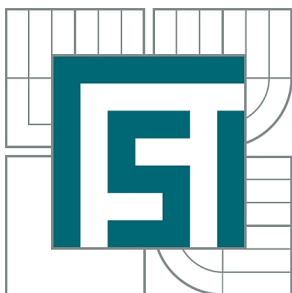


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO
INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL
ENGINEERING

VYUŽITÍ BIOMETHANU V EVROPSKÉM REGIONU

BIOMETHANE TREATMENT IN EUROPEAN REGION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JAN GUTOVSKÝ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JAKUB NIESNER

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav procesního a ekologického inženýrství

Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Jan Gutovský

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Strojní inženýrství (2301R016)**

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

Využití biomethanu v evropském regionu

v anglickém jazyce:

Biomethane treatment in European region

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Zušlechtění bioplynu na energeticky bohatší biomethan je zužitkováváno zejména za účelem produkce SNG (náhradního zemního plynu) a CNG (paliva pro dopravní prostředky). Tento způsob utilizace bioplynu se v současné době jeví jako velice atraktivní. Je proto žádoucí provést průzkum současných ekonomických, legislativních a technologických podmínek pro tento proces v rámci evropského regionu s přihlédnutím ke stavu v ČR. Toho by měl student dosáhnout především pomocí řešeršního přístupu a případných jednoduchých ekonomických úvah.

Cíle bakalářské práce:

- Seznámení se se základy technologie produkce biomethanu
- Přehled současného stavu nakládání s biomethanem ve vybraných evropských státech (normy a předpisy; používané a dostupné technologie; pozice biomethanu na trhu s energetickými zdroji)
- Zhodnocení pozice biomethanu jako alternativního zdroje energie

Seznam odborné literatury:

Deublein, D., Steinhauser, A.: Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. doi: 10.1002/9783527621705.ch2f

Walsh, J. L., Ross, C. C., Smith, M. S., Harper, S. R., Wilkins W. A.: Biogas Utilization Handbook. Atlanta (Georgia): Georgia Tech Research Institute, 1988.

Straka, F.: Bioplyn – příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů. Praha: GAS s.r.o., 2010. ISBN: 80-7328-090-6

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jakub Niesner

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/2012.

V Brně, dne 26.10.2011

L.S.

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

Abstrakt

Hlavním cílem této práce je seznámení s problematikou produkce biometanu a jeho využití v evropském měřítku. Práce obsahuje stručný popis výroby biometanu a shrnutí základních zušlechťovacích metod. Další část se zabývá současným nakládáním s biometanem ve vybraných evropských zemích. Důraz je kladen na popsání technologického stavu a předpisů v těchto státech.

Klíčová slova

Biometan, zušlechťování biometanu, bioplyn, technologie pro zušlechťování bioplynu, CNG, SNG.

Abstract

The main aim of this thesis is to provide information about biomethane production and its use in Europe. The thesis contains a brief description of the production of biomethane and a summary of the basic processing methods. The following section discusses the current utilization of biomethane in selected European countries. It focuses on describing the state of technology and regulations in these states.

Key words

Biomethane, upgrading biometahne, biogas, upgrading technologies, CNG, SNG.

Bibliografická citace

GUTOVSKÝ, J. Využití biometanu v evropském regionu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 45 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jakub Niesner.

Prohlášení

Prohlašuji, že tato práce je mým původním dílem, zpracoval jsem ji samostatně pod vedením Ing. Jakuba Niesnera a s použitím literatury uvedené v seznamu.

V Brně dne 25. května 2012

.....
Jan Gutovský

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu své bakalářské práce Ing. Jakubovi Niesnerovi za obětavou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a mnoho cenných rad při zpracování mé práce.

Jan Gutovský

Obsah

1. Úvod	6
2. Charakter vstupního plynu pro produkci biometanu	7
2.2. Vznik bioplynu	7
2.3. Složení a vlastnosti bioplynu	7
2.3.1. Majoritní složky	8
2.3.2. Minoritní složky	10
3. Zušlechťování bioplynu	12
3.2. Využití bioplynu	12
3.3. Požadavky na kvalitu biometanu	12
3.3.1. Vtláčení do plynárenské sítě	13
3.3.2. Využití biometanu jako pohonné hmoty	14
3.4. Čištění bioplynu	14
3.4.1. Odstranění oxidu uhličitého	15
3.4.2. Shrnutí základních technologií čištění CO ₂	20
3.4.3. Odstranění síry	21
3.4.4. Odstranění dalších součástí	22
4. Stav nakládání s biometanem v Evropě	24
4.2. Státy se zkušenostmi s používáním biometanu	24
4.2.1. Německo	24
4.2.2. Nizozemsko	26
4.2.3. Švédsko	28
4.3. Státy bez výraznějších zkušeností s používáním biometanu	31
4.3.1. Česká Republika	31
4.3.2. Francie	32
4.3.3. Slovensko	34
5. Srovnání ekonomické bilance	36
5.2. Výpočtová část	36
5.2.1. Vstupní hodnoty	36
5.2.2. Výpočty	37
5.3. Diskuse výsledků	39
6. Závěr	40
7. Seznam literatury	41

1. Úvod

V poslední době v Evropě a také v České republice vzrůstá zájem o možnost využití alternativní energie z obnovitelných zdrojů, mezi které patří i biometan. Svědčí o tom i množství dotací od států či Evropské unie. Do České republiky se tento trend ještě nedostal.

Biometanem je nazýván zušlechtěný bioplyn produkovaný během anaerobní fermentace organických materiálů. Zušlechtování je v podstatě zbavení se nežádoucích příměsí v bioplynu. Dochází tak ke zvyšování podílu energeticky hodnotného metanu. V současné praxi existuje několik technologií umožňujících odstranění nežádoucích složek, které se odlišují v principu separace, investičních a provozních nákladech a samozřejmě i v efektivitě čištění. Biometan je následně kvalitou srovnatelný se zemním plynem. Zúžitkování biometanu se děje výhradně pro produkci náhradního zemního plynu (SNG – substitute natural gas) a/nebo pro produkci jako paliva pro dopravní prostředky (CNG – compressed natural gas).

Tato bakalářská práce se věnuje výrobě a využití biometanu a je rozvržena do čtyř částí. V první sekci se práce věnuje vzniku bioplynu, jeho vlastnostem a chemickému složení bioplynu. Další část je zaměřena na produkci biometanu, tedy zušlechtování bioplynu. Jsou zde shrnuty nároky a požadavky na kvalitu pro využití biometanu jako SNG a CNG. Dále práce v této kapitole popisuje a srovnává základní technologie pro zušlechtování bioplynu. Rozebírány jsou pak zejména technologie pro separaci oxidu uhličitého. Čtvrtá část práce pojednává o současné situaci nakládání s biometanem ve zvolených evropských státech. Při výběru jednotlivých zemí byl kladen důraz na schopnost států reprezentovat stanovisko k zájmu či nezájmu o biometan v rámci evropského regionu. Pro každou vybranou zemi je proveden přehled jejího aktuálního stavu z hlediska technologického, ekonomického a z pohledu požadavků na kvalitu biometanu daného státu. V poslední části práce srovnává jednoduchou ekonomickou bilanci provozu spalování bioplynu v kogenerační jednotce s provozem biometanové produkce.

2. Charakter vstupního plynu pro produkci biometanu

Termín biometan označuje plyn kvalitou srovnatelný se zemním plynem. Biometan je v podstatě bioplyn zbavený nežádoucích příměsí pomocí různých procesů čištění. Bioplyn je směs plynů vznikající anaerobní metanovou fermentací organických látek, tzn. rozkladu bez přístupu vzduchu. Lze se také setkat s ekvivalentními pojmy jako anaerobní digesce, anaerobní vyhnívání, biometanizace, biogasifikace aj.

Pro výrobu bioplynu jsou důležité vstupní suroviny. Lze tudíž rozlišit několik charakteristických typů bioplynu dle svého původu. Metan, jako hlavní nositel energie, se v těchto plynech vyskytuje v různém procentuálním zastoupení, což platí i pro zbylé složky. Kvalitu bioplynu potom určuje nejen výše obsahu metanu, ale také množství a druh nečistot.

2.2. Vznik bioplynu

Jak bylo výše uvedeno, bioplyn je hlavním produktem anaerobní fermentace. Jedná se o rozklad makromolekulárních organických látek (tuky, bílkoviny, cukry apod.) na nízkomolekulární sloučeniny, které jsou přetvářeny pomocí metanogenních bakterií na anorganické látky a plyn. Proces můžeme rozdělit do čtyř základních fází [3]:

- *Hydrolýza*
Fáze kdy se makromolekulární organické látky mění za pomoci enzymů na jednodušší sloučeniny, jako jsou cukry, aminokyseliny, mastné kyseliny a voda.
- *Acidogeneze*
Bakterie provádějí rozklad na organické kyseliny, oxid uhličitý, sulfan a čpavek a vytváří se anaerobní prostředí pro vznik metanu.
- *Acetogeneze*
V této fázi octové bakterie vytvářejí vodík, oxid uhličitý a soli kyseliny octové.
- *Metanogeneze*
V poslední fázi metanové bakterie v alkalickém prostředí vytvoří metan, oxid uhličitý a vodu.

Ve skutečnosti probíhají všechny čtyři fáze najednou. V řízeném procesu (v praxi) je nutno v prostředí udržovat podmínky vhodné pro růst bakterií. Jedna z nejdůležitějších podmínek je vlhkost. Metanové bakterie potřebují ke svému množení substrát zalitý velkým množstvím vody. Dále potřebují anaerobní prostředí, protože schopnost metanových bakterií pracovat a množit se je náchylná na kyslík. Dalšími důležitými podmínkami vhodnými pro tvorbu bioplynu, kterými je nutno se zabývat, jsou např. teplota, přístup světla, pH v reaktorech apod. [1], [3].

2.3. Složení a vlastnosti bioplynu

Termínem bioplyn rozumíme plynou směs, která obsahuje majoritní složky metan a oxid uhličitý. Mezi minoritní složky dále patří například sulfan, dusík či zbytky vody, které jsou zastoupeny v menším procentu. Při anaerobní digesti mikroorganismy rozkládají organické látky a vzniká metan. Za organické látky (substrát) považujeme odpadní produkty,

jako jsou odpady v zemědělství (obilná sláma, exkrementy hospodářských zvířat), čistírenské kaly či zbytky zeleně rostlin a další. Obecně za bioplyn považujeme směs, která obsahuje více než 40 % metanu [1].

2.3.1. Majoritní složky

Chemické složení bioplynu velmi závisí na substrátu a dalších faktorech při následném vyhnívání. Z tohoto důvodu se složení liší v podstatě v každém objektu vyrábějící bioplyn [1].

Rozlišujeme základní tři typy zdroje bioplynu: čistírny odpadních vod, bioplynové stanice v zemědělství, skládky. V závislosti na původu bioplynu se hlavně odvíjí zastoupení dvou majoritních plynů metanu a oxidu uhličitého [2].

Čistírny odpadních vod

Čistírna odpadních vod je zařízení, které produkuje kal. Kal je podle základní definice suspenze nerozpuštěných látek ve vodě [11]. Čistírenské kaly vznikají při různých procesech používaných při čištění odpadních vod. Hlavní podíl kalu vzniká na čistírnách odpadních vod (ČOV) při mechanickém (primárním) a biologickém (sekundárním) čištění odpadní vody. Kal je však pochopitelně produkován také na průmyslových čistírnách odpadních vod [16].

V zařízeních kde se produkuje bioplyn, dochází ke stabilizaci kalu. Principem biologické stabilizace kalu je rozklad biologicky rozložitelných organických látek za pomoci metanových bakterií. Tímto procesem se v ČOV produkuje bioplyn. Vlastnosti a složení kalu jsou závislé na skladbě čištěné odpadní vody a na způsobu zpracování kalu před jeho odvozem z objektu ČOV. Variabilita ve složení kalu je významná především u průmyslových čistíren odpadních vod [16].

Chemické a biologické složení čistírenských kalů závisí na technologii čistírny odpadních vod a na průběhu procesů ošetření kalů. Živiny obsažené v čistírenských kalech zvyšují význam jejich aplikace na zemědělskou půdu. Obsah živin, především dusíku, je jedním z hlavních ukazatelů pro stanovení dávky kalů. Zastoupení živin zvláště dusíku, může významně kolísat. Obsah živin v kalech je zpravidla vyšší než ve stájových hnojivech, s výjimkou draslíku. Čistírenské kaly jsou také výrazným zdrojem uhlíku a organické hmoty. Obsah organických látek je dvakrát až třikrát více než v chlévském hnoji. Organické látky čistírenských kalů však vykazují nižší stabilitu v porovnání s chlévským hnojem (Saviozzi et al., 1999) [16].

Bioplynové stanice v zemědělství

V bioplynových stanicích (BS) vzniká bioplyn při řízené anaerobní fermentaci. Plyn je složením velmi podobný kalovému plynu, liší se pouze v druhu organické hmoty. Tvorba bioplynu probíhá ve vlhkém prostředí, a proto jsou vhodné kapalné organické materiály. Dá se ovšem použít substrát na bázi energetických rostlin. Zvířecí fekálie, které se používají jako substrát v zemědělských stanicích, mají obecně lepší rozložitelnost sušiny než biomasa energetických rostlin. Prasečí kejda je ve srovnání s ostatními exkrementy hospodářských zvířat nejvýhodnější zdroj bioplynu, protože plyn produkovaný z tohoto substrátu obsahuje největší podíl obsahu metanu.

Substrát vyhnívá v reaktorech a pro dosažení co nejvyššího procentuálního obsahu metanu v bioplynu je důležité v reaktoru udržovat podmínky vhodné pro jeho tvorbu [5].

Při biozplyňování biomasy energetických rostlin je anaerobní odbouratelnost rostlinného substrátu podstatně vyšší než u zvířecích fekálií. Hydrolýza ovšem probíhá pomaleji než u zvířecích fekálií, jelikož rostliny obsahují významný podíl neodbouratelných látek, a proto je nutné uvažovat s prodloužením doby fermentace [12].

Skládky

Na skládkách vzniká plynná směs označovaná jako skládkový plyn (LFG). Složení samotného LFG se liší v závislosti na typu odpadu ve skládce, stáří skládky apod. Skládkový plyn a jeho složení není rozdílné pouze v druhu a množství minoritních (stopových) příměsí, ale hlavně i poměrem metanu k oxidu uhličitému, a to ne jen mezi různými skládkami, ale i na jedné skládce v čase. Skládka navíc není tělesem ideálně plynotěsným a difúzní procesy i vlivy měnícího se barometrického tlaku vždy téměř způsobí, že v plynu je naředěn zůstatek ze zreagovaného vzduchu nebo dokonce, že plyn obsahuje podíl přísátého vzduchu. Skládkový plyn na rozdíl od plynu z BS obsahuje vedle metanu a oxidu uhličitého i nezreagovaný kyslík. Vzhledem k tomu, že na skládce není zajištěn dokonalý styk fází jako v reaktorech BS a ČOV, probíhají zde procesy vyhívání mnohem pomaleji. Kvůli tomu může plyn z mladých skládek obsahovat i přes 80 % obj. oxidu uhličitého a lze v něm nalézt i vodík. Skládkový plyn v porovnání s bioplyny z čistíren odpadních vod a bioplynových stanic má menší obsah metanu a tím i menší výhřevnost. U skládkového plynu se dá považovat za majoritní plyn i dusík, protože je zastoupen v některých případech až 40 % obj. Dále se setkáváme s problémem nekonstantního chemického složení v průběhu produkce skládkového plynu na rozdíl od plynů z ostatních dvou zdrojů, kde je produkce metanu stabilizovaná. Obecně se dá říci, že skládkový plyn je méně kvalitní [4], [6], [10].

