

## ZPRACOVÁNÍ SÍRNÉ PASTY Z ODSÍŘENÍ BIOPLYNŮ

PETR BURYAN

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
buryanp@vscht.cz

Došlo 12.3.18, přepracováno 2.10.18, přijato 12.10.18.

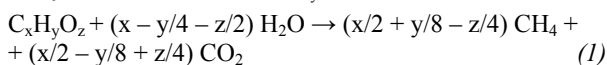
Klíčová slova: odsíření, bioplyn, síra, polysulfid, agrochemický přípravek

### Úvod

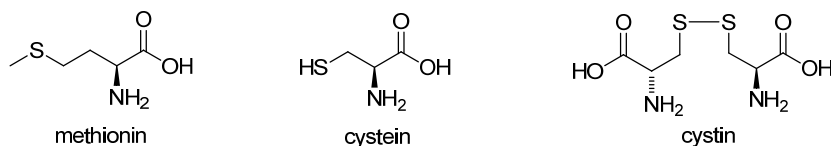
Jedním z nejvíce sledovaných obnovitelných zdrojů energie je v současnosti bioplyn. Jeho převážnou částí je plynná směs methanu a oxidu uhličitého, ve které je ale řada nežádoucích složek organického nebo anorganického charakteru. Poměrné zastoupení jednotlivých látek závisí na složení výchozího substrátu a na způsobu přípravy.

Energeticky využitelný bioplyn je vyráběn v bioplynových stanicích a čističkách odpadních vod. Vzniká také v tělesech komunálních skládek řízenými nebo i samovolnými procesy. Nejvíce dnes zpracovávané suroviny bioplynu vznikají především v zemědělství. Jedná se o různé typy biomas nebo o exkrementy hospodářských zvířat. Důležitým zdrojem jsou i tuhé komunální odpady organického nebo anorganického charakteru.

Pro posouzení množství vznikajících bioplynů se používá celá řada modelů odvozených z teoretických a praktických dat<sup>1–6</sup>. Při obecném odhadu množství plynů vznikajících při anaerobním rozkladu organických substancí lze např. využít stechiometrickou rovnici (1) vypracovanou Symonsem a Buswellem<sup>7</sup> pro organické komponenty o sumárním vzorci  $C_xH_yO_z$ :



kde indexy x, y a z představují počty atomů jednotlivých prvků.



Obr. 1. Struktury aminokyselin

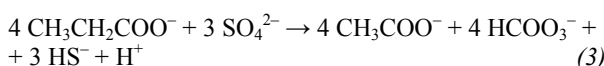
Tato obecná rovnice respektující biologickou teorii vzniku bioplynu je zaměřena na vznik plynné substance obsahující oxid uhličitý a methan. Vznik tolik nežádoucí komponenty bioplynu – sulfanu, kterou je nezbytné z bioplynu před jeho energetickým nebo i dalšími způsoby využití náročně odstraňovat, tato rovnice nepostihuje.

Sulfan při anaerobním rozkladu biomasy vzniká z aminokyselin proteinů, které jsou nedílnou součástí biomasy. Jedná se o látky, v jejichž molekulách je vázán vedle síry i dusík (obr. 1).

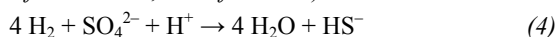
Nezanedbatelným zdrojem sulfanu přecházejícího do plynu jsou ale i anorganické formy – sírany (resp. siřičitany) obsažené ve fermentovaných substancích. Tyto látky jsou v prostředí anaerobní digesce využívány sulfátredukcí bakteriemi (SRB) jako elektronové akceptory při tzv. disimilaci síranů. Digesci sacharidů lze v této souvislosti popsat rovnicí:



SRB využívají dva rozdílné metabolické mechanismy. První skupina substráty oxiduje neúplně (*Desulfobulbus propionicus*) a proces rozkladu končí kyselinou octovou:

