MIMOŘÁDNÉ UDÁLOSTI PŘI PROVOZU BIOPLYNOVÝCH STANIC – SLOUČENINY SÍRY
INCIDENT INVOLVING THE OPERATION OF BIOGAS PLANTS - SULFUR COMPOUNDS

Ing. Jaroslav Kára, CSc., Ing. Irena Hanzlíková

Anotace
Bioplynové stanice jsou v ČR jedním z nejrozšířenějších obnovitelných zdrojů energie. Počet BPS dosahuje přibližně 700 kusů a instalovaný elektrický výkon přes 300 MW_e . Většina bioplynových stanic je provozována bez vážnějších problémů, ale je potřeba si uvědomit, že jde o složité technické zařízení, které je citlivé na mnoho vnitřních i vnějších vlivů. Některé závady a poruchy mohou vyústit v nehody až katastrofy. Na praktickém příkladu je možné demonstrovat, že porucha dodávky odsiřovacího kyslíku do fermentoru způsobila havárii kogeneračních jednotek bioplynové stanice.
Klíčová slova: bioplyn, plynové motory, koncentrace škodlivin, havárie

Úvod
Použití bioplynu v kogeneračních zařízeních není bez technických problémů, zejména jedná-li se o jednotky se spalovacími motory. Bioplyn má jednak s časem proměnné složení, jednak obsahuje některé látky velmi nepříznivé pro spalovací motory. Jedná se především o sloučeniny chloru a křemíku (halogenové sloučeniny a silany ve skládkových plynech), síry (zejména H_2S), čpavek a pevné částice. Sloučeniny síry a chloru vytvářejí při spalování silné kyseliny, které napadají všechny části motoru, jako jsou ložiska, vložky válců, pístní kroužky, ventily atd. Větší obsah vody v bioplynu umožňuje vznik kyselého roztoku, který způsobuje korozi plynové trati, ale i snadnější korozi motoru. Pevné částice pak způsobují abrazivní opotřebení motoru. Tato nebezpečí musí uvážit již výrobci motorů kogeneračních jednotek a upravit konstrukční řešení a používané materiály. Zároveň výrobci KJ uvádějí nejvyšší přípustné koncentrace škodlivin, zejména H_2S v bioplynu aby zajistili dlouhou životnost a stálý výkon motoru KJ. Proto musí být bioplyn v bioplynových stanicích pečlivě čištěn na hodnoty stanovené výrobcem.

Materiál a metodika
Údržba, obsluha a plánované opravy spalovacích motorů kogeneračních jednotek. Kogenerační jednotky se spalovacími motory pracují bezobslužně. Ke kontrole slouží denní obchůzky, jež mají odhalit poruchy či jiné nepravidelnosti chodu. Počítačové protokoly by měly rovněž sloužit k in-line kontrole chodu BPS a zjišťování parametrů bioplynu. Základní údržba a plánované opravy spočívají především v následujících činnostech během údržby a oprav, viz tab. 1 a 2.

Tab. 1: Údržba a obsluha spalovacích motorů kogeneračních jednotek
Maintenance and operation of internal combustion engine cogeneration units

Druh činnosti	Interval (provozní hodiny)
výměna mazacích olejů (interval dle druhu oleje a velikosti olejové nádrže)	200 až 4 000
výměna zapalovacích svíček	1 000 až 4 000
čištění a seřízení kontaktů	3 000
nastavení ventilů	800 až 2 000
čištění výměníku tepla výfukových spalin	1x ročně

Zdroj: Krbek, Polesný 2007

Tab. 2: Činnosti v rámci plánovaných oprav Activities within the planned repairs

Druh činnosti	Interval (provozní hodiny)
běžné prohlídky	200 až 1 000
střední opravy	6 000 až 8 000
generální opravy	20 000 až 50 000