Tabulka 2.1 srovnává množství majoritních složek v bioplynech se zemním plynem. Také zobrazuje energetické veličiny označující energetický obsah plynů. Výhřevnost je určena majoritním obsahem metanu. Je to hodnota, která udává, kolik energie se uvolní úplným spálením jednotkového množství paliva. Spalné teplo je hodnota podobná výhřevnosti. Rozdíl je v předpokladu, že voda, uvolněná spalováním, zkondenzuje a energii chemické reakce není třeba redukovat o její skupenské teplo. Tímto se spalné teplo liší od výhřevnosti, kde se předpokládá na konci reakce voda v plynném skupenství. Proto je hodnota spalného tepla větší než hodnota výhřevnosti. Wobbeho index zahrnuje dva parametry: spalné teplo a hutnotu. Tento index se využívá k hodnocení záměnnosti plynných paliv a většinou se počítá u bioplynu, který je upravován na kvalitu zemního plynu [2], [24].

Při obvyklém složení bioplynu s obsahem metanu 50-70 % se výhřevnost pohybuje mezi 5 až 7,5 kWh/Nm³. Energetický obsah 1 m³ biometanu je asi 10 kWh energie, což přibližně odpovídá 1 litru benzínu [12].

Parametr	Jednotka	Bioplyn z ČOV	Bioplyn z BP	Bioplyn ze skládek	Zemní plyn (Holandsko)
Metan	[% obj.]	65 - 75	45 - 75	45 - 55	98,31
Oxid uhličitý	[% obj.]	20 - 35	25 - 55	25 - 30	3,71
Wobbeho index	[kWh/Nm ³]	7,3	-	-	10,5 - 13,0
Spalné teplo	[kWh/Nm ³]	6,6 – 8,2	5,5 – 8,2	5,0 – 6,1	10,26
Výhřevnost	kWh/Nm ³	6,0 – 7,5	5,0 – 7,5	4,5 – 5,5	9,27

Tabulka 2.1: Parametrů pro různé druhy bioplynů a zemního plynu [2].

Základy substrátů pro produkci metanu v biologicky rozložitelných odpadech jsou sacharidy, proteiny a lipidy.

- *Sacharidy*

U rostlinných surovin a odpadů vhodných pro zplyňování se nejčastěji setkáváme s polysacharidy a zejména se škrobem. Oxidační číslo polysacharidů je 0 z čehož plyne, že z jedné molekuly cukru se šesti uhlíky vzniknou tři molekuly metanu a tři molekuly oxidu uhličitého. Toto představuje 50 % obsah metanu ve vzniklém bioplynu [20].

- *Tuky*

Tuky neboli lipidy bývají přítomny v substrátech používaných v bioplynových stanicích. Zvýšený obsah tuků je v gastroodpadech a v odpadech z kuchyňských lapolů, v použitých fritovacích olejích, odpadech z odlisování pokrmových olejů, pokrutinách a v neodtučených masokostních moučkách. V některých bioplynových stanicích se pro zvýšení produkce bioplynu přidává do vsázky mačkané semeno řepky. Tuky mají nejvyšší výtěžnost bioplynu a koncentraci metanu ze všech substrátů (Tabulka 2.2) [20].

- *Proteiny*

Bílkoviny (proteiny) jsou látky velmi dobře biologicky rozložitelné s dobrou výtěžností bioplynu. Rozlišujeme bílkoviny jednoduché, které jsou tvořeny pouze α -aminokyselinami a složené, které navíc obsahují další organické sloučeniny (např. nukleové kyseliny, sacharidy, lipidy apod.). Na rozdíl od sacharidů a tuků jsou bílkoviny hlavním zdrojem dalších biogenních prvků. Především dusíku a síry, které vytvářejí v průběhu anaerobní fermentace nežádoucí sloučeniny, které jsou škodlivé pro samotný proces biozplyňování (např. čpavek) a pro další využití bioplynu (např. sulfan) [20].

Organická látka	Produkce bioplynu [m ³ /kg rozložené sušiny]	Obsah metanu [% obj.]	Odpovídající průměrná výhřevnost [MJ/m ³]
Sacharidy	0,76 – 0,89	50 - 54	17,8
Proteiny	0,56 – 0,78	62 - 67	23,4
Tuky	1,12 – 1,58	71 - 84	24,9

Tabulka 2.2: Výtěžky metanu z bioplynu v základech substrátu [20].

2.3.2. Minoritní složky

Bioplyn obsahuje velké množství minoritních složek, ale většina je zastoupena jen v malé koncentraci. Za minoritní považujeme všechny ostatní prvky kromě metanu a oxidu uhličitého a jsou jimi například voda (H₂O), sulfan (H₂S), dusík (N₂), vodík (H₂) aj.

Síra

Síra se v bioplynu nejčastěji nachází ve formě sulfanu (H₂S). V bioplynu byly stanoveny i další formy organicky vázané síry, tyto složky jsou však vždy jen v zanedbatelných obsazích [1].

Sulfan společně s amoniakem v bioplynu vzniká v průběhu fáze acidogeneze. Sulfan je toxická sloučenina a je velmi reaktivní. Ve vhodném prostředí způsobuje černé zbarvení sedimentů, protože tvoří sulfid železnatý z materiálů obsahujících železo. Tabulka 2.3 zobrazuje obsah sulfanu v bioplynu v závislosti na druhu substrátu. Největší množství sulfanu obsahuje bioplyn produkovaný z živočišných odpadů s vysokým obsahem proteinů [11].

Dusík a kyslík

Kyslík většinou není obsažen v bioplynu, nicméně pokud je přítomen, je většinou přítomen i dusík. Kyslík a dusík se většinou vyskytují v bioplynu ze skládek, který je jímán pod tlakem (dojde k malému smíšení se vzduchem). Zastoupení dusíku v bioplynu se obvykle pohybuje pod 0,2 % obj. Ve skládkovém plynu je však běžně obsažen v množství od 3 až do 10 % obj., u přečerpávaných skládek se mnohdy jedná i o hodnoty okolo 30 % obj. V kvalitním bioplynu je kyslík zpravidla zastoupen pod 0,1 % obj., u přečerpávané skládky se může jednat o hodnoty 2 % obj. V bioplynech z ostatních zdrojů jsou složky kyslíku a dusíku obsaženy jen v zanedbatelném množství, přesto je doporučeno tyto složky z bioplynu odstraňovat, protože dusík snižuje životnost spalovacích motorů a se zvyšujícím se obsahem kyslíku v bioplynu klesá výhřevnost [1].

Voda

Bioplyn při svém vzniku anaerobní fermentací obsahuje zbytky vody a páry. Bioplyn vycházející z fermentoru je přibližně ze 100 % nasycen vodní párou a krom vody většinou obsahuje množství sulfanu. Voda způsobuje korozi na potrubích, armaturách, plynoměrech a plynových spotřebičích [11].

Za účelem zmírnění degradování materiálu vlivem koroze se používají pro výrobu příslušenství nekorozivní nebo pokovené oceli [27].

Siloxany

Znečištění bioplynu siloxany se nejčastěji děje u kalů z čistíren odpadních vod. Jejich zdroji jsou maziva, kosmetika a čisticí prostředky, ale především avivážní prostředky [1].

Siloxany se vyznačují vysokou stlačitelností, nízkou hořlavostí a tepelnou stabilitou. Mají také nízké povrchové napětí a odpuzují vodu [29].

Obsah siloxanů v bioplynu se pohybuje okolo 30 mg/m³. Při spalování vzniká oxidací siloxanů oxid křemičitý v podobě velmi jemného prášku, který se usazuje na stěnách spalovacích komor jako pevné a tvrdé povlaky. Dostává se také do maziv. Siloxany snižují životnost motorů spalujících bioplyn a mají za následek snižování mazací účinnosti a může dojít až k zadření motoru [1], [28].

Tabulka 2.3 znázorňuje obecné složení minoritních složek bioplynu a dokazuje, že přesné složení bioplynu je těžké definovat [3].

Prvek	Jednotka	Bioplyn z ČOV	Bioplyn z BP	Bioplyn ze skládek
Sulfan	[mg/Nm ³]	<8000	10 - 30 000	<8000
Dusík	[% obj.]	3,4	0,01 - 5	10 - 25
Kyslík	[% obj.]	0,5	0,01 - 2,00	1 - 5
Vodní pára	[% obj.]	1 - 5	1 - 5	1 - 5
Siloxany	[mg/Nm ³]	<0,1 - 5,0	-	<0,1 - 5,0

Tabulka 2.3: Chemické složení různých bioplynů dle minoritních složek [2].

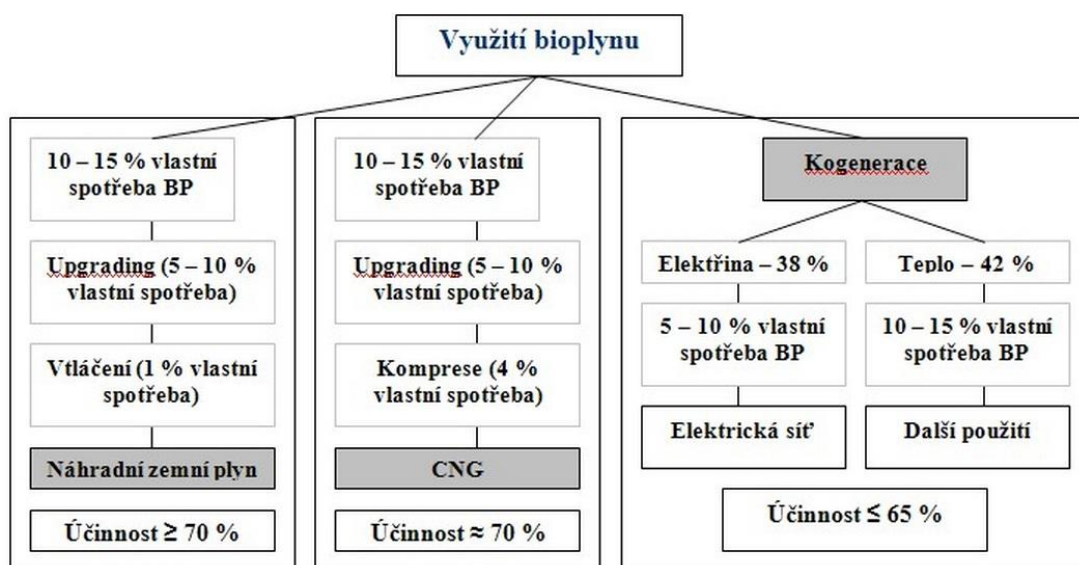
3. Zušlechťování bioplynu

3.2. Využití bioplynu

Nejstarší způsob využití bioplynu je ke svícení a dále ke spalování v kotlích za účelem vytápění budov a ohřevu užitkové vody. Část tepla se spotřebuje pro ohřev anaerobních fermentorů (reaktorů se substrátem), případně pro další zařízení.

Za vhodnější způsob se považuje využití bioplynu v kogenerační jednotce s výrobou elektrické energie a tepla. Lze používat spalovací motory nebo plynové turbíny spojené s agregátem na výrobu elektrické energie. Teplo z chlazení motoru a spalin se používá k ohřevu fermentorů a k vytápění. V letním období bývá teplo z bioplynových stanic využíváno k sušení dřeva a dalších produktů. Vyšší energetické využití bioplynu představuje trigenerační jednotka, což je spojení kogenerační jednotky s absorpční chladicí jednotkou umožňující využití tepla i v letním období tam, kde je zapotřebí klimatizace. Kogenerační využití bioplynu je možné též pomocí palivového článku nebo kombinací palivového článku a mikroturbíny, ale toto řešení vyžaduje dokonale odsířený bioplyn [17], [18].

Zatím nejefektivnější způsob využití bioplynu je jeho zušlechťování na plyn srovnatelný kvalitou a čistotou se zemním plynem na tzv. biometan, který lze také srovnatelně použít jako zemní plyn. Hlavní předností biometanu je jeho vtlačení do plynárenských sítí a následná distribuce až k místům lepšího využití, čímž dojde k efektivnímu spotřebování odpadního tepla a energetická účinnost vzroste. Obrázek 3.1 ukazuje srovnání účinnosti využití bioplynu jako biometanu a využití v kogeneraci [19].



Obrázek 3.1: Využití bioplynu [19]

3.3. Požadavky na kvalitu biometanu

Parametry biometanu zaváděného do sítě zemního plynu jsou definovány normami či závaznými doporučeními vypracovanými státními orgány či relevantními organizacemi nebo nařízeními lokálního provozovatele potrubní sítě zemního plynu. Obdobně jsou

vypracovány požadavky na parametry biomethanu využívaného jako palivo dopravních prostředků.

3.3.1. Vtláčení do plynárenské sítě

Obrázek 3.2 zobrazuje schéma vtláčení do sítě se zemním plynem. Biometan vtláčený do plynárenské sítě musí být vhodně upraven podle následujících požadavků na [2]:

- Hustotu
- Tlak
- Celkový obsah síry, kyslíku a vody
- Wobbeho index

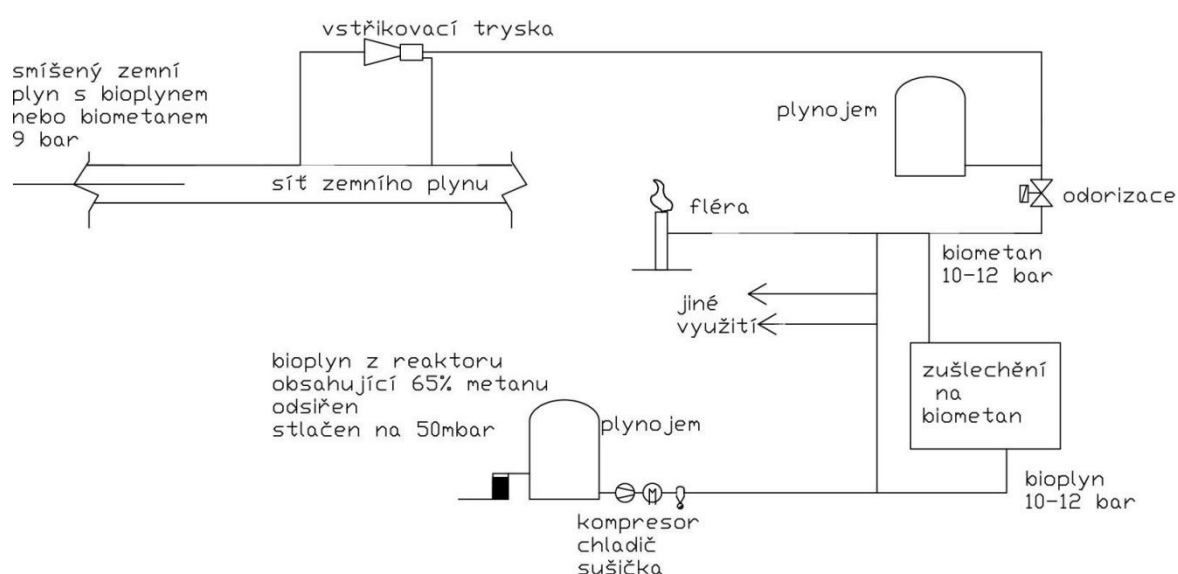
Bioplyn vtláčený do sítě musí být odorizován. Vzhledem k tomu, že odorizování je velmi drahé, používá se jen ve velkých zařízeních na výrobu bioplynu. U menších zařízení se odorizace zajišťuje vtláčením bioplynu proti proudu zemního plynu [2].