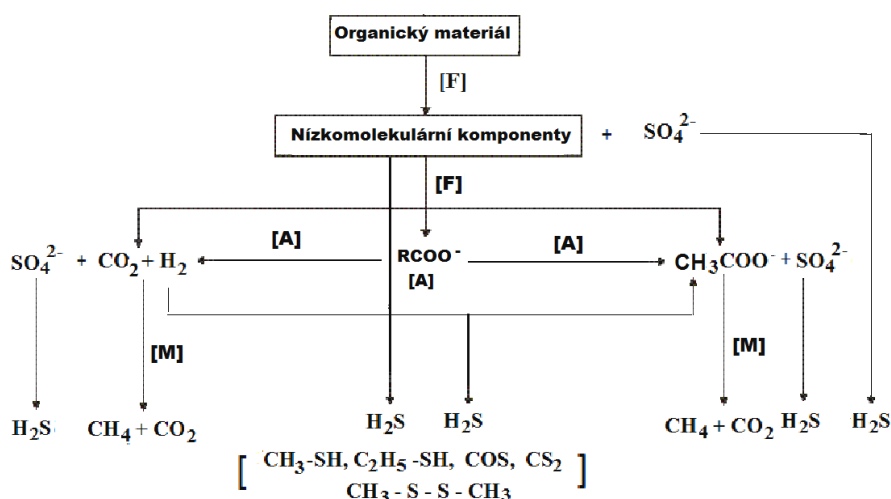


Druhá skupina bakterií oxiduje vše až na oxid uhličitý (*Desulfobacterium, Desulfococcus*)<sup>6</sup>:



Mezi methanogeny a SRB existuje jak kooperace, tak i soutěž o substrát. Methanogeny mohou využívat kyselinu octovou, kterou produkují neúplně rozkládající sulfátreduktanty. Je to však kooperace determinovaná okamžitou výhodností. SRB jsou schopny i potlačovat nárůsty methanogenních bakterií pokud mají samy dostatek sulfátů a pokud energetický výtěžek digesce je výhodný pro jejich metabolismus. V případě vysoké koncentrace síranů může převážit i celková digesce biomasy jen účinkem SRB. Významným omezením činnosti SRB je teplota, jelikož tyto bakterie nejsou schopny přežít 55 °C. Zjednodušené schéma mikrobiální tvorby bioplynu je uvedeno na obr. 2. Vedle organického původu vodíku podílejícího se na tvorbě methanu ve skládkových tělesech se zde uplatňuje vodík vznikající z odpadů obsahujících hliník, jakými jsou např. obaly z jogurtů, másla, léků a nápojů<sup>8,9</sup>.

Jedním z významných mokrych způsobů pro odstraňování sulfanu z různých bioplynů je chelátová metoda,

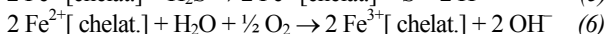
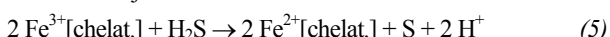


Obr. 2. Zjednodušené schéma mikrobiální tvorby bioplynu; F – fermentace, A – acetogenese, M – methanogenese

kteřá je aplikovaná i při čištění plynů z fermentace exkrementů z velkovýkrmnů prasat či čistíren odpadních splaškových vod nebo potravinářských výrob.

Metoda patří do skupiny absorpčně-oxidačních, kde komplexní vazba aktivní složky absorpčního roztoku umožňuje poměrně snadný vratný průběh oxidačně-redukčního přechodu polyvalentního kovu v jeho jednotlivých iontových stavech vázaného v organickém komplexu. Nejčastěji se jako komplexotvorné chelatační činidlo používá kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA), kyselina hydroxyethylethylendiaminotrioctová (HEDTA), kyselina nitriltriocetová (NTA) nebo jejich směsi ve kterých převládá EDTA (cit.<sup>10-18</sup>).

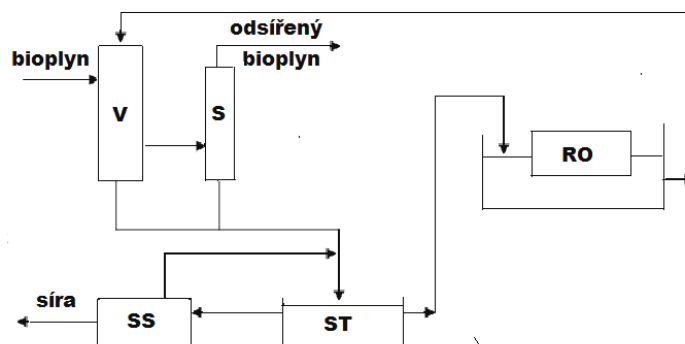
Při procesu zachytu sulfanu z bioplynu se cíleně využívá následující sled oxidačně-redukčních reakcí:



