

WASTE FORUM



PRVNÍ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE
PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ
RECENZOVANÁ ODNOŽ MĚSÍČNÍKU ODPADOVÉ FÓRUM

ROČNÍK 2008

OBSAH:

Úvodní slovo šéfredaktora 2

Stanovení obsahu organicky vázaného uhlíku v popelech z fluidního spalování
uhlí 3

Lucie Bartoňová, Zdeněk Klika, Pavel Milčák

Separace PVC ze směsných plastů pomocí dvoufázové odstředivky 6

Jan Kukačka, Robert Raschman

Využití odpadního kafilerního tuku k výrobě biopaliva 10

Alexandra Prošková, Jiří Kučera, Zdenka Kopicová

Patron čísla

(zde příště může být vaše firma!)

LABOREXPO 2009

Výstava laboratorní techniky, vybavení, pomůcek a služeb laboratoří

7. – 8. října 2009, Kongresové centrum Praha

www.laborexpo.cz

Úvodní slovo šéfredaktora

Vážení čtenáři,

dostává se k vám první, my jej nazýváme nulté číslo nového elektronického časopisu WASTE FORUM. Rozhodli jsme se začít vydávat tento časopis na základě přání části odborné veřejnosti, aby v České republice existoval recenzovaný časopis přinášející články o výsledcích výzkumu a vývoje v oblasti odpadového hospodářství. Redakce odborného měsíčníku ODPADOVÉ FÓRUM tímto vychází tomuto přání vstříc založením časopisu WASTE FORUM.

Vydavatelem nového časopisu stejně jako odborného měsíčníku Odpadové fórum je České ekologické manažerské centrum (CEMC), což je nevládní neziskové sdružení, a na jeho vydávání nedostáváme (doufáme, že jen zatím) žádnou podporu z veřejných zdrojů. Proto se snažíme minimalizovat náklady spojené s vydáváním tohoto časopisu. Proto bude vydáván pouze v elektronické podobě a čísla budou zveřejňována na volně přístupných internetových stránkách **www.WasteForum.cz**. Dalším opatřením pro snížení pracnosti přípravy jednotlivých čísel bude to, že autoři příspěvků je budou posílat do redakce v kompletně zalomené podobě i se zabudovanými obrázky a tabulkami, tak zvané „printer-ready“. Pokyny pro autory jsou uvedeny na **www**-stránkách časopisu v sekci **Pro autory**.

Uveřejnění příspěvků v časopisu WASTE FORUM bude v zásadě bezplatné. Nicméně abychom příjmově pokryli alespoň nezbytné externí náklady spojené s vydáváním časopisu (odměny recenzentům, poplatky za webhosting, softwarová podpora), budeme vybírat symbolický poplatek za uveřejnění poděkování grantové agentuře či konstatování, že článek vznikl v rámci řešení projektu č. XYZ. Více na **www**-stránkách v sekci **Inzerce**.

Všechny příspěvky budou ve spolupráci s redakční radou podrobeny externímu recenznímu řízení. Z příspěvků, které k určitému datu úspěšně projdou celým recenzním řízením, pak sestavíme číslo, které poté zpřístupníme na **www**-stránkách časopisu. O vydání každého čísla bude e-mailem informována široká odpadářská veřejnost a abstrakty všech příspěvků budou otištěny v rubrice Z VĚDY A VÝZKUMU odborného měsíčníku ODPADOVÉ FÓRUM.

Toto tzv. nulté číslo je netypické. Především tím, že jsou v něm příspěvky, které již byly publikovány, a to v letošním roce v recenzované rubrice Z VĚDY A VÝZKUMU v měsíčníku ODPADOVÉ FÓRUM. Abychom sobě šetřili práci nebo neobtěžovali zbytečně jejich autory, přejali jsme imáme jejich grafickou podobu z citované rubriky.

Důvodem pro vydání tohoto nultého čísla je dát těmto článkům širší publicitu a zdůraznit kontinuitu mezi recenzovanou rubrikou Z vědy a výzkumu v Odpadovém fóru a časopisem WASTE FORUM.