Ředění bioplynu s nízkým obsahem metanu (> 50 % CH₄)

Tento bioplyn je zbaven vody a vyčištěn od mechanických nečistot, ale není zušlechtěn na biometan. Takto upravený bioplyn se vtláčí pod vysokým tlakem do plynárenské sítě, kde se mísí se zemním plynem. Kvůli zajištění homogenní směsi je nutné řídit mísení nepřetržitě. Hodnota vtláčeného objemu bioplynu z celkového průtoku směsi je definována provozovatelem sítě (maximálně však 5 % obj.) [2], [23].

Zušlechtěný biometan

Zušlechtěného biometanu může být vtláčeno do sítě zemního plynu neomezené množství. Wobbeho index takového biometanu je přizpůsoben místním podmínkám sítě. Za účelem zvýšení Wobbeho indexu se do biometanu uměle přidávají jiné energeticky hodnotné plyny např. propan [23].



Obrázek 3.2: Schéma vtláčení bioplynu do sítě se zemním plynem [2].

3.3.2. Využití biometanu jako pohonné hmoty

Z ekonomické a technologické stránky vypadá využití bioplynu jako pohonné hmoty zajímavěji, protože ve srovnání s vtláčením bioplynu do plynárenské sítě je toto využití mnohem méně problematické a levnější. Výhřevnost směsi bioplynu / vzduch je asi jen o 15 % nižší než u směsi benzín / vzduch. Tudíž se očekává, že výkon motoru při stejném kompresním poměru bude cca o 15 % nižší. Ve vozidle je třeba mít tlakovou nádrž (20 - 25 MPa) a ta musí mít objem cca 200 litrů, což je pětikrát více než benzínová nádrž ve stejném cestovním rozsahu [2].

3.4. Čištění bioplynu

Čištění představuje proces odstranění nežádoucích příměsí z bioplynu. Za hlavní nežádoucí příměs se především považuje oxid uhličitý. Tato složka se odstraňuje za účelem zvýšení podílu energeticky hodnotného metanu, jehož zastoupení se následně pohybuje okolo 95 % obj. Před vlastním oddělováním CO₂ obvykle předchází vyčištění surového bioplynu od stopových látek například vody a také síry, která by negativně ovlivňovala další proces obohacování.

V současné technické praxi existuje mnoho technologií umožňující odstranění nežádoucích příměsí z bioplynu. Jednotlivé technologie se liší v principu separace, komplexnosti (některé odstraňují jen některé nežádoucí složky v bioplynu), velikosti zařízení a provozními náklady. Technologie se můžou kombinovat pro dosažení lepších výsledků čistoty biometanu. Čistící metody lze rozdělit do čtyř hlavních skupin podle typu separace. Většina průmyslových technologií funguje na principu absorpce, která může být chemická (chemisorpce) či fyzikální (fyzisorpce). Také se hojně používají technologie na principu adsorpce, hlavně metoda PSA. Dalšími možnými technologiemi jsou membránové procesy a kryogenní či biologické postupy. Rozdělení metod popisuje tabulka 3.4 [7], [13].

Cílem této kapitoly není zpracovat vyčerpávající přehled o všech technologiích čištění a provést podrobný popis všech metod. Zmíněny jsou pouze nejpoužívanější a nejdůležitější a je zde uveden stručný popis.

Metoda	Rozdělení	
Absorpce	Fyzikální	Purisol Selexol Rectisol Voda
	Chemická	MEA DEA MDEA
Adsorpce	Fluidní vrstva	AL ₂ O ₃ Zeolity Aktivní uhlí
	S regenerací	PSA TSA
Permeace	Vysokotlaké membrány	
	Nízkotlaké membrány	
Ostatní	Kryogenní Biologické	

Tabulka 3.3: Přehled technologií pro zušlechťování bioplynu na biometan

3.4.1. Odstranění oxidu uhličitého

Odstranění oxidu uhličitého z bioplynu se provádí za účelem zvýšení obsahu metanu na požadovanou úroveň. Má-li být CO_2 odstraněn, znamená to snížení objemu plynu cca o 40 %. Výběr metody se řídí podle následujících základních kritérií [3]:

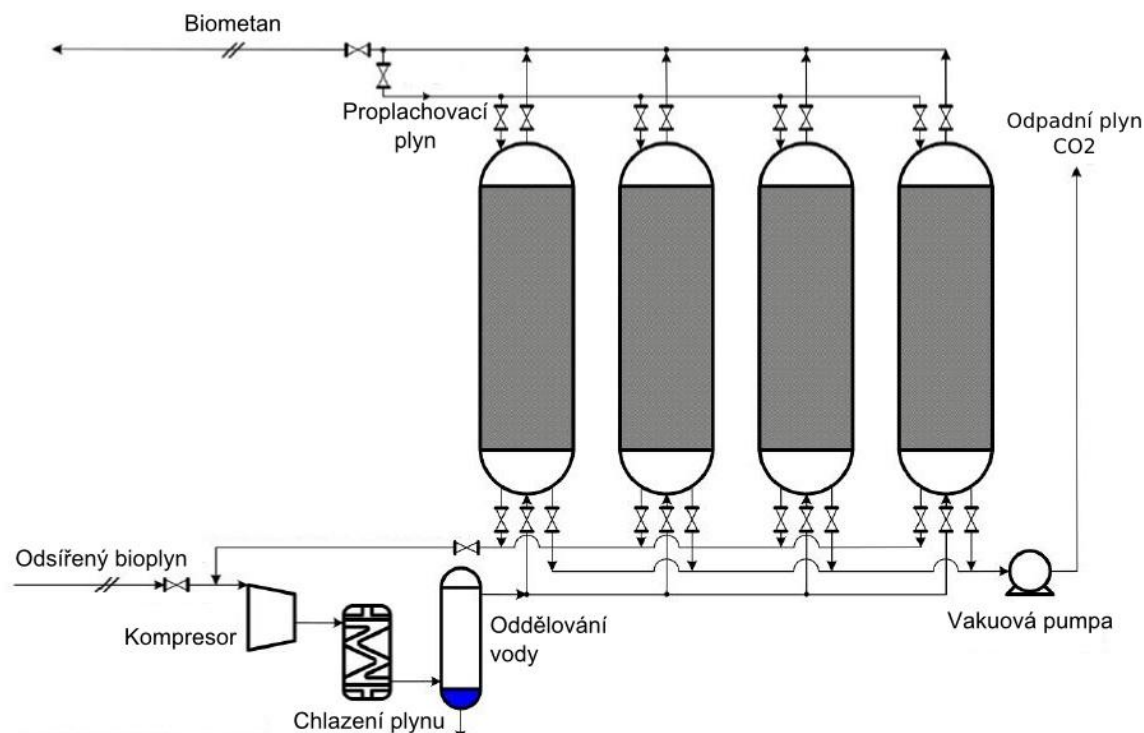
- Minimální požadovaná koncentrace oxidu uhličitého.
- Nízká spotřeba absorpčních materiálů, tj snadná regenerace, chemická a teplená stabilita aj.
- Minimální dopad na životní prostředí.
- Nízká cena a dobrá dostupnost.

Adsorpce – PSA

Metoda PSA (Pressure swing adsorption) funguje na principu separace CO_2 pomocí Van der Waalsových sil, které vážou molekuly CO_2 na povrch porézní látky. Adsorpce probíhá za zvýšeného tlaku a desorpce tzn. regenerace adsorbentu při sníženém tlaku, případně vakuu (technologie VPSA). V adsorbéru se cyklicky mění tlak, proto se proces nazývá adsorpce tlakovým skokem.

Pro zajištění plynulosti procesu bývá instalováno vždy několik adsorbérů, ve kterých se střídají jednotlivé tlakové fáze. Obrázek 3.3 znázorňuje procesní schéma úpravy bioplynu pomocí metody PSA. Bioplyn se na počátku stlačí na 0,4 - 0,7 MPa, a následně ochladí na teplotu cca 10 °C. Tímto se odloučí zkondenzovaná voda. Dále se plyn přivádí do adsorbéru, kde je umístěno molekulové síto. Na molekulovém síti – adsorbentu dochází k záchytu CO_2 , ale také H_2S , vody. Na adsorbentu se zachytává i metan, což je nežádoucí a ztrátové. Když se adsorbent nasytí, přepne se přívod plynu na jinou regenerovanou sadu adsorbérů. Takto vyčištěný plyn má koncentraci metanu až 98 %. Ztráty jsou s použitím této metody menší než 2 % [7].

Metoda je univerzální a vhodná pro jakýkoli průtok. Nevýhodou je nutnost předčištění, tedy odstranění H_2S . Dále se musí bioplyn stlačit na poměrně vysoký tlak, pokud se ovšem následně vtlačí plyn do sítě zemního plynu je tato nevýhoda irelevantní [13], [14], [15].



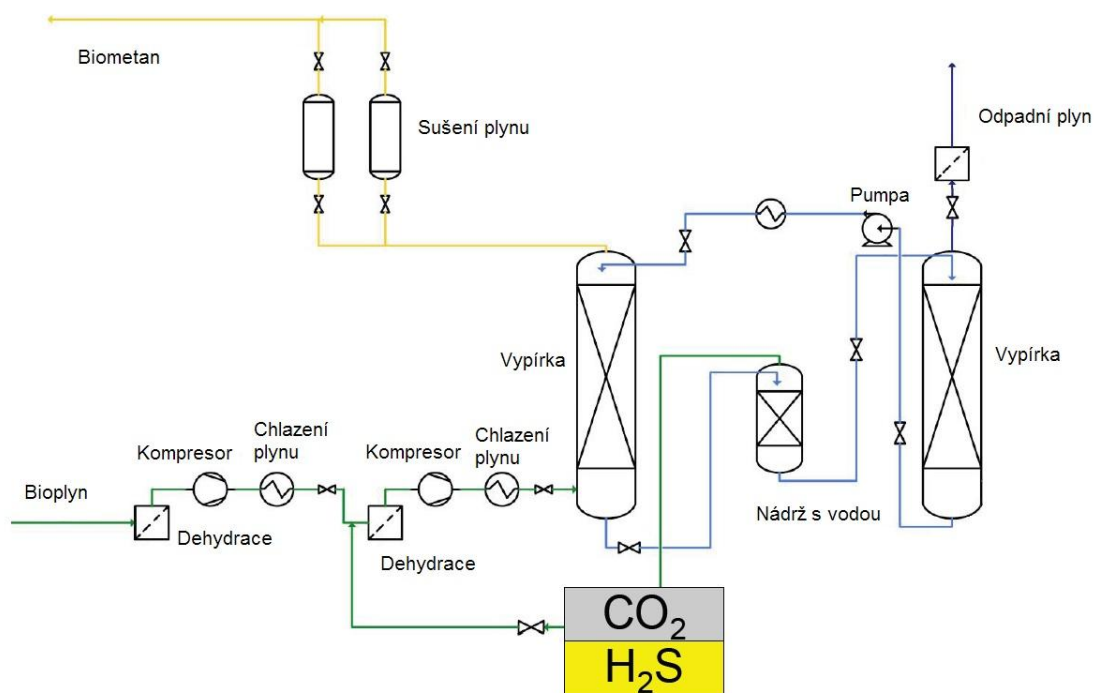
Obrázek 3.3: Schéma úpravy plynu pomocí metody PSA [12].

Absorpce vodní vypírkou

Procesy absorpce jsou založeny na principu rozdílné rozpustnosti separovaných látek a absorbentů. Jedná se hlavně o vodu a oxid uhličitý. Se zvyšujícím tlakem a klesající teplotou roste rozpustnost plynů v kapalinách. Z tohoto důvodu probíhá absorpční fáze za zvýšeného tlaku a regenerace za sníženého tlaku nebo zahřátím, popř. kombinací obou.

Nejčastěji se jako pracovní médium (rozpouštědlo) používá voda. Obrázek 3.4 znázorňuje schéma vodní vypírky. Voda je přiváděna do absorpčních kolon, do kterých se v protiproudém uspořádání vtlačí bioplyn pod tlakem cca 6 -10 bar. Pracovní teplota se pohybuje od 5 do 30 °C. Na konci procesu je odváděn plyn o obsahu metanu 95-98 %, který musí být po této proceduře ještě vysušen, protože obsahuje vodu a vodní páru. Tento proces neodstraní zbytkový obsah vzduchu, N_2 a O_2 . Pro větší účinnost se kolona vyplní vysoce porézním materiálem s velkou vnitřní plochou. Voda ze spodní části kolony je čerpána do expanzní nádoby a odtud po uvolnění na atmosférický tlak do desorpční kolony, kde se rozpuštěné plyny uvolňují za pomoci protiproudu vzduchu. Regenerovaná voda je většinou čerpána zpět do absorbéru.

Výhodou této metody je, že dokáže odstranit H_2S , ale i přesto se doporučuje ho odstranit ještě před vstupem do zařízení a to kvůli možnému poškození zanášení zařízení. Další výhodou je, že tato metoda může využívat k regeneraci vodu, což vede k úspoře pracovního média. Možným uspořádáním je také vodní vypírka bez regenerace vody. Výhodou jsou nižší investiční náklady a univerzálnost, nevýhodou je ale výrazně vyšší spotřeba vody [13], [15].