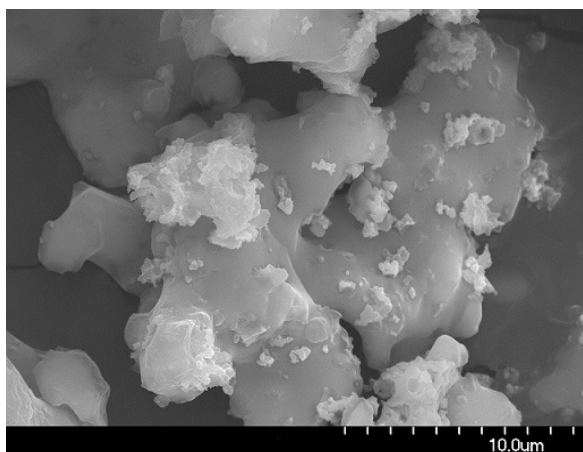
Účinnost odsiřovacího roztoku v průběhu jeho dlouhodobé aplikace postupně klesá z řady důvodů. Jedním z nich je postupný pokles koncentrace EDTA. Bylo prokázáno, že jednou z možností postupného poklesu EDTA ve vypírácím roztoku je i její výnos prostřednictvím produkované síry, na kterou je EDTA spolu se železem navázána.

Pro podchycení charakteru vznikající síry z odsíření bioplynu z fermentace exkrementů z velkovýkrmnů prasat s obsahem  $5 \text{ g H}_2\text{S m}^{-3}$  (produkce  $450 \text{ dm}^3$  bioplynu  $\text{kg}^{-1}$  sušiny prasečí kejdy, resp.  $6000 \text{ m}^3 \text{ den}^{-1}$ , výhřevnost odsířené bioplynu  $22 \text{ MJ m}^{-3}$ ), kde EDTA byla používána v koncentraci  $0,12 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  cca  $60 \text{ g l}^{-1}$  (k udržení pH cca 9) a Fe cca  $0,09 \text{ mol l}^{-1}$  (obr. 3) byl proveden její mikroskopický rozbor po proprání demineralizovanou vodou (obr. 4).

Fotografie získaná pomocí elektronového mikroskopu Hitachi S-4700 vybaveného SDD detektorem fotonů do-



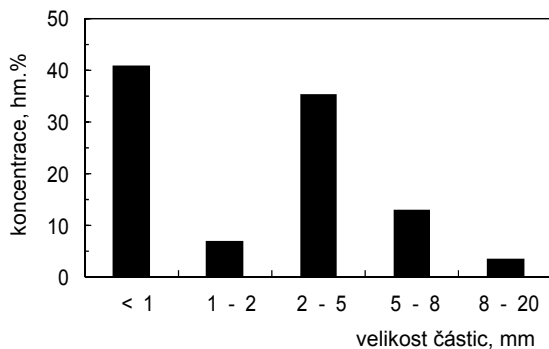
Obr. 3. Schéma odsíření bioplynu z fermentace prasečí kejdy; P – Venturiho pračka, S – separátor plynu, SN – sedimentační nádrž, OS – oddělení síry, RO – rotační oxidér



Obr. 4. Mikroskopický snímek sírných částic

kladuje její krystalickou strukturu (kosočtverečná  $\alpha$ ) a nikoliv amorfní formu. Krystaly svým tvarem představují plošné útvary vrstevnatě na sobě přimknuté. Z jejich charakterů lze usuzovat, že v jejich souboru se budou významně uplatňovat kapilární síly, které omezují transport uzavřeného pracího roztoku do vypírací demineralizované vody. Narušení těchto těsně semknutých plošných útvarů při jednoduchém rozmíchání sírné suspenze ve vodě nebylo účinné<sup>18</sup>. Účinnost zpětného vypírání komplexu železa a EDTA demineralizovanou vodou zde dále omezuje i hydrofobní charakter povrchu síry.

Jiným typem opatření, které mělo umožnit zefektivnění propírání získávané síry, jejíž distribuce částic je uvedena na obr. 5, byl zásah do procesu vylučování plošných krystalických útvarů síry. To bylo zkoušeno přidávkou povrchově aktivních látek do pracího roztoku tak, aby se změnilo jeho povrchové napětí a tím se ovlivnil charakter soustavy útvarů vznikající síry. Bohužel toto opatření nebylo úspěšné<sup>18</sup>. Velmi pozitivně se zde ale projevil přídavek povrchově aktivní látky při významném snížení objemu vzduchu potřebného na oxidační regeneraci absorpčního média.



