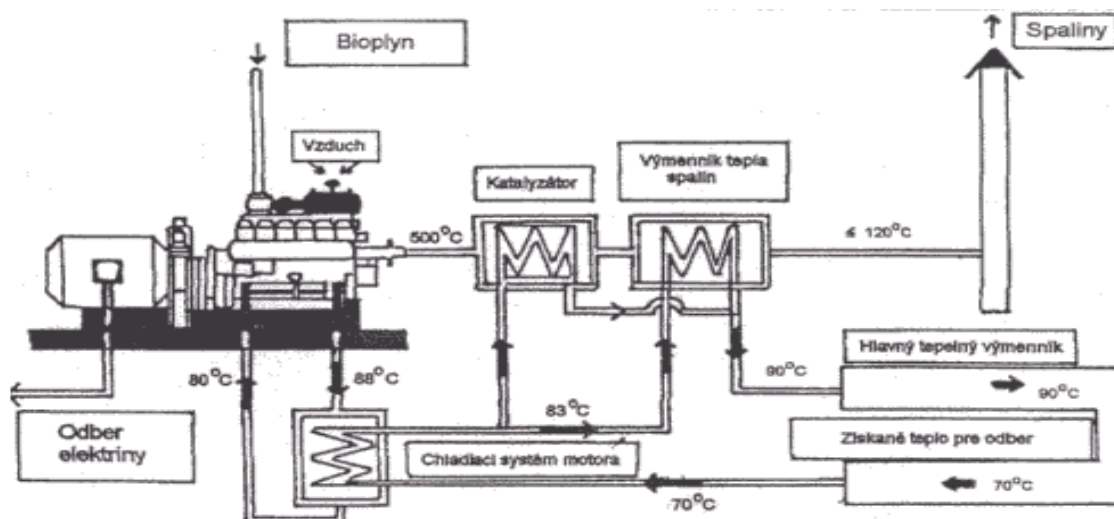
Potenciál bioplynu z hnoja je dostatočný na pokrytie tepelnej spotreby pre 73 000 bytov.

Bioplyn sa z metanizačných reaktorov odvádza do nízkotlakového plynojemného a odtiaľ sa rozvádza k ďalšiemu spracovaniu. Časť bioplynu sa zužitkováva k vyhrievaniu metanizačných nádrží a pre ďalšie tepelné hospodárstvo. Spotreba bioplynu závisí od druhu procesu, na teplote a na koncentrácii substrátu. Zostatková časť energie sa využíva na výrobu elektrickej energie, tepla na vykurovanie, na výrobu teplej vody a pod. Najefektívnejší spôsob využitia bioplynu je pre pohon spaľovacích motorov spojených s agregátom na výrobu elektrickej energie, tzv. kogenerácia. Odpadové teplo z chladenia motorov a výfukové plyny sa využívajú na vykurovanie.

Bioplynová stanica	Začiatok prevádzky	Inštalovaný výkon v kWh	Spracovávaná surovina
AGROS s.r.o. Bátka	1995	6x138	hnojovica ošípaných
PD Brezov	1998	65	hnojovica HD
VPP SPU, Kolíňany	2001	22	rôzne substráty
PD Kapušany	2005	100+40	hnojovica HD
STIFI Hurbanovo	2005	270	kukurica siláž

Tab. 4.4

Bioplynové stanice v rezorte poľnohospodárstva (Maga a kolektív, 2008)



Obr. 4.7

Funkčná bloková schéma základného modelu kogeneračnej jednotky (Horbaj, Marasová, Andrejčák, 2007)

V kogeneračnej jednotke (obr. 4.7) tvorí hlavnú časť spaľovací motor, resp. turbína, spojený so synchronným, alebo asynchronným generátorom, ktorý vyrába sieťové napätie (striedavý prúd, resp. trojfázový prúd).

Elektrický rozvádzač okrem bežných funkcií zabezpečuje automatické prifázovanie na sieť. Kogeneračná jednotka môže pracovať sólovo, alebo prípadne ako náhradný zdroj energie. Ďalším spôsobom využívania bioplynu je jeho využitie ako pohon automobilov a traktorov. Metán sa dá aplikovať vo všetkých komerčne vyrábaných vznetových a spaľovacích motoroch po predchádzajúcej úprave. Najväčšou výhodou oproti klasickým motorovým palivám je menšie znečistenie ovzdušia spalinami. Hlavne vo Švédsku tento systém úspešne funguje. Varovanie klimatológov z hľadiska ochrany životného prostredia sa zvyšuje hlavne pred skleníkovým efektom vo vyšších vrstvách atmosféry. Podľa mnohých prameňov sa asi má asi 50%-ný podiel na skleníkovom efekte práve CO₂, ktorý je produktom spaľovania fosílnych palív. Pri spaľovaní bioplynu a zemného plynu vzniká relatívne najnižšie množstvo CO₂.

(Horbaj, Marasová, Andrejčák, 2007)

Palivo	Emisie CO₂, t CO₂/t paliva	Emisie CO₂, Kg, CO₂/GJ	Výhrevnosť približne MJ/kg
Surové uhlie	1,139	100,6	10
Hnedé uhlie	1,542	87,6	15
Čierne uhlie	2,250	77,8	25
Vykurovací olej	3,172	75,2	40
Benzín	3,110	72,1	45
Bioplyn	2,010	61,3	25
Zemný plyn	1,980	59,4	34

Tab. 4.5

Emisie CO₂ vznikajúce pri spaľovaní fosílnych palív.(Horbaj, Marasová, Andrejčák, 2007)

5. ZÁVER

V tejto bakalárskej práci bolo za úlohu riešiť problematiku čistenia bioplynu a zvlášť je časť venovaná biologickému odsírovaniu bioplynu. V prvej časti tejto práce nám bol poskytnutý stručný prehľad o obnoviteľných zdrojoch energie, o ich kladoch a záporoch vo využívaní v Slovenskej republike a v Európskej únii. Z uvedených poznatkov vyplýva, že obnoviteľné zdroje energie majú obrovský energetický potenciál.