Zdroj: Krbek, Polesný 2007

U nejlepších KJ je obvykle doba mezi GO 50 000 hod a možné jsou dvě GO. Průměrná životnost při ročním proběhu 7 až 8 tisíc hodin ročně se pak pohybuje v rozmezí od 12 do 15 let. Na základě stavu motorové skříně se může rozhodnout i o případné další GO. Životnost technologie kogenerační jednotky závisí nejen na způsobu provozování, ale také na kvalitě servisu. U dále popisované poruchy na bioplynové stanici docházelo během provozu k postupnému navyšování koncentrace sulfanu až na 2 000 ppm. Obsluha sice kontrolovala potrubí od kompresorů vhánějících odsiřovací vzduch do fermentoru, ale delší dobu jej považovala za bezporuchové. Spíše se uvažovalo s poruchou čidla analyzátoru. Důkladná kontrola pryžového potrubí však odhalila trhliny, kterými vzduch unikal a nedostával se do fermentoru, tím byl odhalen důvod nárustu, ale mezitím již motory kogeneračních jednotek začaly ztrácet výkon.

Výsledky a diskuse.

Průběh poruchy na bioplynové stanici byl zdokumentován nárustem koncentrace sulfanu, běžné hodnoty se v provozu pohybují od 50 do 200 ppm. Poslední naměřená hodnota H_2S byla uvedena 2000 ppm.Nm^{-3}. Pro poškození motoru je velmi důležité, kolik H_2S projde spalovacím prostorem válců na jednotku práce vyprodukovanou z jednoho Nm^3 bioplynu. Tím je možné při výpočtu eliminovat rozdíl ve složení bioplynu, průtok H_2S je při složení bioplynu s 55 % CH_4 a 2000 ppm.Nm^{-3} H_2S úplně jiný než při složení 60 % CH_4 a stejnou koncentrací 2 000 ppm.Nm^{-3} H_2S. K tomu je nutné provést srovnávací výpočet. Nejprve se přepočítá koncentrace H_2S z ppm na mg.Nm^{-3} a pak se spočítá jeho průtok motorem potřebný na práci 10 kWh, výsledek je koncentrace H_2S v mg.10kWh^{-1}. Výrobci kogeneračních jednotek udávají povolené, neboli garantované koncentrace H_2S v mg.10kWh^{-1} za kterých ručí, že při správném použití doporučených mazacích olejů nedojde k poškození motoru. Tyto hodnoty se mírně liší pro jednotlivé výrobce kogeneračních jednotek a jsou rozdílné pro motory s katalyzátorem, nebo bez katalyzátoru. Motory bez katalyzátoru mohou spalovat bioplyn s vyšší koncentrací H_2S. Motory s katalyzátorem mají povolené koncentrace H_2S podstatně nižší, je to dáno funkcí katalyzátorů, které okysličují všechny složky spalin, bohužel i SO_2 na SO_3 z něhož vzniká reakcí s vodou (či vodní párou) při teplotách pod 180 ^oC vysoce korozivní kyselina sírová a ta způsobuje řadu poškození, zejména třecích ploch motoru a zhoršuje jeho funkce až do zadření.

Tab. 3: Povolené koncentrace $S_G = H_2S$ v mg.10 kWh^{-1} (podklady GE Jenbacher)
S_G = permissible concentration of H_2S in mg.10 kWh^{-1} (bases GE Jenbacher)

povolená koncentrace H_2S mg.10 kWh^{-1}	**vybavení motoru**
200	s katalyzátorem
500	s katalyzátorem, omezená garance
700	bez katalyzátoru
2 000	bez katalyzátoru, omezená garance

Příklad výpočtu pro stav před havárií:

S' naměřená hodnota H_2S v bioplynu (ppm, nebo mg.Nm^{-3})
S skutečná srovnávací hodnota H_2S mg. 10kWh^{-1}
S_G povolená – garantovaná koncentrace H_2S mg. 10kWh^{-1}