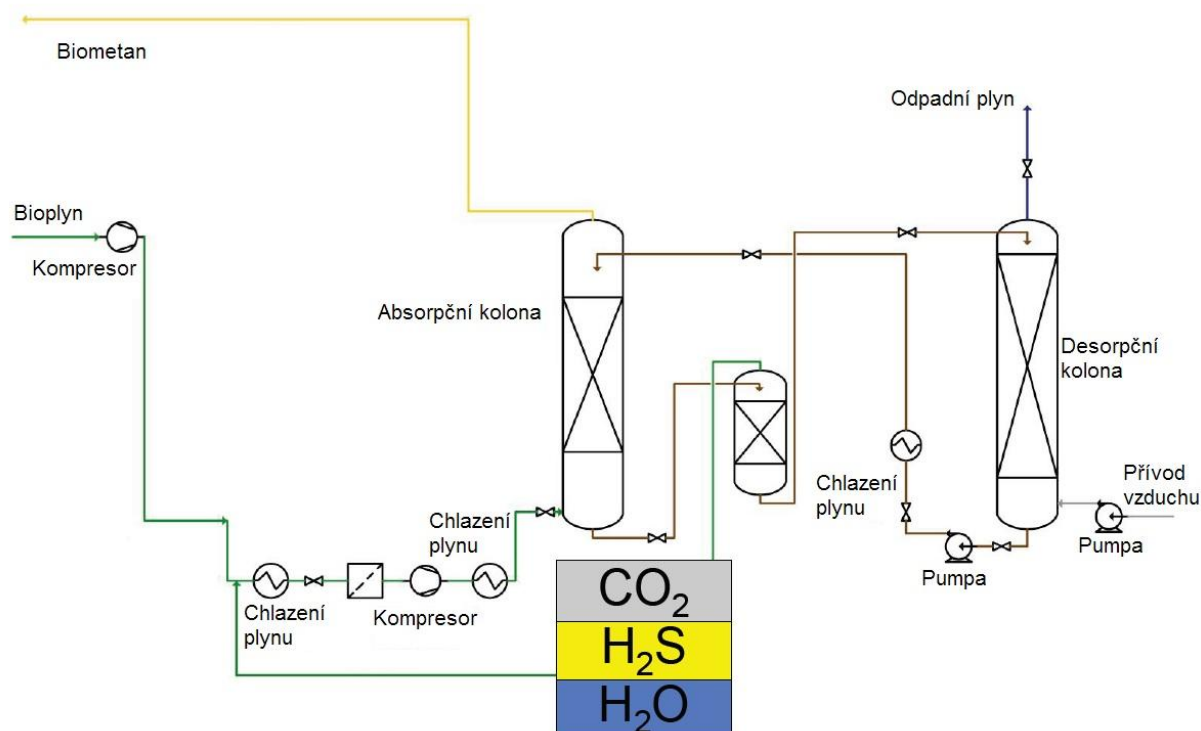


Obrázek 3.4: Schéma úpravy plynu pomocí vodní vypírky s regenerací [25].

Fyzikální absorpce

Fyzikální absorpce funguje na stejném principu jak vodní vypírka. Rozdíl mezi těmito technologiemi je v tom, že při fyzikální absorpci se využívá jako absorpční materiál organické rozpouštědlo. Podobné je i schéma metody, jak znázorňuje obrázek 3.5. Nejčastěji se jedná o polyetylen glykol známý pod názvem Selexol. K absorpci dochází za zvýšeného tlaku cca 8 bar. Regenerace probíhá při teplotě až 88 °C. Plyn po této proceduře může dosahovat až 98 % čistoty metanu, přičemž ztráty na metanu jsou přibližně do 2 %.

Výhodou této metody oproti mokré vypírce je výrazně vyšší rozpustnost CO_2 v absorpčním materiálu, což ve výsledku znamená, že je nutné použít výrazně menší zařízení a menší množství absorbentů pro stejné množství bioplynu jako u vodní vypírky. Další výhodou je absorpce vody, takže není nutné plyn dále vysušovat. Nevýhodou je používání dražšího absorbentu, nutnost plyn stlačovat na požadovanou hodnotu [8], [13].

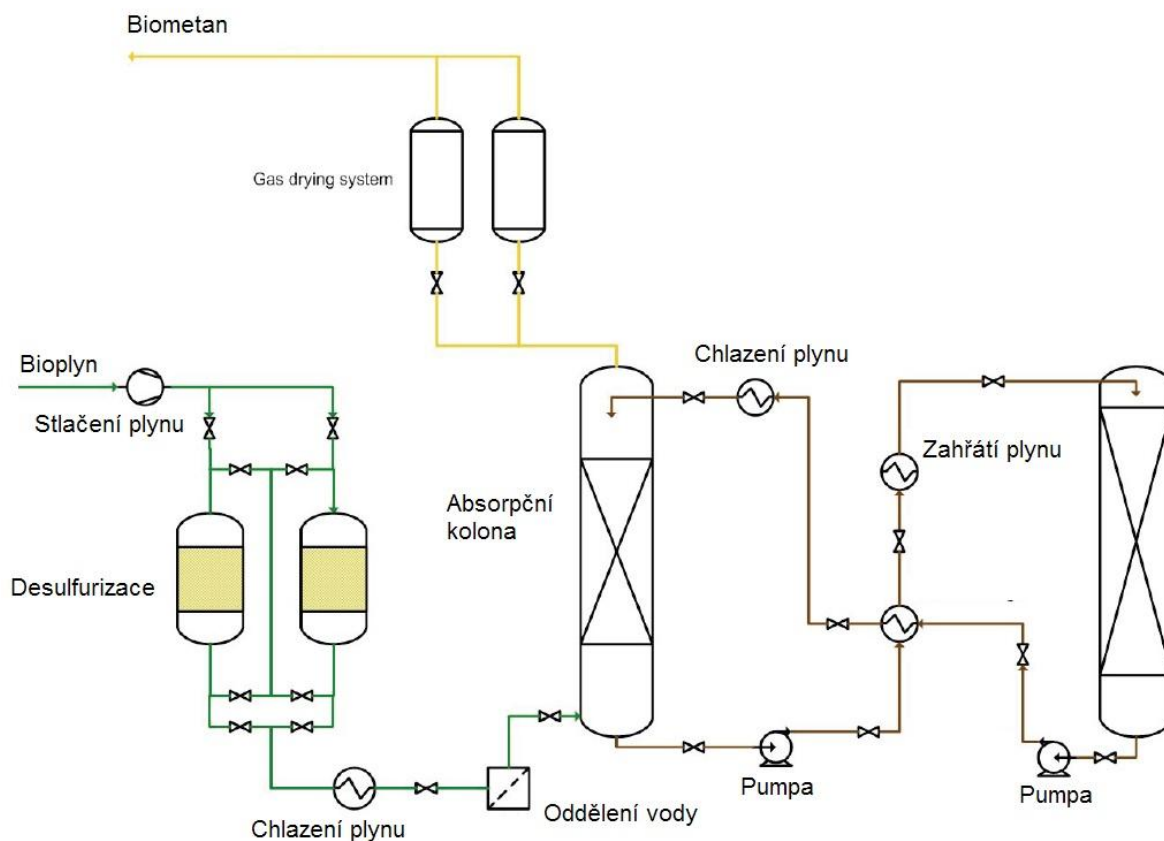


Obrázek 3.5: Schéma úpravy plynu pomocí fyzikální absorpce [25].

Chemická absorpce

Chemická absorpce je obdobným procesem fyzikální absorpce a vodní vypírky. Na rozdíl od těchto procesů však nedochází k čistě fyzikální absorpci, ale k navázání CO_2 vratnou chemickou reakcí. Desorpce pak probíhá za zvýšené teploty nebo ve vakuu formou zpětné chemické reakce. Z absorbérů se nejčastěji používají organické aminy, např. monoethanol amin, dieethanol amin. Schéma technologie je velmi podobné vodní vypírce, liší se jen v pracovních podmínkách a způsobu absorpce. Bioplyn je při vstupu stačován na cca 0,05 MPa, aby plyn překonal odpor sprchy a zchlazen na teplotu 10 °C. Takto upravený plyn dosahuje koncentrace biometanu 96 – 99 %. Regenerace se provádí zahřátím až na teplotu 160°C.

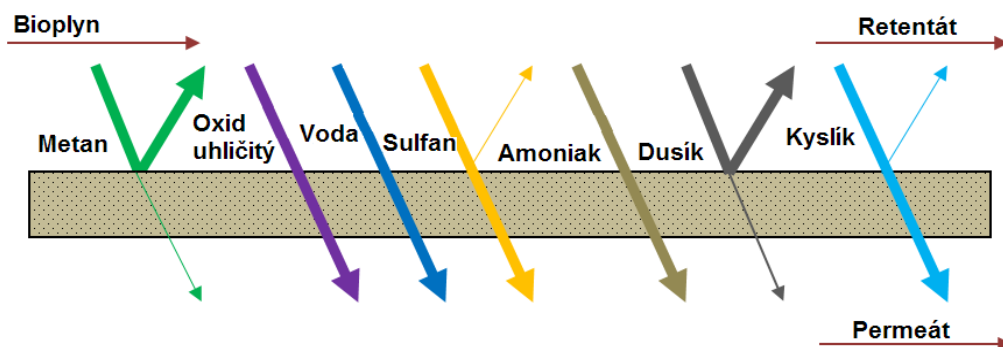
Nevýhoda této metody je většinou dražší absorbent a nutnost předčištění - odstranění H_2S (desulfurizace). Výhodou je vysoká kvalita a čistota zpracovaného plynu [13], [15].



Obrázek 3.6: Schéma úpravy plynu pomocí chemické absorpce [25].

Membránová separace

Princip membránové separace je založen na různé průchodnosti molekul danou membránou. Molekuly CO_2 prochází membránou a dostávají se na permeátovou stranu membrány. CH_4 neprochází membránou a zůstává na retentátové straně (viz. obrázek 3.7). Tím tedy vzniká proud plynu bohatý na metan. Membrány se dělí na vysokotlaké (8 - 10 bar) a nízkotlaké (cca 1 bar). Ve většině případů se pracuje při teplotách maximálně 70 °C. Také je nutné zabránit přístupu tuhých látek na membránu. Pro tuto technologii se používají typy membrán: spirální balená, válcová, dutá vlákna. Nejvíce se doporučují membrány z dutých vláken. Maximální čistota biometanu je 98 % [8]. V literatuře můžeme najít také zmínku o kombinovaném procesu membránové separace a absorpce monoethanolaminem [26].



Obrázek 3.7: Princip membránové separace [26].

Kryogenní postupy

Při kryogenní separaci CO₂ se bioplyn ochladí na velmi nízkou teplotu varu CO₂ (což je 78,5 °C při atmosférickém tlaku) a tekutý nebo tuhý se oddělí od plynné fáze. Metoda dosahuje účinnosti odstranění CO₂ téměř 100 %. Tato technologie má ovšem velké energetické nároky na dosažení kryogenní teploty [8].

3.4.2. Shrnutí základních technologií čištění CO₂

V tabulce 3.4 jsou shrnuty výhody a nevýhody jednotlivých metod pro zušlechťování bioplynu na biometan, které byly výše rozebírány. Tabulka 3.5 shrnuje technické parametry jednotlivých metod uváděné výrobcí čistících zařízení. Jako nejuniverzálnější se jeví metoda PSA a absorpce vodní vypírkou, protože je vhodná pro všechny typy průtoků a jejich účinnost je také vysoká.

Metoda	Výhody	Nevýhody
Adsorpce PSA	vysoce efektivní (95-98 % CH ₄)	vysoká investice do zařízení
	nízká spotřeba energie	nákladný provoz
	tolerantní k mechanickým nečistotám	
	i pro malé kapacity	
Absorpce vodní vypírkou	vysoká účinnost (> 97 % CH ₄)	vysoká investice do zařízení
	odstranění H ₂ S	velká spotřeba vody
	nízké ztráty CH ₄ (< 2 %)	znečištění bakteriemi
	tolerantní k mechanickým nečistotám	nízká flexibilita vzhledem ke vstupnímu plynu
	snadný provoz	
Fyzikální absorpce	vysoká účinnost (> 97 % CH ₄)	vysoká investice do zařízení
	odstranění H ₂ S, NH ₃ , HCN, H ₂ O	potřeba vysokých teplot
	nízké ztráty CH ₄	
	energeticky příznivější než vodní vypírka	
Chemická absorpce	vysoká účinnost (> 99 % CH ₄)	drahá investice
	levný provoz	teplo potřebné k regeneraci
	velmi nízké ztráty CH ₄ (< 0,1 %)	riziko koroze, srážení solí
Membránová separace	odstranění H ₂ S a H ₂ O	nízká selektivita membrány: kompromis mezi čistotou CH ₄ a množstvím zušlechtěného biometanu
	jednoduchá konstrukce	
	účinnost odstranění (> 96 % CH ₄)	
	nízké investice na provoz	
	jednoduchá obsluha	
	vysoká spolehlivost	vysoká čistota → ztráty CH ₄
Kryogenní postupy	vysoká účinnost (> 100 % CH ₄)	drahá investice a provoz
	žádné nežádoucí výsledné produkty	

Tabulka 3.4: Přehled hlavních výhod a nevýhod čistících technologií uvedených v kapitole 3.4 [29].

Technický charakter	Jednotka	Adsorpce PSA	Absorpce vodní vypírka	Fyzikální absorpce	Chemická absorpce	Membránová separace	
Tlak	[bar]	6 - 10 / 1	6 - 10	4 - 8	1	8 - 10	1
Pracovní teplota	[°C]	< 40	5 – 25	až 88	160	< 40	
Max. čistota	[%]	98	98	98	99	98	
Nutné předčištění	-	odsíření	NE	NE	odsíření	NE (ale doporučuje se)	
Možnost odstranění O ₂ a N ₂	-	ANO	NE	NE	NE	ANO	
Průtoky	-	univerzální	univerzální	střední	střední, vyšší	malé, střední	

Tabulka 3.5: Shrnutí technických parametrů čistících metod uvedených kapitole 3.4.

3.4.3. Odstranění síry

Síra se v bioplynu nejčastěji nachází v podobě sulfanu. Odsíření je po odstranění vody nejdůležitějším opatřením ke snížení koroze. Technologii pro odstranění H₂S z bioplynu existuje mnoho, uvedeny jsou zde pouze základní:

Biologické odstranění

Biologické odstraňování H₂S ve vodním prostředí se dosahuje pomocí sírných bakterií (řádu Thiobacillus a Sulfolobus), které oxidují v reaktoru v aerobním prostředí přítomný vodík na síru a sírany. Tento proces je ovšem závislý na pH a teplotě prostředí, a proto musí oxidace probíhat v optimálním poměru H₂S a O₂ ze dvou hlavních důvodů:

- Kyslík zabíjí metanové bakterie, a proto musí celý zoxidovat se sulfanem, aby nedocházelo ke snižování produkce metanu.
- Při přebytečném množství kyslíku hrozí vznik výbušné směsi s metanem a nebezpečí exploze v reaktoru.

K jednoduché degradaci sulfanu může být dosaženo imobilizací uvnitř reaktoru na stěnách nad úrovní substrátu. Zejména v menších reaktorech je toto řešení výhodné. S tímto druhem imobilizace dochází k poruchám procesu vyhívání a snižuje se produkce bioplynu, protože metanové bakterie jsou striktně anaerobní.

Účinnost této metody a tím kvalita zpracovaného plynu je při této proceduře nižší. Takto vyčištěný plyn se nehodí pro vtlačení do sítě zemního plynu nebo palivo pro vozidla, protože obsahuje kyslík, je však dostačující pro spalování v kogeneračních jednotkách [2], [9].

Srážení sulfanu

Tato metoda bývá výhodná, jelikož nevyžaduje žádné přídavné aparáty. Jedná se o odsiřovací proces přímo v reaktoru [1].

Přidáním kladných iontů Fe^{2+} nebo Fe^{3+} například ve formě FeCl_2 , FeCl_3 nebo FeSO_4 do fermentoru se vyloučí téměř nerozpustný sulfid železa, který je následně odstraněn i s digestátem. Tato metoda se používá především u velkých digestoří jako první fáze čištění nebo v případech, kdy je povoleno množství sulfidu v bioplynu nad 1000 ppm [4].