Obr. 5. Distribuce částic síry z odsíření bioplynu

## Experimentální část

Řada způsobů zpracování síry z odsířovacích procesů plynů je zaměřena převážně na tavení zahuštěného sírného kalu v aparátech na tavenou elementární síru a sírnou strusku. Jejich nevýhodou je vznik odpadní strusky dosahující až 12 % hmotnosti zpracovávané síry. Struska je následně obtížně zpracovatelná, přičemž obsahuje zvýšený obsah nežádoucích anorganických složek. Navíc síru před dávkováním do tavného reaktoru je nutné zbavit významné části vlhkosti. Jiným způsobem je její zpracování na kyselinu sírovou, kde ale přítomnost železa je příčinou řady potíží. Síru získanou z procesu odsíření bioplynu pomocí komplexů železa lze však zdárně využít v přípravě agrotechnických substancí nebo při výrobě polysulfidů využívaných při výrobě agrotechnických přípravků nebo papíru.

### Agrotechnické přípravky

Jedním z nepoužívanějších prvků v agrotechnice k ochraně rostlin je síra ve formě účelově sestavených kompozit síry a organického fungicidu nebo častěji prostřednictvím kombinace jednotlivých přípravků na bázi síry a organického fungicidu aplikující postup „tank mix“. Tento postup umožňuje společnou aplikaci dvou nebo i více jednotlivých přípravků ve směsi namíchané v požadovaném složení přímo v nádrži postřikovače. Tím lze rozšířit působení aplikované směsi vhodnou volbou přidaného preparátu o účinnost insekticidní.

Z hlediska ochrany rostlin je síra kontaktní povrchový fungicid. Při aplikaci, kdy se uplatňuje zejména malá toxicita vůči živočichům, plísním a houbám, se transformuje na sulfan, který působí jako akceptor vodíku<sup>19</sup> a tím rušivě zasahuje do životně důležitých funkcí těchto organismů. Při aplikacích na list vytváří na jeho povrchu přilnavou úsadu odolnou proti vlivu počasí. Umožňuje to udržet plísněvé a houbové onemocnění v přijatelných mezích.

Kromě fungicidního účinku má síra i pesticidní a nutriční efekt. Pro dospělý hmyz není toxická. Naproti tomu působí toxicky vůči larvám a vajíčkům, což snižuje populaci svého hmyzu a roztočů<sup>19,20</sup>.

Přípravky na bázi síry mají stále nezastupitelné místo i v současné ochraně rostlin. Významným praktickým představitelem fungicidního a akaricidního přípravku, obsahujícího síru ve formě dispergovatelného smáčivého prášku, je přípravek Sulikol K (cit.<sup>21</sup>). Ten je určen k ochraně obilovin, okrasných rostlin, jablek, broskví, okurek, chmele, vinné révy, zeleniny, cukrovky, padlí, jahodníku, okrasných trávniček, ovocných stromů a různých porostů. Je aplikován např. i proti roztočům. Sulikol K je vyráběn mletím olejované síry ve formě vodní suspenze za přídavku různých přísad povrchově aktivních komponent. Získaná suspenze se následně suší v rozprašovací sušárně. Nevýhodou tohoto způsobu výroby je energetická a nákladová náročnost mletí a sušení.

Řadu problémů této technologie lze významně omezit využitím odpadní síry získávané z odsíření bioplynů. Popisovaným postupem získaná síra obsahuje navíc i jisté

Tabulka I  
Průměrné obsahy vybraných kovů a komplexonu III

Kov	Sulikol K [hm.%]	Síra z odsíření [hm.%]
Kadmium	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Olovo	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Rtuť	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$
Chrom	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Měď	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Arsen	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Selen	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Železo	–	3,5
Sodík	–	0,6
Komplexon III	–	0,6

množství komplexně vázaného železa zachyceného ve formě vypíracího roztoku mezi jemnými šupinkami síry, čímž se dostává až do finálního produktu. Přítomnost komplexně vázaného železa přispívá ke zvýšení úrodnosti ošetřovaných kultur. Komplexně vázané kovy jsou totiž významnou součástí řady bioprocusů, a proto i hnojiv. Protože síra získávaná při odsíření bioplynu má výhodnější distribuci částic než mletá olejovaná síra, je možné při její aplikaci vypustit proces mletí. Vzhledem k charakteru sirných koncentrátů z odsíření bioplynu není navíc nezbytné odstraňovat ze suspenze odpadní síry vodu.