Složení bioplynu CO_2 40%
CH_4 60%
H_2S 2 000 ppm (měrná hmotnost při normálních podmínkách ρ = 1,538 (g.Nm^{-3})

Výhřevnost 6 kWh.Nm^{-3} (= 60% ze 100% CH_4 = 10 kWh.Nm^{-3})

Krok 1: přepočet naměřené hodnoty v ppm na mg/Nm^3
S' (*mg . Nm^{-3}*) = 2000 (*ppm*) x 1,538 (*kg . Nm^{-3}*) = 3 076 (*mg . Nm^{-3}*)

Krok 2: Přepočet naměřené hodnoty v mg.Nm^{-3} na srovnávací hodnotu S (mg.10kWh^{-1})

$$S = \frac{3\,076\ mg.Nm^{-3}}{6\ kWh.10^{-1}} \times 10 = 5126{,}7\ (mg.10kWh^{-1})$$ *skutečná srovnávací hodnota*

Výpočet jsme provedli pro různé koncentrace metanu v bioplynu, viz tabulka 4.

Tab. 4: Výpočet koncentrace H_2S v (mg.10kWh^{-1}) pro různé koncentrace metanu v bioplynu
Calculation of the concentration of H_2S in (mg.10kWh^{-1}) for different concentrations of methane in the biogas

koncentrace CH_4	**výhřevnost bioplynu**	**koncentrace H_2S**		
		naměřená v bioplynu	**naměřená v bioplynu**	**přepočtená**
%	**kWh.Nm^{-3}**	**ppm**	**mg.Nm^{-3}**	**mg.10kWh^{-1}**
60	6	2 000	3 076	5 127
55	5,5	2 000	3 076	5 593
50	5	2000	3 076	6 152

Tento příklad výpočtu platí analogicky pro všechny uvedené mezní hodnoty v mg.10kWh^{-1}. Pokud lze akceptovat zkrácení životnosti částí motoru nebo částí zařízení, která přicházejí do

styku s pohonným plynem nebo s motorovým olejem, respektive odpovídající zvýšení nákladů na údržbu, mohou být zvýšeny hranice až na hodnoty uvedené v tabulce 3.
Vzhledem k nejvyšší možné koncentraci H_2S pro motory *bez katalyzátoru, aniž by byla omezena garance, viz Tab. 3* S_G 700 $mg.10kWh^{-1}$ $S > S_G \rightarrow$ vychází výsledky velmi špatně pro všechny pravděpodobné koncentrace metanu v bioplynu: příklad pro 60 % CH_4 S= 5126,7 $mg.10kWh^{-1} > S_G$= 700 $mg.10kWh^{-1}$, pro nižší koncentrace metanu 55 a 50 % CH_4 jsou výsledky ještě horší, viz Tab. 2.

Závěrem můžeme říci, že při těchto koncentracích H_2S v bioplynu bylo otázkou desítek hodin, maximálně několika dní, že dojde k zadření motorů.

Obrazová dokumentace Visual documentation

Obr. 1: Mechanické poškození vačkové hřídele
Mechanical damage to the camshafts

Obr. 2: Vložka válce motoru s náznaky zadírání
Cylinder Engine with signs of seizure

Obr.3: Detail výstupu vzduchu z odsiřovací jednotky kde došlo k porušení materiálu plastové hadice, koleno bylo nahrazeno kovovou součástí. Close air outlet of the desulfurization unit where there has been a material breach of plastic hose, knee, was replaced by a metal part.

Obr. 4: Provizorní zvýšení objemu mazacího oleje pro dosažení větší jímavosti síry. Temporary increase in the volume of the lubricating oil for greater interest sulfur.