Mokré vypírání sulfanu

Pro mokré vypírání sulfanu se může použít praní alkalickými roztoky (roztoky Na_2CO_3 , K_2CO_3 , K_3PO_4 , soli slabých organických kyselin, monoethanolain aj.), praní suspenzemi sloučenin těžkých kovů v alkalickém roztoku (suspenze Fe_2O_3 v roztoku Na_2CO_3) nebo roztoky solí těžkých kovů v alkalickém roztoku (roztoky solí Fe^{3+} , Cu^{2+}), praní organickými rozpouštědly (methanol, dimethylformamid a praní oxidovanou formou redoxního systému, jež vylučuje ze sulfidu přímo síru a regeneruje se vzduchem. Pro praní se většinou využívají absorpční věže (pračky) s náplní [2].

Odstranění sulfanu chemickou oxidací

Toxický sulfan lze separovat také pomocí chemické oxidace. Jako nejběžnější činidlo se používá chlór, peroxid vodíku a manganistan draselný. Oxidace pak probíhá dvěma směry v závislosti na pH prostředí. Při pH nižším než 7,5 probíhá oxidace na elementární síru, při pH v zásadité oblasti nad 7,5 probíhá oxidace až na kyselinu sírovou [27].

Odstranění pomocí adsorpce

Odsíření mimo reaktor lze uskutečnit také využitím klasického adsorpčního postupu. Při separaci H_2S se většinou využívá adsorpce na plynárenské hmotě či aktivním uhlí:

- *Na plynárenské hmotě*
Jedná se o běžnou metodu používanou v plynárenství. Principem je adsorpce sulfanu na plynárenské hmotě, kterou tvoří hydratovaný oxid železitý. Čistící hmota při úplném nasycení obsahuje až 15 % hm. síry [1].
- *Na aktivním uhlí*
Pokud je sulfan sorbován i desorbován za nepřítomnosti kyslíku, je možné z aktivního uhlí odhánět nezreagovaný sulfan. Síra se potom koncentruje na aktivním uhlí. Takto nasycené uhlí je třeba regenerovat extrakčně nebo termicky za teplot okolo 500 °C (tato desorpce musí probíhat v inertním plynu, aby se síra nespalovala na oxid siřičitý). Čistota plynu pak dosahuje hodnot pod 1 mg/m³ sulfanu [1].

3.4.4. Odstranění dalších součástí

Odstranění vody

Bioplyn obsahuje zbytky vody a páry, které mohou způsobit v zařízení korozi. Většinou se jedná jen o zadržení kapek či pěny. Kapky se běžně odstraňují použitím různých filtrů a cyklónů [11]. Je-li potřeba dosáhnout vyšší kvality čištění, lze použít i jiné metody jako:

- Chlazení a komprese
- Absorpce vody
- Adsorpce vody

Zvyšováním a snižováním tlaku nebo teploty lze dosáhnout kondenzace vody, která může být následně odstraněna. Největší podíl vody kondenzuje mezi teplotami 0 až 5 °C, toho lze dosáhnout zabudováním potrubí s bioplynem do země, kde je voda ochlazována [1], [4]. Spolu s vodní párou se ve vodě odlučují také stopové plyny jako je sulfan, amoniak a aerosoly [11].

Voda může být také separována pomocí adsorpce např. na silikagelu nebo aktivním uhlí či molekulárních sítích. Nevýhoda adsorpce je nákladná termická regenerace absorbentů. Druhou nevýhodou je rozklad halogenových uhlovodíků vznikající při desorpci, které reagují s vodou za vzniku kyseliny chlorovodíkové (HCl), která poškozuje adsorbenty. Dalšími možnostmi odstranění vody jsou v glykolových roztocích. Tyto technologie nejsou vhodné, pokud bioplyn obsahuje tepelně nestálé halogenové uhlovodíky. Opět vzniká HCl, která okyseluje prací médium a způsobuje jeho polymerizaci [4].

Vhodná metoda se jeví kombinace chlazení a vypírání glykoly, kdy se při nižších teplotách nerozkládají halogenové uhlovodíky a nedochází ke vzniku HCl [8].

Odstranění siloxanů

Siloxany mohou být odstraněny pomocí fyzikální absorpce. Úplné odstranění siloxanů je obtížné dosáhnout, protože jsou velmi prchavé a snadno unikají z absorbentu. Tento problém nevzniká u chemické absorpce za použití silných kyselin (např. kys. dusičná). Použití kyselin však může být problematické vzhledem k jejich koroznímu potenciálu [29].

Dalším možným způsobem odstraňování organických sloučenin křemíku z bioplynu je jejich adsorpce na vhodných adsorpčních materiálech. Používá se aktivní uhlí, aktivní hliník či silikagel. Tyto metody se vyznačují vysokou účinností odstranění siloxanů a to více než 95 %. Siloxany se separují stejnými metodami jako sulfid, což je výhodné, viz výše v kapitole odstranění síry [4].

Teoretickou eventualitou je odstraňování siloxanů pomocí kryogenních metod, které jsou velmi účinné. Vyžadují ovšem vysoké náklady na provoz a proto se nepoužívají [29].

Odstranění kyslíku a dusíku

Kyslík většinou není obsažen v bioplynu, nicméně pokud je přítomen, je většinou přítomen i dusík. Tyto plyny mohou být odstraněny adsorpcí na aktivním uhlí, molekulárních sítích nebo membránách. Mohou být také odstraněny do určité míry pomocí odsiřovacích procesů nebo v jiné fázi procesu zušlechťování bioplynu. Obě sloučeniny je obtížné i finančně náročné odstranit, a proto je lepší jejich přítomnosti předcházet [2].

Odstranění amoniaku

Amoniak vzniká při rozkladu bílkovin. Z bioplynu je obvykle oddělen při sušení nebo i při čištění oxidu uhličitého. Samostatné čištění amoniaku není proto nutné [4].

4. Stav nakládání s biometanem v Evropě

Trh s bioplynem a biometanem se výrazně liší napříč evropskými zeměmi. Státy Evropy můžeme rozdělit do dvou skupin. V jedné skupině jsou státy se zkušenostmi či tradicí s využíváním biometanu jako paliva či vtláčením do plynárenských sítí. Mezi ně se řadí Švédsko, Německo, Švýcarsko a Nizozemsko. Tyto státy disponují prověřenými technologiemi na zušlechťování bioplynu a nachází se zde více než 170 zařízení upravujících bioplyn na biometan [30].

Ve druhé skupině se objevují země, které se stále nacházejí v informační fázi. Do druhé skupiny patří například Rakousko a Francie. Obvykle tyto státy mají dobré zemědělské a ekonomické podmínky pro výrobu biometanu, ale jsou stále v raném stádiu vývoje v bioplynovém průmyslu. V této skupině jsou i státy, ve kterých zařízení na zušlechťování bioplynu na biometan zatím neexistují a jsou jimi například Česká republika, Slovensko a Polsko [30].

Podmínky pro produkci biometanu jsou individuální, každá země přijala jiný přístup k řešení výzev a překážek týkajících se využívání biometanu. Následující kapitola vždy popisuje stav ve vybraných státech dle třech aspektů: technologický stav, ekonomicko-tržní hledisko, požadavky na kvalitu. Tyto státy jsou zvoleny tak, aby reprezentovaly zástupce ze dvouskupinového rozdělení uvedeného výše.

4.2. Státy se zkušenostmi s používáním biometanu

4.2.1. Německo

Německo v produkci bioplynu i biometanu v Evropě jednoznačně vede. Toto je výsledkem neustálé německé politické podpory. K roku 2011 bylo v Německu evidováno více než 7000 bioplynových stanic a celkem 84 bioplynových stanic, které vtláčely biometan do sítě se zemním plynem nebo dodávaly bioplyn jako palivo pro vozidla. Podíl bioplynové energie ze všech obnovitelných zdrojů je v Německu přibližně třetinový [30], [32].

Technologický stav

Vyrobený biometan pochází především ze zemědělských bioplynových stanic, jak uvádí tabulka 4.1. Čistírny odpadních vod či skládky bioplyn většinou nezušlechťují a využívají pouze vyrobený bioplyn. Skoro 90 procent zařízení mají průtoky do 1500 Nm³/h jak popisuje tabulka 4.4. Použití čistících technologií v Německu není vyhraněné. Rovnoměrně se využívají všechny typy technologií. Nejvíce je zastoupena technologie na principu chemické absorpce, dále technologie PSA a vodní vypírky (viz tabulka 4.3). Tabulka 4.2 uvádí nejčastější využití biometanu, tedy vtláčení do sítě se zemním plynem.

Parametr	Počet stanic	Celkový podíl stanic [%]
Zemědělství	54	93
ČOV	2	3,5
Neuvedeno	2	3,5

Tabulka 4.1: Přehled zdrojů biometanových stanic v Německu [31].

Parametr	Počet stanic	Celkový podíl stanic [%]
Palivo pro vozidla / palivo	1	1,7
Vtlačení do plynárenské sítě	55	94,9
Neuvedeno	1	1,7
Kombinace	1	1,7

Tabulka 4.2: Přehled využití biometanových stanic v Německu [31].

Parametr	Počet stanic	Celkový podíl stanic [%]
PSA	17	29,3
Vodní vypírka	14	24,1
Chemická absorpce	19	32,8
Membrána	1	10,4
Fyzikální absorpce	6	1,7
Neuvedeno	1	1,7

Tabulka 4.3: Přehled používaných technologií k zušlechťování bioplynu v Německu [31].

Rozdělení [Nm ³ /h]	Počet	Celkový podíl stanic [%]
0-500	16	27,6
500-1500	34	58,6
1500-3000	4	6,9
3000-5000	1	1,7
nad 5000	3	5,2

Tabulka 4.4: Průtoky surového bioplynu zařízení zušlechťující bioplyn v Německu [31].

Ekonomicko-tržní hledisko

Podle předpisu Mesenberg vydaného v srpnu 2007 chce Německo do roku 2020 snížit emise oxidu uhličitého o 20 %. S rozhodnutími o vyřazení jaderné energetiky a klimatických cílech je důležité rychlé a úspěšné nasazení obnovitelných zdrojů v energetice. Německo plánuje zvýšit podíl obnovitelných zdrojů energie až o 30 % a v dopravě (biopaliva) až o 10 %. Dalším národním cílem je do roku 2020 vtlačet do sítě se zemním plynem $6 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ biometanu a do roku 2030 až $1 \cdot 10^{10} \text{ m}^3$ (s celkovou roční spotřebou $94 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ zemního plynu), což se považuje za velmi ambiciózní, protože v roce 2011 bylo dosaženo pouze 5 % z plánu. Na trh se zemním plynem dohlíží federální agentura Bundesnetzagentur, která má na starosti rozvod elektřiny, plynu i telekomunikační sítě [30].

K připojení do plynárenské sítě se vyjadřuje vyhláška Gasnetzzugangsverordnung. V podstatě stanovuje rozdělení 25 % / 75 % mezi žadatelem o připojení a provozovatelem sítě. Jestliže je vzdálenost mezi zařízením zušlechťujícím bioplyn a připojením do distribuční sítě menší než 1 km, tak producent biometanu bude hradit částku na vytvoření připojení maximálně do 250 000 € (6 500 000 Kč). Když bude vzdálenost větší než 10 km, tak musí producent biometanu hradit celkové náklady na připojení k plynárenské síti. Provozovatel sítě vlastní práva na připojení a je povinen zajistit kompresi biometanu,

odorizaci, měření plynu a nastavení výhřevnosti (přes 40 bioplynových stanic přidává propan do biometanu [23]). Připojení k distribuční síti má velký význam pro celkový zisk a provoz celého zařízení, a proto je dána minimální dostupnost připojení stanice k síti a to 350 dnů v roce (96 % z roku), která musí být zajištěna provozovatelem sítě [30].

V roce 2000 vstoupil do platnosti zákon o obnovitelných zdrojích energie (Erneuerbare Energien Gesetz). Energie z obnovitelných zdrojů má přednostní právo k odběru a konkrétní tarify výkupních cen. Jakmile biometanové zařízení začne produkovat plyn, automaticky dostane tarif výkupních cen na 20 let dopředu. V závislosti na požadavcích na biometan jsou výrobci a uživatelé povinni poskytnout doklad o původu plynu. Proto byl v únoru 2011 vytvořen německý bioplynový registr, který umožňuje výrobcům, obchodníkům a spotřebitelům dokumentovat obchodování nebo nakládání s bioplynem [30].

Požadavky na kvalitu

Německý svaz pro zemní plyn a vodu (Deutscher Verein des Gas und Wasserfaches) se stará o poskytování technických norem. Požadavky na jakost plynu jsou uvedeny v normě DVGW G260 (2008) a G262 (2004). Základní nároky na plyn vtláčený do plynárenské sítě jsou uvedeny v tabulce 4.5. Tato norma rozlišuje dva typy plynu: typ H, typ L. Další požadavky ohledně odorizace uvádějí normy G280-1 a G280-2. Norma G262 udává pravidla pro možnost vtláčení biometanu jako doplňkového plynu, kromě vtláčení biometanu jako náhradního zemního plynu. To znamená, že biometan různých výhřevností může být vtláčen do plynárenských sítí, pokud výsledná kvalita směsi plynu je v souladu se specifikací [23], [30].

Parametr	Jednotka	Plyn typu H	Plyn typu L
Wobbeho index	[kWh/Nm ³]	12,8 - 15,7	46,1 - 56,5 (nebo vyšší)
	[MJ/Nm ³]	10,5 - 13,0	37,8 - 46,8 (nebo vyšší)
Spalné teplo	[kWh/Nm ³]	8,4 - 13,1	
	[MJ/Nm ³]	30,2 - 47,2	
Metan	[% obj.]	-	
Oxid uhličitý	[% obj.]	< 6	
Kyslík	[% obj.]	< 0,5 (vysušený plyn < 3)	
Sulfan	[mg/Nm ³]	< 5	
Celkový obsah síry	[mg/Nm ³]	< 30	
Siloxany	[mg/Nm ³]	-	

Tabulka 4.5: Požadavky na plyn vtláčený do sítě se zemním plynem podle DVGW G260, G262 [23].

4.2.2. Nizozemsko

V roce 2012 tvoří podíl obnovitelné energie z celkové energie v Nizozemsku 4,7 % a cílem je do roku 2020 dosáhnout 14 %. V současné době se v Nizozemsku nachází v provozu 140 bioplynových a 13 biometanových stanic [34].

Technologický stav

Nizozemsko je stát, který výrazně přispěl svými zkušenostmi se zušlechťováním bioplynu a stal se tak důležitým hráčem na trhu s biometanem. První zařízení na zušlechťování bioplynu bylo spuštěno už v roce 1987. Nizozemský biometan pochází hlavně z biologických zemědělských odpadů (viz tabulka 4.6). Všechny stanice vyrábějící biometan ho dále vtlačují do sítě se zemním plynem. Více než polovina těchto stanic má střední průtoky přibližně 1000 Nm³/h, tedy více než 500 Nm³/h, což shrnuje tabulka 4.9. Použití metod čištění není vyhraněné. Využívány jsou všechny technologie, ale nejvíce je zastoupena metoda pomocí membrán, jak uvádí tabulka 4.8 [30], [35].

Parametr	Počet stanic	Celkový podíl stanic [%]
Zemědělství	7	53,8
ČOV	2	15,4
Skládky	4	30,8

Tabulka 4.6: Přehled zdrojů biometanových stanic v Nizozemsku [31].

Parametr	Počet stanic	Celkový podíl stanic [%]
Zemědělství	13	100
ČOV	0	0
Kombinace	0	0

Tabulka 4.7: Přehled využití biometanových stanic v Nizozemsku [31].