Parametry síry, ze které je vyráběn Sulikol K ve formě dispergovatelného smáčitelého prášku (wetable powders), respektující její fytotoxicitu s obsahem cca 50 % síry jsou uvedeny v tab. I. Při aplikacích je obvyklá dávka 4 až 9 kg Sulikolu K na hektar ve formě vodní suspenze.

Protože pro povolení výroby nových přípravků na ochranu rostlin a uvádění těchto přípravků do oběhu je nezbytná znalost koncentrace nežádoucích příměsí vybraných kovů, byla provedena podrobná analýza síry jak u vyráběného Sulikolu K, tak u síry z odsíření bioplynu. Výsledky analýz provedených metodou AAS jsou shrnuty v tab. I. (Obsahy kovů stanoveny metodou AAS).

Vedle uvedených parametrů byl u porovnávaných vzorků stanoven celkový obsah síry a suspenzní stálost. V inovovaném Sulikolu vyrobeném ze síry z odsíření bioplynu byl stanoven obsah síry 45,8 % a suspenzní stálost 69,7 %. U srovnávaného standardního Sulikolu K se obsah

síry pohyboval v rozmezí 47,5–52,5 % a suspenzní stálost dosahovala minimální hodnoty 75 %. Porovnání distribuce částic s komerčními vzorky Sulikolu K a přípravkem Thiovit firmy Syngenta Agro AG, Švýc., tj. s fungicidy na bázi síry, je uvedeno v tab. II.

Při přípravě inovovaného přípravku se vycházelo ze sirné pasty předem homogenizované mícháním v reaktoru. Po rozmíchání sirné pasty se k ní za neustálého míchání přidal sulfidový louh (směs  $\text{Na}_2\text{S}$  a  $\text{NaOH}$ ), odpěňovač Silicolapse M 430 (methylsilikonový olej s 1 % koloidního křemíku) a  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Uhlíctan byl dávkován tak, aby uvolňované plyny plynule odcházel z míchané směsi. Takto připravená pasta byla sušena v atomizéru při teplotě vzduchu 200 °C. Podíl jednotlivých komponent je uveden v tab. III.

Poznatky získané ze zkoušek fytotoxicity provedených pod patronací nastávajícího výrobce Sulikolu K a.s. Spolana Neratovice<sup>21</sup> ve Výzkumných a šlechtitelských ústavech v Holovousích, Kroměříži a Semčicích lze shrnout následovně:

#### Jabloně

Zkoušeným inovovaným přípravkem byly postřikány roubovanci jabloní o stáří dvou let odrůd Golden Delicious, Mc Intosh a Gloster umístěné ve sklenicích při teplotách 19 až 40 °C po dobu jednoho měsíce. Použitá koncentrace byla 0,5 %. Během sledovaného období nebyl zaznamenán fytotoxický účinek sledovaného inovovaného přípravku.

Tabulka II  
Porovnání distribucí velikosti částic

Velikost částic [μm]	Sulikol K [hm.%]	Thiovit [hm.%]	Síra z odsíření [hm.%]
< 2	80,1–86,9	5–15	47,8
2–4	10,7–14,5	60–80	24,1
4–6	2,0–3,9	10–20	16,9

Tabulka III  
Složení inovovaného Sulikolu

Komponenta	[g]
Sírná kaše	110
Hmotnost sušiny síry	65
Hmotnost síry	50
Sulfidový lough	70
Obsah sušiny v sulfidovém loughu	47
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	2,5
Silicolapse M 430	0,2

#### Pšenice a ječmen

Pokusy byly provedeny ve skleníku s jarním ječmenem HE 4098 a jarní pšenici Mexiko 85, které jsou běžně sledované v obdobných studiích vzhledem k jejich vysoké náchylnosti k padlí. Celkem byly založeny tři pokusy, přičemž byla zkoušena základní dávka a dvojnásobná dávka aplikovaná při použití standardního Sulikolu K. Postřiky byly provedeny ve fázi jednoho až dvou listů pšenice i ječmene. Základní dávka inovovaného Sulikolu v přepočtu na 50 % účinné látky byla 5,7 kg ha<sup>-1</sup>, dvojnásobná dávka 11,4 kg ha<sup>-1</sup>. Na základě získaných poznatků lze konstatovat, že nebyl zaznamenán žádný fytotoxický účinek inovovaného přípravku.