V ďalšej časti sme sa venovali už konkrétne bioplynu, jeho vzniku, vlastnostiam, čisteniu a využívaniu. Bioplyn je všade okolo nás, je dostupný vo forme plynu, jeho spracovávanie nie je technicky náročné, vďaka čomu si vyslúžil obľubu hlavne v poľnohospodárskom priemysle, kde sa využíva na výrobu elektrickej energie a tepla. Rovnako ako každý potenciálny zdroj energie, má aj bioplyn svoje výhody a nevýhody. Okrem iných je asi najväčšou výhodou, že bioplyn obsahuje minimum škodlivých látok, takže dopad na životné prostredie je minimálny.

V poslednej časti práce sú uvedené a definované rôzne metódy čistenia bioplynu. Podrobnejšiemu čisteniu bioplynu, hlavne biologickému odsírovaniu sa bude venovať diplomová práca.

6. ZDROJE

Literatúra

1. ARCHEA GmbH. *Biogastechnologie*.
http://www.archea.de/deu/onlineservice/Prospekt_Biogastechnologie.pdf
2. BRAUN, R. 1982. *Biogas – Methangärubg organischer Abfallstoffe: Grundlagen und Anwendungsbeispiele*. Wien; New York: Springer, 1982. 205 s. ISBN 3-211-81705-0.
3. FICHAUX, N., WILKES, J.: *A report by the European Wind Energy Association*. Brusel: 2009 ISSN 1849-382-58-4
4. HORBAJ, B., MARASOVÁ, D., Andrejčák, I.: *Bioplyn, jeho využitie*. Košice: 2007. 95 s. ISBN 978-80-8073-777-1
5. KOLEKTÍV AUTOROV: *Obnoviteľné zdroje energie 1*. Praha: 2007. 208 s. ISBN 80-901985-8-9
6. KOLEKTÍV AUTOROV: *Obnoviteľné zdroje energie 2*. Praha: 2001. 208 s. ISBN 80-901986-9-9
7. LAHUČKÝ, L., TÓTH, T.: *Aplikovaná chémia*. Nitra: 2007. 151 s. ISBN 978-80-8069-838-6
8. MAGA, J. A KOLEKTÍV: *Komplexný model využitia biomasy na energetické účely*. Nitra: 2008. 183 s. ISBN 978-80-552-0029-3
9. *Ministerstvo hospodárstva Slovenskej republiky, Stratégia vyššieho využitia obnoviteľných zdrojov energie v SR*. Bratislava: 2007. 30 s.
10. *Ministerstvo poľnohospodárstva, Správa o poľnohospodárstve a potravinárstve v roku 2009*. Bratislava: 2009. 166s.

11. MURTINGER, K., BERANOVSKÝ, J.: *Energie z biomasy*. Brno: 2011. 108 s. ISBN 987-80-251-2916-6
12. PERSSON, M.: *Evaluation of Upgrading Techniques for Biogas*. Lund: Lund University, Sweden, 2003. 85 s. ISSN 1002-7371
13. PLAS, CH. 1992. *Biologische Elimination von H₂S und CS₂ aus Abluft: Mikrobiologische Parameter und Applikation*. Wien, 1992.
14. RETTENBERGER G. 1989. *Biogasreinigung*. In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K., J. *Biogas: Anaerobtechnik in der Abfallwirtschaft*. Berlin : EF-Verlag für Energie- u. Umwelttechnik, 1989, s. 335-344. ISBN 3-924511-33-0.
15. SCHULZ, H., EDER, B.: *Bioplyn v praxi*. Ostrava 2004. 164 s. ISBN 80-86167-21-6

Internetové zdroje

1. Anaeróbná fermentácia [online]. Dostupné na internete: http://www.matti.sk/eportal/index.php?option=com_content&view=article&id=110&Itemid=185
2. Čistiaca jednotka [online]. Dostupné na internete: <http://www.novaenergo.cz/get.php?id=77>
3. ĎUŽÁK, I. *Bioplyn*. <http://www.kogeneracia.sk/bioplyn.html>
4. Energetický potenciál bioplynu [online]. Dostupné na internete: <http://www.tzb-info.cz/1540-energeticky-potencial-bioplynu-v-sr>

5. Obnoviteľné zdroje energie vo svete a v EÚ. Dostupné na internete:
<http://www.asb.sk/tzb/energie/sucasnost-a-perspektivy-vyuzivania-obnovitelnych-zdrojov-energie-na-slovensku-3330.html>

6. Odsíření a úprava bioplynu [online]. Dostupné na internete:
[http://www.mujweb.cz/seko-novo/html/odsireni_a_uprava_bioplynu ram.html](http://www.mujweb.cz/seko-novo/html/odsireni_a_uprava_bioplynu_ram.html)

7. Perspektívy obnoviteľných energetických zdrojov [online]. Dostupné na internete:
http://www.sjforum.sk/bulletin/01_00_03.htm

8. Použitie konského hnoja k produkcii bioplynu [online]. Dostupné na internete:
http://www.abe.sk/casopis/clanky/Pouzitie_konskeho_hnoja.pdf

9. Prognóza odhadovaného množstva energie s OZE [online]. Dostupné na internete:
http://ec.europa.eu/energy/renewables/transparency_platform/doc/slovakia_forecast_slovakian.pdf

10. Vodná energia. Dostupné na internete: <http://www.seps.sk/zp/fond/1998/4.htm>