Parametr	Počet stanic	Celkový podíl stanic [%]
PSA	2	15,4
Vodní vypírka	3	23,1
Chemická absorpce	1	7,6
Membrána	4	30,8
Neuvedené	3	23,1

Tabulka 4.8: Přehled používaných technologií k zušlechťování bioplynu v Nizozemsku [31].

Rozdělení [Nm ³ /h]	Počet	Celkový podíl stanic [%]
0-50	1	7,6
50-100	1	7,6
100-200	1	7,6
200-500	2	15,4
nad 500	8	61,8

Tabulka 4.9: Průtoky surového bioplynu zařízení zušlechťující bioplyn v Nizozemsku [31]

Ekonomicko-tržní hledisko

Ze všech evropských zemí má Nizozemsko největší zásoby zemního plynu a jsou též dodavatelem zemního plynu pro Německo, Belgie, Itálii a Francii. Zemní plyn se využívá především pro výrobu tepla a elektřiny. V Nizozemsku jezdí přibližně 4300 vozidel na zemní plyn a k dispozici je 85 veřejných a 65 soukromých čerpacích stanic. Toto je možným důvodem méně rozvinutého biometanového trhu v dopravě nenabízející větší potenciál v blízké době [30].

Nejdůležitější podpora energie z obnovitelných zdrojů a tedy i biometanu je vyhláška holandské vlády Stimulering Duurzame Energie (SDE +) z roku 2012, která poskytuje dotace pokrývající rozdíl mezi výrobními náklady a cenami energií. Existuje 5 kategorií dotací v rozmezí od 0,483 € / Nm³ až 1,035 € / Nm³. Tento systém má daný rozpočet, kdy každá kategorie má své požadavky. Systém funguje na pravidle, kdo přijde dříve, je upřednostňován. Zvýhodňovány jsou projekty s nejnižšími náklady na energii. Tyto tarify jsou garantovány na dobu 12-ti let s tím, že sazby se každoročně upravují podle vývoje cen fosilních paliv [30].

Požadavky na kvalitu

Nizozemsko je jednou z mála zemí v Evropě, která praktikuje vtlačení biometanu do sítě se zemním plynem ze všech zdrojů, tedy i ze skládek. I tak musí ale splňovat vysoké požadavky na kvalitu. Kvalita biometanu je dána propozicí, která byla aktualizována v roce 2009 nizozemskými provozovateli distribuční soustavy zemního plynu (DTe). Nizozemské potrubí je z oceli, která je považována za náchylnější ke korozi, což ovšem klade zvýšené nároky na obsah vody a kyslíku v biometanu [31]. Nizozemsko je rovněž jedinou zemí, která povoluje minimální obsah siloxanů v biometanu (viz tabulka 4.10).

Parametr	Jednotka	Hodnota
Wobbeho index	[kWh/Nm ³]	-
	[MJ/Nm ³]	43,46 - 44,41
Spalné teplo	[kWh/Nm ³]	8,8-10,8
	[MJ/Nm ³]	31,6-38,7
Metan	[% obj.]	-
Oxid uhličitý	[mol %]	< 6 (pro regionální síť < 10 - 10,3)
Kyslík	[% obj.]	< 0,5
Sulfan	[mg/Nm ³]	< 5
Celkový obsah síry	[mg/Nm ³]	< 45
Siloxany	[ppmv]	< 5

Tabulka 4.10: Požadavky na plyn vtlačенý do sítě se zemním plynem v Nizozemsku [23].

4.2.3. Švédsko

Švédský parlament rozhodl, že nejpozději v roce 2020 by měl být ve Švédsku podíl energie obnovitelných zdrojů z celkové energetické spotřeby aspoň 50 %. Současný podíl energie v odvětví dopravy by měl vzrůst alespoň o 10 %. Vládní vize je taková, že do dvaceti let bude vozový park nezávislý na fosilních palivech a do roku 2050 se Švédové zavázali dodávat energii s nulovou emisí uhlíku [30].

Technologický stav

Švédsko má zkušenosti s výrobou bioplynu již od roku 1960, kdy se v čistírnách odpadních vod snažili snížit množství kalu. Později začali používat i další substráty pro výrobu bioplynu. I tak je ale ve Švédsku skoro polovina zařízení, které mají za zdroj bioplynu čistírnu odpadních vod. Nejčastější upotřebení biometanu je formou paliva pro vozidla. V roce 2010 bylo vyrobeno 608 GWh biometanu z nichž se 572 GWh prodalo jako pohonná hmota. V tomto je Švédsko nejúspěšnější v Evropě, neboť podíl automobilů na biometan mezi vozidly na CNG přesahuje již 60 %. Nejčastější technologií pro odstraňování CO₂ z bioplynu je vodní vypírka, což také uvádí tabulka 4.13. Švédské stanice jsou spíše zaměřeny na střední a nižší průtoky, jelikož více než 50 % zařízení má průtok do 500 Nm³/h [30], [33].

Parametr	Počet stanic	Celkový podíl stanic [%]
Zemědělství	11	19
ČOV	20	34,5
Neuvedené	11	19
Kombinace	16	27,5

Tabulka 4.11: Přehled zdrojů biometanových stanic ve Švédsku [31].

Parametr	Počet stanic	Celkový podíl stanic [%]
Palivo pro auta / palivo	47	81,1
Vtlačení do plynárenské sítě	7	12,1
Neuvedené	2	3,4
Kombinace	2	3,4

Tabulka 4.12: Přehled využití biometanových stanic ve Švédsku [31].

Parametr	Počet stanic	Celkový podíl stanic [%]
PSA	8	13,8
Vodní vypírka	41	70,7
Chemická absorpce	7	12,1
Kryogenní postupy	2	3,4

Tabulka 4.13: Přehled používaných technologií k zušlechťování bioplynu ve Švédsku [31].

Rozdělení [Nm ³ /h]	Počet	Celkový podíl stanic [%]
0-50	5	8,3
50-100	4	6,7
100-200	8	13,3
200-500	24	40
500-1500	16	26,7
nad 1500	3	5

Tabulka 4.14: Průtoky surového bioplynu zařízení zušlechťující bioplyn ve Švédsku [31].

Ekonomicko-tržní hledisko

Švédsko začalo biometan používat jako palivo pro auta v roce 1996 a od té doby stále vyvíjí velké úsilí, aby tento trend pokračoval. Toto se projevuje i ve veřejné dopravě, protože více než 15 % autobusů jezdí na biometan. Bioplynová vozidla jsou zde osvobozena od mýtného a v některých městech mají parkovné zdarma [30].

Švédsko používá několik nástrojů, jak zvýšit podíl obnovitelných zdrojů a snižovat emise uhlíku. Jedním z nich jsou tzv. Švédské certifikáty. Tyto certifikáty získávají výrobci bioplynu od roku 2003 a mají platnost 15 let až do roku 2035. Množství certifikátů, které dodavatelé musí nakoupit, se každoročně zvyšuje s poptávkou trhu. Do toho systému od roku 2012 vstoupilo také Norsko za účelem vytvoření většího harmonizovaného trhu. Ovšem výhody z certifikátů pro výrobce bioplynu se nepovažují za atraktivní. Důležitější je, že výrobci jsou osvobozeni z placení daní z energií a oxidu uhličitého při výrobě paliv neobsahujících CO₂. Další výhody plynou hlavně pro vlastníky vozidel šetrných k životnímu prostředí [23], [30].

Požadavky na kvalitu

Zákon o zemním plynu (Naturgaslag) stanovuje právní rámec pro vtlačení plynů do plynárenských sítí, také vymezuje pravidla ohledně plynovodů a týká se i skladování a obchodování se zemním plynem. Tento zákon říká, že sazby pro přenos a skladování zemního plynu musí být přiměřené, objektivní a nediskriminační. Toto se týká také bioplynu z biomasy. Švédsko je jednou z mála zemí na světě s vnitrostátní normou pro zařízení na výrobu bioplynu jako pohonné hmoty. Standardní švédská norma SS 155438 "Motorové paliva – Bioplyn jako palivo pro vysokorychlostní Ottovy motory," která platí od roku 1999 a je používána i pro vtlačování plynu do sítě se zemním plynem. SS 155438 stanovuje, že obsah metanu musí být vyšší než 95 % a definuje limity pro rosný bod plynu, hodnoty síry atd. Ve Švédsku se běžně do biometanu přidává propan (někdy až 9 % obj.), pokud je distribuován v síti se zemním plynem, protože je to nutné k dosažení vysoké výhřevnosti dánského plynu, který Švédsko odebírá. Norma také rozlišuje, jak uvádí tabulka 4.15, dva typy plynů: typ A, typ B. Rozdělení se liší v obsahu metanu, kdy typ A musí obsahovat 97 % ± 1 % metanu a typ B ± 2 %. Dále se toto rozdělení týká vozidel bez lambda sondy (typ A) a vozidel s lambda sondou (typ B) [23], [30].

Parametr	Jednotka	Typ A	Typ B
Wobbeho index	[MJ/Nm ³]	44,7 - 46,4	43,9 - 47,3
Spalné teplo	[kWh/Nm ³]	-	
	[MJ/Nm ³]	-	
Metan	[% obj.]	>97	
Oxid uhličitý	[% obj.]	< 4	
Kyslík	[% obj.]	< 1	
Sulfan	[mg/Nm ³]	< 5	
Celkový obsah síry	[mg/Nm ³]	< 23	
Siloxany	[mg/Nm ³]	-	

Tabulka 4.15: Požadavky na plyn vtlačovaný do sítě se zemním plynem a používaný jako palivo pro vozidla [23].

4.3. Státy bez výraznějších zkušeností s používáním biometanu

4.3.1. Česká Republika

V současné době se v Česku zušlechťování bioplynu nevyplácí, protože podle zkušeností ze zahraničí by úprava bioplynu zatížila cenu až na dvojnásobek ceny zemního plynu. Nový zákon o obnovitelných zdrojích by však mohl zavést podporu pro biometan a rozšířit tak zájem a přispět ke vzniku prvních zařízení na výrobu a dodávku biometanu do veřejné plynárenské sítě, ať už pro jakékoliv konečné využití [13].

Technologický stav

V České republice bylo v únoru 2012 registrováno 327 bioplynových stanic [36]. Ovšem výroba metanu dosud nemá žádnou tradici. Dle serveru czba.cz (Česká bioplynová asociace) žádná biometanová stanice v Česku zatím neexistuje a počet pilotních návrhů není přesně znám. Připraveno je několik projektů, ale žádný není dosud spuštěn ani do stavebně projektové přípravy.

Ekonomicko-tržní hledisko

Parlament České republiky v květnu schválil prezidentem vetovaný nový zákon č. 369/9 Sb. o podporovaných zdrojích energie (ZPZE) nabývající platnosti k 1. 1. 2013. Budoucí systém podpory je zakotven v národním akčním plánu (NAP), který stanovuje závazné horizonty pro dosažení podílu elektrické energie k celkové produkci. NAP nabývá charakter obecně závazného právního předpisu, který musí navrhnout ministerstvo průmyslu a obchodu a schválit vláda ČR. V současnosti NAP navrhuje do roku 2020 podíl 13,5 % elektřiny z obnovitelných zdrojů k celkové produkci. NAP dále stanovuje cíle pro nové technologie. Vyhodnocení NAPu by mělo probíhat jednou za dva roky, přičemž Energetický regulační úřad (ERÚ) bude zveřejňovat informace o hodnotě výrobě elektřiny z obnovitelných zdrojů. Pokud dojde v některém roce k dosažení cílů NAP, tak ERÚ už pro nové zařízení vyrábějící biometan uvedené do provozu od 1. ledna dva roky poté žádnou podporu nestanoví. Biometan by měl být finančně podporován ve formě zelených bonusů. Zelený bonus na biometan je stanoven v Kč / MWh spalného tepla a poskytován v ročním režimu. ERÚ je povinen stanovit zelený bonus na biometan tak, aby pro rok, kdy je výroba biometanu uvedena do provozu, činil nejvýše 1700 Kč / MWh spalného tepla [37], [38], [39].

Požadavky na kvalitu

V České Republice určuje požadavky a technická pravidla na kvalitu plynů bohatých na metan norma TPG 902 02. S platností od 1. 3. 2009 byly nově upraveny požadavky na biometan (viz tabulka 4.16). Obdobné požadavky na kvalitu jsou pak již v českých technických předpisech definovány i pro přímé využití bioplynu resp. biometanu v motorových vozidlech (tj. bez jeho dopravy veřejnou plynárenskou sítí). Stalo se tak přijetím normy ČSN 65 6514 (tabulka 4.17) která je v zásadě českým překladem švédského standardu SS 155438 [13]. Tato norma uvádí dvě označení pro bioplyn a to bioplyn typu LH s obsahem metanu 96 – 98 % a bioplyn typu H s obsahem metanu 95 – 99 %. Bioplyn používaný jako palivo ve spalovacích motorech musí být stlačen na 20 000 kPa s nejvyšším možným tlakem v nádrži 25 000 kPa [21].

Parametr	Jednotka	Hodnota
Metan	[% mol.]	min. 95,0
Kyslík	[% mol.]	max. 0,5
Oxid uhličitý	[% mol.]	max. 5,0
Dusík	[% mol.]	max. 2,0
Vodík	[% mol.]	max. 0,2
Celkový obsah síry (bez odorantů)	[mg/m ³]	max. 30
Amoniak	-	nepřítomen
Halogenové sloučeniny	[mg/(Cl+F)m ³]	max. 1,5
Siloxany	[mg/(Si)m ³]	max. 6
Mlha, prach, kondenzáty	-	nepřítomny

Tabulka 4.16: Požadavky na kvalitu bioplynu pro jeho možnost dodávky do plynárenských sítí v ČR dle TPG 902 02 [13].

Vlastnost	Jednotka	Požadavky Typ LH		Požadavky Typ H	
		min.	max.	min.	max.
Wobbeho index	[MJ/m ³]	44,7	46,4	43,9	47,3
Obsah metanu	[%]	96	98	95	99
Obsah vody	[mg/m ³]	-	32	-	32
Suma obsahu CO ₂ +O ₂ +N ₂ z toho O ₂	[%]	-	4,0	-	5,0
		-	1,0	-	1,0
Celkový obsah síry	[mg/m ³]	-	10	-	10
Alkoholy	-	nedetekovatelný		nedetekovatelný	
Celkový obsah dusíkatých (kromě N ₂) nečistot jako NH ₃	[mg/kg]	-	20	-	20

Tabulka 4.17: Požadavky na bioplyn pro pohon motorových vozidel a spalovacích motorů dle normy ČSN 65 6514 [21].

4.3.2. Francie

Francie k roku 2012 evidovala 283 bioplynových stanic a 3 biometanové stanice. I přesto, že Francie má dobré zemědělské podmínky, bioplynová činnost je mírná a bioplynový a rovněž biometanový trh se stále vyvíjí.

Technologický stav

Všechny stanice ve Francii využívají biometan jako palivo pro vozidla. Zařízení v Lille / Sequedin sice vtláčí biometan do sítě se zemním plynem, ale jedná se pouze o experimentální fázi (viz tabulka 4.19). Zušlechťování bioplynu probíhá pomocí čistících metod na principu vodní vypírky a metody PSA doplňovanou o membrány. Všechny tři zařízení se dají považovat za experimentální, o čemž hovoří i nízké průtoky, jak uvádí tabulka 4.21 [30], [40].