#### Padlí travní

Sledované rostliny byly před postřikem inokulovány padlím překonávajícím geny rezistence ječmene HE 4098 pšenice Mexiko 85. Hodnocení bylo provedeno pomocí stupnice 1–9 (9 – bez padlí) srovnáním a kontrolou, u které bylo sledováno napadení jednotlivých listů. Ověření účinnosti založené na hodnocení fytotoxicity bylo provedeno vždy po týdnu působení prostřednictvím 3 pokusů. Při první sérii hodnocení účinnosti byl stupeň vyhodnocení fytotoxicity roven 9. Hodnocení účinnosti inovovaného přípravku ve druhé a třetí sérii pokusů je shrnuto v tab. IV.

Tabulka IV  
Hodnocení fytotoxicity a účinnosti

Ječmen – HE 4098		Pšenice – Mexico	
srovnání			
Kontrola – zač. 3 listu	st. napadení 4	Kontrola – 2 a 1/2 listu	st. napadení 5
Inov. Sulikol, zákl. dávka	st. napadení 5	Inov. Sulikol, zákl. dávka	st. napadení 8
Inov. Sulikol, dvoj. dávka	st. napadení 5	Inov. Sulikol, dvoj. dávka	st. napadení 8
fytotoxicity			
Kontrola – 1 a 1/4 listu	st. napadení 5	Kontrola – 1 a 1/2 listu	st. napadení 6
Inov. Sulikol, zákl. dávka	st. napadení 5	Inov. Sulikol, zákl. dávka	st. napadení 6
Inov. Sulikol, dvoj. dávka	st. napadení 5	Inov. Sulikol, dvoj. dávka	st. napadení 6

#### Osivo cukrovky

K testům bylo použito přírodní osivo cukrovky Domy, které bylo vyseto do misek s křemičitým pískem vždy po 60 klubičkách. Po vzejití ve fázi začátku růstu pravých listů rostlin byly misky ošetřeny postřikem Sulikolů ve variantách neošetřené rostliny a inovovaný Sulikol v dávkách přepočítaných na 47,5 hm.% síry. Postřik byl proveden v Potterově sedimentačním postřikovém válci dávkou 1 ml připraveného roztoku při době sedimentace 5 min. Každá varianta byla opakována šestkrát. Misky po aplikaci byly umístěny ve skleníku. Stav rostlin byl hodnocen každé dva dny. Pokusy byly ukončeny za 1 týden sčítáním rostlin vizuálním stanovením jejich zdravotního stavu a stanovením sušiny.

Na základě získaných poznatků lze konstatovat, že inovovaný přípravek není toxický. Během realizovaných pokusů nebylo zaznamenáno poškození rostlin v jejich nejcitlivější fázi růstu, tj. růstu 1. páru listů.

#### Polysulfid

Při průmyslové výrobě papíru je základem výroba buničiny, která zde plní funkci vlákniny. Podle výrobního postupu využívající dřevo jako surovinu lze obecně dělit na mechanickou, termomechanickou, chemomechanickou a chemotermomechanickou.

Vlastní výroba buničiny vychází z delignifikace, tzn. z vyplavování ligninu z odkorněného dřeva za zvýšené teploty a tlaku působením chemikálií. Obsah ligninu se sníží asi z 30 % na 1,5–7 % a obsah hemicelulosity z asi 20 % na 3–6 % (cit.<sup>22</sup>).

Základní výrobní postup přípravy buničiny je kyselý (tzv. sulfitový) nebo alkalický. Alkalický způsob používá k delignifikaci hydroxid sodný a sulfitový směs hydroxidu sodného a sulfidu sodného. Protože tento způsob je šetrnější, papír vyrobený tímto způsobem je pevnější než nátronový i sulfitový. Proto se z velké části využívá při výrobě papírových pytlů, balicích papírů, lepenek, krabic, tzv. „kraft“ papírů.