První, řádné číslo by mělo vyjít začátkem dubna 2009 a veřejnosti bude oficiálně představeno a časopis formálně pokřtěn 22. dubna 2009 na sympoziu Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2009 v Milovech na Českomoravské vysočině. Již nyní můžete začít posílat své příspěvky k uveřejnění ve WASTE FORUM. Rozsah příspěvků ani jejich počet v čísle není v zásadě omezen.

Jak rychle se podaří novému časopisu dostat do některého mezinárodního indexu, např. indexu Scopus, případně nějaký impact-factor bude záležet v první řadě na kvalitě (odborné, ale i formální) publikovaných příspěvků.

Na vaše příspěvky se těší

Ondřej Procházka

Stanovení obsahu organicky vázaného uhlíku v popelech z fluidního spalování uhlí

Lucie Bartoňová¹, Zdeněk Klika¹, Pavel Milčák²

¹VŠB-Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra analytické chemie a zkoušení materiálů, Tř. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, lucie.bartonova@vsb.cz, zdenek.klika@vsb.cz

²VŠB-Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra energetiky, Tř. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, pavel.milcak@vsb.cz

Abstrakt

Príspevek je zaměřen na porovnání čtyř metod stanovení obsahu nedopalu v popelcích z fluidního spalování uhlí ve dvou spalovacích jednotkách. Testovány byly tyto postupy: přímé žhání vzorku při 710 a 815 °C, loužení vzorku ve zředěné HCl před vlastním žháním při 815 °C a loužení vzorku ve zředěné HCl s následným stanovením obsahu uhlíku na přístroji LECO CS-244. Bylo zjištěno, že nejnižší hodnoty obsahu nedopalu poskytuje metoda loužení popílku v HCl v kombinaci se stanovením uhlíku na přístroji LECO. Výsledky získané ostatními metodami jsou zatíženy více či méně pozitivní chybou způsobenou tepelnou transformací minerálů přítomných ve vzorku – uhličitánů, portlanditu či aluminosilikátů.

Klíčová slova: spalování uhlí, fluidní vrstva, nedopal

ÚVOD

V současné době patří uhlí nejen ve světě, ale i v České republice, k dominantním surovinovým zdrojům pro výrobu elektrické energie a tepla. V ČR se ročně spaluje pro zajištění elektrické energie v teplárnách a elektrárnách asi 36 milionů tun uhlí /1, 2/. Při každém spalování však zůstává v popelech malá část uhlí ve formě nespáleného zbytku – nedopalu (vyjádřeného jako % C). Stanovení obsahu nedopalu v pevných produktech spalování uhlí je klíčová otázka z několika důvodů /3 – 5/:

- množství nedopalu v popelech souvisí s efektivitou spalovacího procesu a energetickou ztrátou,
- vyšší obsah nedopalu v popelech např. komplikuje využití popelů ve stavebnictví,
- v poslední době přibývá studií zaměřených na technologické využití nedopalu při výrobě sorbentů.

V literatuře lze najít řadu postupů používaných ke stanovení obsahu nedopalu v popelech. Gravimetrické měření ztráty žháním popela při 815 °C je metoda užívaná hojně především kvůli snadnosti provedení /6/, avšak Brown a Dykstra /7/ ve své termogravimetrické studii poukazují na chybu takového stanovení, která je způsobena především tepelnou transformací některých minerálů, jako např. kalcitu, dolomitu nebo portlanditu. Proto výše popsaný postup může být vhodný např. ke stanovení nedopalu v popelech z práškových ohnišť, kde ke spalovanému uhlí není přidáváno odsiřovací aditivum (vápenec, dolomit apod.) a obsah uvedených minerálů v uhlí je nízký.

Vzhledem ke skutečnosti, že při fluidním spalování je uhlí obvykle spalováno současně s vápencem, je v produktech spalování často přítomen jeho nezreagovaný zbytek, případně i produkty jeho termického rozkladu. Ačkoliv se jako teplotní rozmezí rozkladu uhličitánů

vápenatého nejčastěji uvádí v literatuře interval 850 – 950 °C /8/, přesto přítomnost CaCO_3 či dalších minerálů často způsobuje pozitivní chybu při stanovení organického podílu popela. Teplotní rozmezí rozkladu dalších uhličitánů jsou dokonce ještě nižší, např. u FeCO_3 od 500 do 600 °C, u dolomitu 700 – 800 °C. Přítomnost portlanditu zkresluje hodnotu ztráty žháním unikem vody /7/. Někteří z autorů řeší uvedený problém snížením teploty žhání na 710 °C /8/.