Parametr	Počet stanic	Celkový podíl stanic [%]
Zemědělství	2	67
Neuvedeno	1	33

Tabulka 4.18: Přehled zdrojů biometanových stanic ve Francii [31].

Parametr	Počet stanic	Celkový podíl stanic [%]
Palivo pro auta/palivo	2	67
Palivo pro auta/vtláčení do plynárenské sítě	1	33

Tabulka 4.19: Přehled využití biometanových stanic ve Francii [31].

Parametr	Počet stanic	Celkový podíl stanic [%]
Vodní vypírka	2	67
PSA/ membrána	1	33

Tabulka 4.20: Přehled používaných technologií k zušlechťování bioplynu ve Francii [31].

Rozdělení [Nm ³ /h]	Počet stanic	Celkový podíl stanic [%]
0-100	2	67
nad 100	1	33

Tabulka 4.21: Průtoky surového bioplynu zařízení zušlechťující bioplyn ve Francii [31].

Ekonomicko-tržní hledisko

Politické cíle pro oblast energetických zdrojů ve Francii poskytuje plán NREAP. Jeden z cílů je do roku 2020 nainstalovat zařízení, které by vyrábělo elektřinu z obnovitelných zdrojů, a to alespoň 625 MW [30].

Ve Francii existují dva tarify. Jeden pro výkup plynu a druhý pro výkup elektřiny. Dekret n°2011-1597 uvedl v platnost cenu výkupních cen pro biometan. Tyto tarify se pohybují v rozmezí 9,5 €centů / kWh pro kapacity průtoků menší než 50 m³/h a kapacity pro průtoky větší než 350 m³/h až 6,4 €centů / kWh. Tarify pro výkup elektřiny udává Journal officiel n°118 z 25. května 2011. Sazby se pohybují mezi 13,37 €centů / kWh pro elektrárny s výkonem do 150 kW a 8,121 €centů / kWh pro elektrárny s maximálním výkonem vyšším než 2 MW. Prémie ve výši 4 €centů / kWh je nabízena k energetickému využití bioplynu. Další bonus ve výši 2,6 €centů / kWh je poskytnut, pokud je využit jako zdroj bioplynu hnůj. Tento bonus závisí na množství zpracovávaného hnoje. Tedy celkem jsou ve Francii nabízeny tarify v rozmezí 11,19 až 19,97 €centů / kWh, přičemž náklady pro připojení do sítě či provoz zařízení nese výrobce plynu. Všechny tarify za elektřinu a biometan jsou každoročně aktualizovány. Kromě výkupních tarifů existují ještě přímé dotace nabízené z Francouzské agentury pro životní prostředí (ADEME), EU fondů či regionálních rad atd. [30].

Požadavky na kvalitu

Biometan je možné vtlačet do sítě se zemním plynem, pokud splňuje požadavky AFG specifikace B562-1 pro distribuční síť a pro dopravní síť B562-2. Jak uvádí tabulka 4.22, tyto normy rozlišují dva biometany: typ H (vysoko výhřevný), typ L (nízko výhřevný). Spolu s Nizozemskem je Francie zemí, která povoluje vtlačet bioplyn ze skládek do plynárenské distribuční sítě [31].

Parametr	Jednotka	Plyn typu H	Plyn typu L
Wobbeho index	[kWh/Nm ³]	13,64 - 15,7	12,01 - 13,06
	[MJ/Nm ³]	48,24 - 56,52	42,48 - 46,80
Spalné teplo	[kWh/Nm ³]	10,7 - 12,8	9,5 - 10,5
	[MJ/Nm ³]	38,52 - 46,08	34,2 - 37,8
Metan	[% obj.]	-	
Oxid uhličitý	[mol %]	< 2,5 (v jednotlivých regionech se hodnoty liší)	
Kyslík	[ppmv]	< 100 (v jednotlivých regionech se hodnoty liší)	
Sulfan	[mg/Nm ³]	< 5	
Celkový obsah síry	[mg/Nm ³]	< 30	
Siloxany	[mg/Nm ³]	-	

Tabulka 4.22: Požadavky na bioplyn pro distribuční a dopravní síť ve Francii [31].

4.3.3. Slovensko

Technologický stav

Na Slovensku činí roční výroba elektřiny z bioplynu okolo 70 GWh. Bioplyn produkuje dohromady 12 bioplynových zemědělských stanic, 12 čistíren odpadních vod, ale žádné z těchto zařízení nezušlechťuje bioplyn na biometan. Zatím se zde také bioplyn využívá pouze k výrobě elektrické energie. V současné době tedy na Slovensku neexistuje žádné jiné zařízení zušlechťující bioplyn na biometan, i když je to podle slovenské vlády jedna z priorit ke zvýšení výroby energie z obnovitelných zdrojů [30], [41].

Ekonomicko-tržní hledisko

Slovenská distribuční síť pro zemní plyn (vhodná tedy i pro biometan) se považuje za jednu z velmi dobrých v evropském měřítku. Poměrně rozšířená a hustá plynárenská síť zásobuje především slovenské obce, což znamená 94 % celkové populace země. Tato přenosová soustava je provozována společností Eustream, která je zodpovědná za přepravu plynu a je 100 % dceřinou společností Slovenského plynárenského průmyslu a. s., což je společný projekt slovenského státu a majoritním akcionářem Eon Ruhrgas a Gaz de France [30], [42].

Ve slovenské republice není stanoven povinný výkup biometanu, tudíž je pro výrobce nutné nalézt odběratele. Vyšší cena biometanu je odběrateli kompenzována ve formě vyšší výkupní ceny elektrické energie vyrobené z biometanu. Tato výkupní cena je stanovena na částku 166,75 € / MWh a je garantována na 15 let. Slovenská právní úprava zabezpečuje přednostní výkup elektřiny vyrobené z obnovitelných zdrojů. Pokud se zařízení nachází do 4 km od připojovacího místa, tak provozovatel distribuční soustavy zemního plynu je podle

zákona povinný připojit výrobce biometanu do sítě a uhradit 75 % investičních nákladů na přípojku, přičemž investor hradí maximálně 250 000 €. Jestliže se zařízení nachází dále než 4 km, všechny náklady hradí výrobce [43].

Požadavky na kvalitu

Nařízení ministerstva hospodářství Slovenské republiky č 337/2005 Sb. stanovuje podrobnosti o technických požadavcích a podmínkách pro připojení k elektrické a plynárenské soustavě a pravidla jejich ovládání. Biometan se může vtlačet do sítě, ale musí splňovat technické požadavky určené provozovatelem sítě. Na Slovensku neexistuje žádné omezení na vstupní suroviny pro biometan, ale výrobce je povinen prokázat, že plyn nezpůsobuje žádné hygienické riziko pro distribuční síť. Tabulka 4.23 uvádí vybrané požadavky na parametry pro plyn vtlačенý do sítě se zemním plynem [30].

Parametr	Jednotka	Hodnota
Wobbeho index	[kWh/Nm ³]	12,7 – 14,9
	[MJ/Nm ³]	45,7 – 53,9
Spalné teplo	[kWh/Nm ³]	minimálně 9,7
	[MJ/Nm ³]	minimálně 34,9
Relativní hustota	-	0,555 – 0,700
Metan	[% mol.]	>95
Oxid uhličitý	[% mol.]	< 5
Kyslík	[% mol.]	< 0,5
Vodík	[% mol.]	< 0,2
Sulfan	[mg/Nm ³]	< 7
Dusík	[% mol.]	< 2
Amoniak	-	-
Celkový obsah síry	[mg/Nm ³]	< 20
Organ. sloučeniny křemíku	[mg/Nm ³]	-

Tabulka 4.23: Požadavky na bioplyn pro vtlačení distribuční sítě na Slovensku [44].

5. Srovnání ekonomické bilance

Tato část bakalářské práce srovnává jednoduchou ekonomickou bilanci využití bioplynu pro spalování v kogenerační jednotce a využití pro biometanovou produkci. Níže uvedené a používané údaje o procesu jsou použity z reálného provozu bioplynové stanice Třeboň. Pro srovnání je uvažován modelový provoz zušlechťovacího zařízení na principu vodní vypírky, kdy vstupní data vycházejí z informací provozovatelů, výrobců zařízení a dostupné literatury. Technologie vodní vypírky byla vybrána, protože je univerzální a prověřená metoda, která dosahuje dobrých účinností a není náročná na provoz.

5.2. Výpočtová část

Cílem tohoto porovnání je hrubým výpočtem zjistit, zda by se podle nového zákona o podporovaných zdrojích energie finančně vyplatilo bioplyn zušlechťovat na biometan. Příklad bere v úvahu dvě varianty: (1) spalování bioplynu v kogenerační jednotce a následný prodej elektrické energie, (2) prodej biometanu na základě zelených bonusů.

Dotace pro výkup bioplynu jsou rozděleny na dva typy podle druhu používané biomasy. Typ AF1 se vztahuje na biomasu, která pochází z více než 50 % z cíleně pěstovaných plodin a jejich oddělené části s původem v zemědělské výrobě, které jsou primárně určeny k energetickému využití a neprošly technologickou úpravou. Typ AF2 je všechna ostatní používaná biomasa [45].

5.2.1. Vstupní hodnoty

Varianta s bioplynem

Bioplyn:	podíl metanu: $X_{CH4BP} = 65$ obj. %
Průtok bioplynu:	$Q_{BP} = 417 \text{ Nm}^3/\text{h}$
Výhřevnost metanu:	$LHV_{CH4} = 35,85 \text{ MJ/Nm}^3$
Účinnosti KJ:	tepelná účinnost KJ: $\eta_t = 0,47$ % elektrická účinnost KJ: $\eta_e = 0,42$ %
Výkupní cena bioplynu:	AF1 = 4120 Kč / MWh AF2 = 3550 Kč / MWh
Provozní náklady KJ:	výroba tep. a el. energie $N_{KJ} = 225 \text{ Kč / MWh}$
Provozní doba zařízení:	$t = 8000 \text{ h}$ (≈ 333 dní)
Investiční náklady:	17 000 000 Kč

Varianta s biometanem zušlechtěným pomocí vodní vypírky

Bioplyn:	podíl metanu: $X_{CH4BP} = 65$ obj. %
Biometan:	podíl metanu: $X_{CH4BM} = 95$ obj. %
Průtok bioplynu:	$Q_{BP} = 417 \text{ Nm}^3/\text{h}$
Spalné teplo metanu:	$HHV_{CH4} = 39,89 \text{ MJ/Nm}^3$
Metanové ztráty:	$z_{CH4} = 2$ %
Zelený bonus biometanu:	$ZB_{BM} = 1700 \text{ Kč / MWh}$
Provozní náklady:	$N_{BM} = 13,9 \text{ € / MWh} \approx 350 \text{ Kč / MWh}$
Provozní doba zařízení:	$t = 8000 \text{ h}$ (≈ 333 dní)
Investiční náklady:	18 500 000 Kč

5.2.2. Výpočty

Výpočty - varianta s bioplynem

Výhřevnost bioplynu:

$$\text{LHV}_{\text{BP}} = \text{LHV}_{\text{CH}_4} \cdot X_{\text{CH}_4\text{BP}} = 35,85 \cdot 0,65 = \underline{23,3025 \text{ MJ/Nm}^3}$$

Produkce bioplynu za dobu t:

$$V_{\text{BP}} = Q_{\text{BP}} \cdot t = 417 \cdot 8000 = \underline{3336000 \text{ Nm}^3}$$

Energetický obsah:

$$E_{\text{BP}} = V_{\text{BP}} \cdot \text{LHV}_{\text{BP}} = 3336000 \cdot 23,3025 = 77737140 \text{ MJ} = \underline{21593,65 \text{ MWh}}$$

Výroba tepelné energie za dobu t:

$$E_{\text{BP,tep}} = E_{\text{BP}} \cdot \eta_t = 21593,65 \cdot 0,47 = \underline{10149,0155 \text{ MWh}}$$

Výroba elektrické energie za dobu t:

$$E_{\text{BP,el}} = E_{\text{BP}} \cdot \eta_e = 21593,65 \cdot 0,42 = \underline{9069,333 \text{ MWh}}$$

Tabulka 5.1 zobrazuje produkci elektrické a tepelné energie za dobu 8000 hodin, což je standardní doba, která se zohledňuje při různých odstávkách zařízení (údržba, aj.) a odpovídá přibližně 333 dnům.

Doba provozu KJ [počet hodin]	Tepelná energie [MWh]	Elektrické energie [MWh]
8000	10149,0155	9069,333

Tabulka 5.1: Produkce elektrické a tepelné energie pro variantu s bioplynem.

Pro uvažované doby provozu lze spočítat ekonomickou bilanci varianty s bioplynem pro oba typy podpory AF1 a AF2 (viz. Tabulka 5.2).

Parametr	AF1	AF2	Jednotka
Provozní doba	8000	8000	[h]
Výkupní cena el. energie	4120	3550	[Kč / MWh]
Celkový příjem za rok	37365651,96	32196132,15	[Kč]
Provozní náklady za rok	4324128,413	4324128,413	[Kč]
Rozdíl	33041523,55	27872003,74	[Kč]

Tabulka 5.2: Ekonomická bilance varianty s bioplynem.

Výpočty - varianta s biometanem

Spalné teplo biometanu:

$$\text{HHV}_{\text{BM}} = \text{HHV}_{\text{CH}_4} \cdot X_{\text{CH}_4} = 39,89.0,95 = \underline{37,895 \text{ MJ/Nm}^3}$$

Průtok metanu:

$$Q_{\text{CH}_4} = Q_{\text{BP}} \cdot X_{\text{CH}_4} \cdot (100 - z_{\text{CH}_4}) / 100 = 417.0,65.0,98 = \underline{265,629 \text{ Nm}^3/\text{h}}$$

Průtok biometanu:

$$Q_{\text{BM}} = Q_{\text{CH}_4} / 0,95 = \underline{279,609 \text{ Nm}^3/\text{h}}$$

Produkce biometanu za dobu t:

$$V_{\text{BM}} = Q_{\text{BM}} \cdot t = 279,609.8000 = \underline{2236875,789 \text{ Nm}^3}$$

Energetický obsah biometanu:

$$E_{\text{BM}} = V_{\text{BM}} \cdot \text{HHV}_{\text{BM}} = 2236875,789.37,895 = 84767526,48 \text{ MJ} = \underline{23546,535 \text{ MWh}}$$

Výroba tepelné energie za dobu t:

$$E_{\text{BM,tep}} = \underline{23546,535 \text{ MWh}}$$

Stejně jako u varianty s bioplynem se uvažuje doba provozu 8000 hodin. Tabulka 5.3 zobrazuje produkci tepelné energie za tuto dobu.

Doba provozu KJ [počet hodin]	Tepelná energie [MWh]
8000	23546,535

Tabulka 5.3: Produkce tepelné energie pro variantu s biometanem.

Pro uvažované doby provozu lze spočítat ekonomickou bilanci pro variantu s biometanem (viz. Tabulka 5.4).