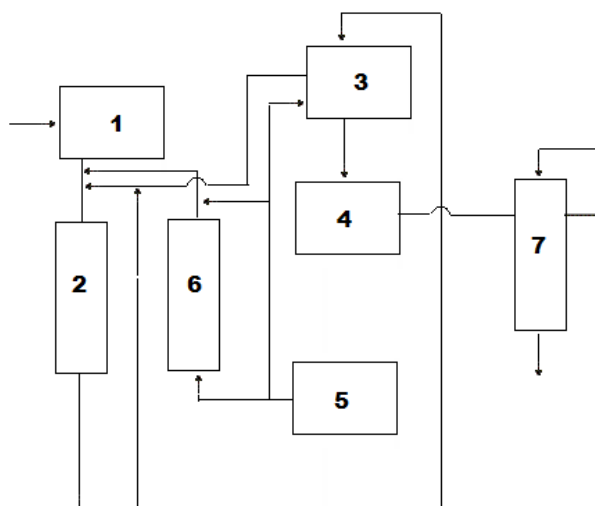
Polysulfid se primárně v papírenství v Kraftově procesu využívá k přeměně dřeva na dřevěnou drť, ze které se extrahují téměř čistá celulosová vlákna.

Sulfitová buničina vzniká vařením dřevných štěpků za tlaku za přítomnosti kyselého reagujícího louhu obsahujícího hydrogensulfitan vápenatý.

Náhradu hydrogensulfitanu vápenatého umožňuje polysulfidický lough získaný ze síry z oxidačně-redukčního odsiřování bioplynu. Jeho výroba spočívá v tom, že se siriá pasta podrobí reakci s vodným roztokem hydroxidu sodného o koncentraci 1–45 hm.% za tlaku do 1,9 MPa a teplot 30–170 °C (cit.<sup>23,24</sup>).

Výhodou je využití vysoké reaktivní formy částic síry bez předcházejícího sušení, tavení či jiné předúpravy. Reakční doba síry a roztoku NaOH nebo jejich směsi je při tomto způsobu výrazně kratší oproti jiným metodám výroby polysulfidických loughů. Výhodou je i to, že poměr  $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_x$  vůči nežádoucím siriým látkám je vyšší. Tento způsob zpracování síry umožňuje i podstatné snížení energetické náročnosti. Předností je i kvalita polysulfidu plně respektující požadavky Kraftova procesu<sup>22</sup>.

Průmyslově realizovaný způsob výroby polysulfidu sodného ze sirié pasty získávané z odsiřování bioplynu je znázorněn na obr. 6. Siriá pasta ze zásobníku 1 je transportována malým množstvím 45 hm.% vodného roztoku NaOH (cca 15 hm.% z celkového množství) do míchaného předreaktoru 2. Roztok NaOH je přiváděn ze zásobní nádrže procesního NaOH 5 přes výměník 6, který dle potřeby je ohříván na 80 až 100 °C. Reakční směs z předreaktoru 2 je vedena dále do míchaného vyhřívávaného reaktoru 3. V tomto reaktoru je reakční směs udržována na teplotě 100 °C za tlaku do 0,15 MPa po dobu nepřesahující 20 min. Reaktor 3 je kontinuálně doplňován roztokem NaOH ze zásobní nádrže procesního louhu 5. Získaný polysulfidický lough je poté z reaktoru 3 veden do produkčního zásobníku 4, ze kterého je expedován přímo nebo je



Obr. 6. Výroba polysulfidu; 1 – zásobník sirié pasty, 2 – přeřazený míchaný předreaktor, 3 – reaktor, 4 – produkční zásobník, 5 – zásobník NaOH, 6 – výměník, 7 – míchání, filtrace

před expedicí filtrován ve dvoustupňovém reaktoru 7. Reaktor 3 je zajištěn proti přeplnění propojkou s předřazeným míchaným reaktorem 2, umístěnou v horní části.

Důležitou součástí filtrace je vytvoření filtračního koláče na používaných polypropylenových tkaninách o prodyšnosti např.  $38 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  získávaného počáteční recyklací reakčního produktu. Celková koncentrace nečistot v získávaném produktu nepřesahovala cca 0,003 hm.%.