Diskuse

Obvykle problémy tohoto charakteru vznikají při zvýšené vlhkosti bioplynu. Problém s vlhkostí bioplynu ale v tomto konkrétním případě nic nesignalizovalo, ani rozbory oleje. Vše nasvědčuje tomu, že pouze vysoká koncentrace síry v bioplynu, vytvářela příznivé podmínky pro vznik oxidů síry SO_2 až SO_3 s následnou tvorbou vysoce korozivní kyseliny sírové, která vznikala z vody po spálení metanu a sulfanu na oxidy síry SO_2 až SO_3. Tomu odpovídá i průběh poškození motoru. Ke kondenzaci par H_2SO_4 došlo při teplotě ochlazovaného pláště motoru kolem 80 ^oC v prostoru zdvihátek a vačkového hřídele. Tím došlo ke korozivnímu působení H_2SO_4 a mechanickému poškození vačky a zdvihátka. K mírnější korozi docházelo i na stěnách chlazených vložek válců motoru, což vedlo k zadírání pístů o stěny vložek válců (vyšší spotřeba bioplynu, vyšší mechanický odpor, opotřebení stěn pístů a válců). U vačkového hřídele je poškození výrazně vidět pouze na jedné vačce díky havarovanému zdvihátku. Obvykle dochází k působení koroze na celém povrchu a je vidět na bocích vaček, to ale v našem případě nenastalo. K problematice využití Ottových motorů, tj. upravených vznětových motorů na motory zážehové se zapalovací svíčkou na bioplynových stanicích, lze říci, že mají vysokou trvanlivost a provozní spolehlivost. Životnost se pohybuje podle typu motoru a výrobce až 50 000 provozních hodin do GO. To je dáno běžnou údržbou, výměnou spalovacích svíček, vzduchových a olejových filtrů, dodržováním intervalu výměny motorového oleje, případně některých opotřebovaných částí atd. Pokud se vymění písty, válce, zdvihátka a vačky, zabrousí ventilová sedla a ventily, případně vymění nebo opraví řídící elektronika máme nový motor, který by měl opět vydržet 20 000 až 50 000 provozních hodin. Další činnost motorů by po opravě neměla být ohrožena.

Závěry

Podobná oprava menšího rozsahu většinou podle příčiny a pracnosti trvá 3, v nejhorším případě, kdy jsou na místě poškozené motorové skříně, či klikové hřídele i 7-14 dní (řeší se výměnou motoru). Všichni dodavatelé služeb mají ve smlouvě na tyto práce uvedeny lhůty, do jakého termínu po obdržení objednávky, provedou příslušné práce (dodavatelé, podle svoji firemní politiky a druhu poruchy uvádí 24, 48 nebo 72 hodinovou lhůtu, u GO až 14 dní), to znamená že by za normálních okolností měla být oprava v rozsahu výměny hlavy válců provedena za 3- 4 dny, vložkování motoru a výměna částí (ventily, zdvihátka, vačková hřídel), v našem případě spíše GO motoru pak 10 až 14 dní. Pokud byl anaerobní proces ve fermentorech omezen na tak dlouhou dobu, uvažujme cca 13 dnů, pak náběh na plný provoz, při jinak funkčním konsorciu anaerobních bakterií ve fermentoru, podle druhu substrátu trvá 4 až 5 dnů. Lehce rozložitelné substráty, jako prasečí kejda, či silážní kukuřice umožní plný náběh výkonu většinou do 4 dnů. V konkrétním případě vznikla na dvou kogeneračních jednotkách škoda cca 650 tis. Kč neboť šlo prakticky o GO motorů a doba opravy 17 dní přinesla i nemalý výpadek tržby.

Literatura

Jenbacher GE dokumentace, Technický návod č.: 1000-0300 Kvalita pohonného plynu

Krbek, J., Polesný, B.: Kogenerační jednotky - Zřizování a provoz, GAS s.r.o., Praha 2007, 201 s, ISBN 978-80-7328-151-9

Kontaktní adresa autorů:
Ing. Jaroslav Kára, CSc.
VÚZT, v.v.i. Drnovská 507
Praha 6 Ruzyně
E-mail: jaroslav.kara@vuzt.cz