Parametr	Hodnota	Jednotka
Provozní doba	8000	[h]
Výkupní cena el. energie	1700	[Kč / MWh]
Celkový příjem za rok	40029109,73	[Kč]
Provozní náklady za rok	8241287,297	[Kč]
Rozdíl	31787822,43	[Kč]

Tabulka 5.4: Ekonomická bilance varianty s biometanem.

5.3. Diskuse výsledků

Z výsledků ekonomické bilance nelze jednoznačně konstatovat, zda je zušlechťování bioplynu na biometan výhodnější či nikoliv. Při srovnání biometanu s variantou bioplynu AF1 vychází bioplyn přibližně o 4 % lépe. Při užití dotací AF2 se však ukazuje, že zušlechťovat bioplyn je výhodnější a to zhruba o 12 %. Obecně lze tedy říci, že výhodnost těchto provozů silně závisí na dotacích a tedy i typu biomasy, ze které se bioplyn/biometan vyrábí. Také je zapotřebí brát v úvahu, že částka 1700 Kč je limit zeleného bonusu pro biometan, tudíž reálná zařízení mohou mít tento bonus nižší.

Výsledky je ovšem nutné chápat jako hrubý odhad, jelikož výpočet je založen na orientačních datech reálných provozů.

Bioplyn		Biometan
AF1	AF2	
[Kč]	[Kč]	[Kč]
33041523,55	27872003,74	31787822,43

Tabulka 5.5: Cenové srovnání bioplynu a biometanu.

6. Závěr

V současnosti existuje snaha snižovat závislost na konvenčních zdrojích energie, tudíž energie z obnovitelných zdrojů, a tedy i z bioplynu a biometanu, představuje směr, kterým by se společnost měla zabývat. Bioplyn vzniká anaerobní fermentací organického materiálu a jeho kvalitu určuje obsah metanu. Složení bioplynu a také množství metanu silně závisí na substrátu. Rozlišují se tři základní typy zdrojů bioplynu dle charakteru používaných substrátů: čistírny odpadních vod, skládky a bioplynové stanice. Složení bioplynu a tímto i množství metanu se z těchto zdrojů liší. Bioplyn obsahuje další složky, které jsou nežádoucí, protože při dalším využití mohou působit potíže. Jsou jimi hlavně oxid uhličitý a sloučeniny síry a křemíku.

Surový bioplyn se často využívá jako palivo pro přímé spalování, nicméně další možnosti s vyšší celkovou účinností představuje jeho zušlechťování na biometan. Zušlechťování je vlastně zvyšování podílu energeticky hodnotného metanu. Za biometan se považuje plyn, který je vlastnostmi srovnatelný se zemním plynem. Díky tomuto atributu se dá i podobně využívat a to jako SNG a CNG. Zušlechťování se dosahuje vyčištěním, tzn. separací nežádoucích složek (hlavně oxidu uhličitého) z bioplynu. Existuje několik metod pro zušlechťování, které se liší v principu, kvalitě čištění a ve vhodnosti použití. Některé z nich jsou stále více méně experimentální a komerčně zatím nejsou rozšířené. Nejuniverzálnější a také nejčastěji aplikované jsou metody PSA a metoda na principu vodní vypírky.

Lze konstatovat, že užití biometanu v Evropě je stále na začátku a rozvíjí se. Evropské státy se snaží zelenou energii z biometanu zvýhodňovat a dotovat, přesto v některých zemích neexistuje žádné zařízení na jeho výrobu. V tomto ohledu vedou země jako Německo, Švédsko, Nizozemsko. Tyto státy jsou v produkci biometanu nejzkušenější a patřičně jej využívají. Avšak většina ostatních zemí v Evropě jako například Francie, Rakousko jsou v raném rozvoji s nakládáním biometanu. Do této skupiny se dá zařadit i Česká republika, zrovna procházející změnou zákonů o obnovitelných zdrojích týkající se této problematiky. Ze základní a orientační ekonomické bilance obsažené v této bakalářské práci však vyplývá, že výhodnost výroby biometanu vůči bioplynu v podmínkách České republiky silně závisí na typu dotací. Nelze tedy obecně rozhodnout, zda je zušlechťování bioplynu na biometan finálně výhodnější.

7. Seznam literatury

- [1] STRAKA, František a Michal DOHÁNYOS. Bioplyn: [příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů]. 2., rozš. a dopl. vyd. Praha [i.e. Říčany u Prahy]: GAS, 2006, 706 s. ISBN 80-732-8090-6.
- [2] Biogas from waste and renewable resources: an introduction. 1. Aufl. Weinheim [Germany]: Wiley-VCH, 2008. ISBN 978-352-7318-414.
- [3] SCHULZ, Heinz a Michal DOHÁNYOS. Bioplyn v praxi: teorie - projektování - stavba zařízení - příklady. 1. české vyd. Ostrava: HEL, 2004, 167 s. ISBN 8086167216.
- [4] WELLINGER, Arthur, PETERSSON, Anneli. Task 37 – Biogas upgrading technologies – developments and innovations. [online]. 2009[cit. 2012-03-8]. Dostupné z: http://www.iea-biogas.net/_download/publi-task37/upgrading_rz_low_final.pdf
- [5] ŠVEC, Jan. Využití obnovitelných zdrojů energie v zemědělství - zemědělské bioplynové stanice. Vyd. 1. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor, 2010, 69 s. ISBN 978-80-86832-49-4 (BROŽ.).
- [6] ŽÁKOVÁ, Markéta. Skládkový plyn. Zlín, 27.5.2009. Diplomová práce. UTB Zlín, Fakulta technologická. Vedoucí práce Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.
- [7] ČERMÁKOVÁ, Jiřina, Daniel TENKRÁT a Ondřej PROKEŠ. Výroba a využití biometanu. [online]. 2008[cit. 2012-03-10]. Dostupné z: http://www.petroleum.cz/upload/aprochem2008_ap_08.pdf
- [8] DVOŘÁK, Radek. Bioplyn a jeho použití.
- [9] MIKEŠ, Jiří, Martina SIGLOVÁ, Jana ZÁBRANSKÁ, Dana POKORNÁ a Miroslav MINAŘÍK. Biologická eliminace sulfidů z bioplynu. ODPADOVÉ FÓRUM 2011 [online]. 2011[cit. 2012-03-16]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/OF2011/dokumenty/prispevky/030.pdf>
- [10] STRAKA, František. Využívání skládkového plynu. Biom.cz [online]. 2010-03-16 [cit. 2012-03-16]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuzivani-skladkoveho-plynu>. ISSN: 1801-2655.
- [11] DOHÁNYOS, Michal. Anaerobní čistírenské technologie. 1. vyd. Brno: NOEL 2000, 1998, 343 s. ISBN 80-860-2019-3.
- [12] VYŠTEINOVÁ, Tereza: Výroba, úprava a využití bioplynu v energetice a dopravě, diplomová práce. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, Katedra elektrotechniky a ekologie, 2011. 80 s. Školitel: Mgr. Eduard Ščerba, Ph.D.
- [13] SEVEN, o.p.s., Projekt MADAGASCAR. Využití bioplynu v dopravě. [online]. 2009 [cit. 2012-03-20]. Dostupné z: <http://www.svn.cz/sites/www.svn.cz/files/desky-final.pdf>

- [14] Biogas Upgrading. [online]. [cit. 2012-03-17]. Dostupné z: <http://www.flotech.com/biogas.htm>
- [15] SLADKÝ, Václav: Metody úpravy bioplynu na kvalitu zemního plynu. Biom.cz [online]. 200903-30 [cit. 2012-03-17]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/metody-upravy-bioplynu-na-kvalitu-Zemniho-plynu>. ISSN: 1801-2655.
- [16] ČERNÝ, Jindřich. Využití odpadů z ČOV jako zdroje organických látek a živin. [online]. 2009 [cit. 2012-03-17]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-odpadu-z-cov-jako-zdroje-organickych-latek-a-zivin>
- [17] VÁŇA, Jaroslav: Bioplynové stanice na využití bioodpadů. Biom.cz [online]. 2010-05-10 [cit. 2012-03-26]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/bioplynove-stanice-na-vyuziti-bioodpadu>. ISSN: 1801-2655.
- [18] Vlastnosti BP. [online]. 2007[cit. 2012-03-31]. Dostupné z: http://www.bioplyn.cz/at_popis.htm
- [19] ČERMÁKOVÁ, Jiřina, TENKRÁT, Daniel: Efektivní zhodnocení bioplynu. Biom.cz [online]. 2011-08-22 [cit. 2012-03-29]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-zhodnoceni-bioplynu>. ISSN: 1801-2655.
- [20] ŠVEC, Jan. Využití obnovitelných zdrojů energie v zemědělství - zemědělské bioplynové stanice. Vyd. 1. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor, 2010, 69 s. ISBN 978-80-86832-49-4.
- [21] ČERMÁKOVÁ, Jiřina a Daniel TENKRÁT. Biomethan jako alternativní palivo pro pohon motorových vozidel. Praha: PCHE - PetroCHemEng, Praha, 2010, s. 5. ISBN 978-80-02-02214-5.
- [22] HURASIK, Joachim, SLEJŠKA, Antonín: Siloxany v Bioplynu. Biom.cz [online]. 2002-05-09 [cit. 2012-04-15]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborneclanky/siloxany-v-bioplynu>. ISSN: 1801-2655.
- [23] HUGUEN, Paul a Gildas LE SAUX. Perspectives for a European standard on biomethane. [online]. 2010[cit. 2012-04-17]. Dostupné z: http://www.biogasmax.eu/media/d3_8_new_lmcu_bgx_eu_standard_14dec10_vf__077238500_0948_26012011.pdf
- [24] Spalné teplo [online], poslední aktualizace 29. 2. 2012 v 23:10. [cit. 2012-04-18], Wikipedie. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Spaln%C3%A9_teplo.
- [25] BEIL, Michael Beil a Uwe HOFFSTEDE. Overview on (biogas) upgrading technologies. [online]. 2009[cit. 2012-04-22]. Dostupné z: http://www.biogasmax.eu/media/3t3_overview_on_upgrading_iset__062510600_0654_30092009.pdf

- [26] MemBrain. [online]. 2010 [cit. 2012-04-22]. Dostupné z: <http://www.membrain.cz/obory-cinnosti/pouzivane-technologie/membranova-separace-bioplynu/>
- [27] KUDLÁČ, A. Zpracování bioplynu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 78 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Radek Dvořák, Ph.D.
- [28] PROCHÁZKOVÁ, Alice, Karel CIAHOTNÝ, Veronika VRBOVÁ a Luděk POSPĚCH. Eliminace obsahu organokřemičitých látek z bioplynu – provozní zkušenosti z ÚČOV Praha. In: 2010. APROCHEM 2010.
- [29] RYCKEBOSCH, E., M. DROUILLON a H. VERVAEREN. Techniques for transformation of biogas to biomethane, Biomass and Bioenergy (2011), DOI:10.1016/j.biombioe.2011.02.033
- [30] STRAUCH, Sabine, Joachim KRASSOWSKI a Fraunhofer UMSICHT. Overview of biomethane markets and regulations in partner countries. [online]. 2012 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: http://www.greengasgrids.eu/sites/default/files/files/120325_D2_2_Overview_of_biomethane_markets_final.pdf
- [31] Up-grading Plant List. [online]. 2012 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: http://www.iea-biogas.net/_content/plant-list/plant-list.html
- [32] LINKE, Bernd. Country Report Germany. In: IEA Bioenergy Task 37 [online]. Istanbul, 2011 [cit. 2012-05-07]. Dostupné z: http://www.iea-biogas.net/_download/publications/country-reports/april2011/Germany_Country_Report.pdf
- [33] PETERSSON, Anneli. Country Report Sweden. In: IEA Bioenergy Task 37 [online]. Istanbul, 2011 [cit. 2012-05-07]. Dostupné z: http://www.iea-biogas.net/_download/publications/country-reports/april2011/Sweden_Country_Report.pdf
- [34] DUMONT, Mathieu. Country update Biogas Netherlands. [online]. 2011 [cit. 2012-05-13]. Dostupné z: http://www.iea-biogas.net/_download/publications/country-reports/april2011/Netherlands_Country_Report.pdf
- [35] WEMPE, Johan a Mathieu DUMONT. LET'S GIVE FULL GAS!: The role of green gas in the Dutch energy management system. [online]. 2011 [cit. 2012-05-11]. Dostupné z: http://www.iea-biogas.net/_download/publi-task37/publi-member/netherlands_11_Full_Gas.pdf
- [36] ČESKÁ BIOPLYNOVÁ ASOCIACE. Česká bioplynová asociace - bioplyn, bioplynové stanice [online]. 2012 [cit. 2012-05-13]. Dostupné z: <http://www.czba.cz/>

- [37] VOSOL, David: Nový zákon o podporovaných zdrojích energie přináší podstatné změny. *Biom.cz* [online]. 2012-05-09 [cit. 2012-05-13]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/novy-zakon-o-podporovanych-zdrojich-energie-prinasi-podstatne-zmeny>. ISSN: 1801-2655.
- [38] KUBÁTOVÁ, Zuzana. Stát nebude dotovat biometan tak jako solární elektřinu. Může to být jeho konec. [online]. 2012 [cit. 2012-05-13]. Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/clanek/energie/90306/stat-nebude-dotovat-biometan-tak-jako-solarni-elektřinu-muze-to-byt-jeho-konec>
- [39] Česká republika. Usnesení Senátu k návrhu zákona o podporovaných zdrojích energie a o změně některých zákonů. In: 369/8. 2012. Dostupné z: <http://www.psp.cz/sqw/text/orig2.sqw?idd=82245>
- [40] THEOBALD, Olivier a BASTIDE, Guillaume. French Report. [online]. 2011 [cit. 2012-05-13]. Dostupné z: http://www.iea-biogas.net/_download/publications/country-reports/april2011/French_Country_Report.pdf
- [41] JANIŠ, Stanislav. Teplárenstvo – Ako ďalej?: Biometán – palivo budúcnosti?. [online]. 2012 [cit. 2012-05-20]. Dostupné z: http://www.siea.sk/materials/files/poradenstvo/aktuality/2012/konferencia_teplo_februar_2012/ppt/13_Janis_Teplarens tvo_2012.pptx.pdf
- [42] OLEJ, Vladimír. Úprava bioplynu a možnosti využitia biometánu ako paliva budúcnosti. [online]. 2010 [cit. 2012-05-20]. Dostupné z: <http://www.asb.sk/tzb/energie/uprava-bioplynu-a-moznosti-vyuzitia-biometanu-ako-paliva-buducnosti-4431.html>
- [43] Biogas Invest. [online]. [cit. 2012-05-20]. Dostupné z: <http://www.biogas.sk/sale.html>
- [44] Slovenská republika. Technické podmienky spoločnosti SPP - distribúcia, a.s. jako prevádzkovateľa Distribučnej siete, ktorými určuje technické podmienky prístupu, pripojenia do Distribučnej siete a prevádzkovania Distribučnej siete. In: 2011. Dostupné z: http://www.spp-distribucia.sk/files/files/Technickepodmienky_1_1_2012 .pdf
- [45] BECHNÍK, Bronislav. Výkupní ceny elektřiny z bioplynu ve vybraných zemích EU. [online]. 2011 [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: <http://oze.tzb-info.cz/biomasa/7815-vykupni-ceny-elektřiny-z-bioplynu-ve-vybranych-zemich-eu>