Realizované uspořádání procesu umožňuje úplné bezodpadové zpracování síry na žádaný a ceněný produkt. Navíc zabraňuje zanášení jednotlivých aparátů siriou pastou. Vnitřní recirkulace v předreaktoru 2 zaručuje rychlý průběh reakcí směřující k vysokému obsahu  $\text{Na}_2\text{S}$  a  $\text{Na}_2\text{S}_x$  v produktu. Popsaným postupem se z 50 kg sirié pasty obsahující 42 hm.% vody a  $170 \text{ dm}^3$  45 hm.% NaOH zahřátého na 80 °C za 15 min získá produkt obsahující 9,2 kg  $\text{Na}_2\text{S}$  a 12,5 kg  $\text{Na}_2\text{S}_x$ .

## Závěr

Laboratorními a poloprovodními experimenty bylo prokázáno, že sira získávaná při odsiřování bioplynu pomocí komplexu EDTA-Fe je využitelná při výrobě agrochemikálií a polysulfidu uplatňujícího se v technologii výroby buničiny. Její kvalita plně odpovídá požadavkům obou uvedených procesů pro vstupní suroviny včetně distribuce částic. Významnou výhodou je i to, že síru odpadající z procesu odsiřování bioplynu není nutné podrobovat procesu mletí či tavení nebo nákladně v ní snižovat koncentraci železa nebo organických komplexotvorných substancí.

## LITERATURA

1. Horbaj P.: Chem. Listy 98, 137 (2004).
2. Rees J. F.: J. Chem. Technol. Biotechnol. 30, 161 (1980).
3. Rees J. F.: J. Chem. Technol. Biotechnol. 30, 458 (1980).
4. Rettenberger G.: Muell Abfall 5, 126 (1979).
5. Stegmann R., Franzius V., Ham R. K.: Muell Abfall 1, 13 (1982).
6. Straka F., Dohányos M., Zábranská J., Jeníček P., Dědek J., Malíjevský A., Novák J., Oldřich J., Kunčarová J.: Bioplyn, 2. vyd. Gas, Praha 2006.
7. Symons G. E., Buswell A. M.: J. Am. Chem. Soc. 55, 2028 (1933).
8. Buryan P., Hlinčík T.: J. Mater. Cycles Waste Manage. 18, 258 (2016).
9. Buryan P., Hlinčík T.: Chem. Listy 110, 703 (2016).
10. Demmink J. F., Beenackers A. A. C. M.: Ing. Eng. Chem. Res. 37, 1444 (1998).
11. Piché S., Larachi F.: Environ. Sci. Technol. 41, 1206 (2007).
12. Piché S., Larachi F.: Ind. Eng. Chem. Res. 44, 5053 (2005).
13. Rush J. D., Koppenol W. H.: J. Am. Chem. Soc. 110,

- 4957 (1988).
14. Buryan P., Palatý J., Jonáš J.: AO 257 595.
  15. Buryan P., Žufníček J., Štěpánek A., Kůstka M., Vodseďálek J., Zacher J.: AO 218 309.
  16. Buryan P., Palatý J., Jonáš J.: AO 268 269.
  17. Buryan P.: Chem. Pap. 71, 673 (2017).
  18. Buryan P.: Acta Montan. Slovaca 21, 41 (2016).
  19. Torgeson D. C.: *Fungicides*, Acad. Press, New York 1967.
  20. Cremlyn R.: *Fungicides*, J. Wiley, New York 1978.
  21. Sulíkol K – firemní materiály, Spolana a.s., Mělník.
  22. Kocman J. H.: *Médium papír*, VUTIUM, Brno 2011.
  23. Buryan P., Češka T., Zacher J., Vodňanský J., Schýbal L., Jarošík J.: AO 275 685.
  24. Buryan P., Češka T., Zacher J., Vodňanský J., Schýbal L., Jarošík J.: AO 275 686.

**P. Buryan** (*Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Sulfur Paste Processing from Biogas Desulfurization**

Laboratory and semi-operational studies and numerous experiments on the use of waste sulfur from biogas desulfurization have shown that iron complexes can successfully be utilized without modification to produce polysulfide which can be applied in Kraft paper mills or for the preparation of a fungicidal agrochemical with a contact surface effect. It has been shown that innovated spraying made from waste sulfur is not toxic to apple trees, wheat and barley, grass pollen and sugar beet seed. The content of admixtures in newly prepared substances is acceptable for both industrial and agricultural practices.

Keywords: desulfurization, biogas, sulfur, polysulfide, agrochemical preparations