Stanovením nedopalu (vyjádřeného jako uhlík) se rovněž zabývá technická norma ČSN 44 1355: Tuhá paliva. Nedopal. Stanovení vodíku a uhlíku. Zde je stanovení uhlíku založeno na spálení vzorku v proudu kyslíku při teplotě 650 – 700 °C (výjimečně 880 °C) na katalyzátoru (produktech tepelného rozkladu manganistanu stříbrného) a absorpci vzniklého oxidu uhličitého na nátronovém vápnu či nátronovém azbestu. Při relativně nízké teplotě spalování 650 – 700 °C je minimalizován tepelný rozklad uhličitánů, proto při výpočtu obsahu nedopalu (organického uhlíku) je obsah oxidu uhličitého z uhličitánů zanedbáván, pokud je obsah uhličitánů v měřeném vzorku nižší než 0,5 %. Za těchto okolností je výpočet velice snadný a metoda poskytuje spolehlivé výsledky. Při vyšším obsahu uhličitánů (více než 0,5 %) je potřeba jejich obsah ve vzorku změřit jiným způsobem a doplnit do vzorce pro výpočet obsahu nedopalu. Pokud tato hodnota pro studovaný vzorek není k dispozici a jde např. o popel z fluidních topenišť s vyšším obsahem uhličitánů v důsledku vápencové metody odsiřování spalín, je potřeba volit některý z dalších postupů.

Další z možností stanovení nedopalu u fluidních popelů je rozpuštění uhličitánů, portlanditu apod. ve zředěné HCl před vlastním žháním (nedopal se v HCl nerozpouští). Pak se předpokládá, že hmotnostní úbytek při spalování vysušeného vzorku odpovídá pouze spálenému nedopalu. Tato metoda poskytuje výrazně správně-

Všechny řešitele projektů výzkumu a vývoje,

kteří nějakým způsobem souvisejí s nakládáním s odpady, předcházení jejich vzniku či s odstraňováním starých ekologických zátěží,

zve me na

4. ročník symposia Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2009.

Koná se 22. až 24. dubna 2009 v Milovech na Českomoravské vysočině.

Termín pro přihlášky příspěvků je 15. ledna 2009, přihlášky účasti do 31. března 2009.

Kontakt: symposium@cemc.cz.

ší výsledky ve srovnání s žháním provedeným bez předchozího loužení. Nevýhodou však může být ještě přítomnost některých dalších minerálů (aluminosilikátů apod.), které při zahřívání uvolňují molekuly krystalové vody.

Tomuto problému lze čelit např. tak, že u vyloučeného a vysušeného vzorku popela se místo žhání kvůli hmotnostnímu úbytku přímo stanoví obsah uhlíku na přístroji LECO SC-244, kde již nedochází ke vzniku pozitivní chyby.

Cílem tohoto příspěvku bylo porovnat obsahy nedopalu stanovené uvedenými 4 postupy ve 2 vzorcích úletových popelků odebraných ve 2 fluidních elektrárnách.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Vzorky, přístroje a metody

Obsahy nedopalu byly stanoveny ve dvou vzorcích úletových popelků odebraných ve dvou elektrárnách s cirkulující fluidní vrstvou – v Tisové a v Energetice Frantschach Štětí. Teplota spalování v obou elektrárnách byla 850 a 870 °C. V elektrárně Tisová bylo spalováno hnědé uhlí s vápencem – poměr vstupních hmotnostních toků byl přibližně 91 % uhlí a 9 % vápence. V Energetice Štětí bylo spalováno hnědé uhlí (45 %), kůra + dřevní štěpka (25 %), biologické kaly ČOV (25 %), vápenec (4 %) a tuhé alternativní palivo (1 %), které obsahovalo 50 % plastu, 30 % odpadního textilu a po 10 % papír a dřevo.

Obsahy nedopalu byly stanoveny v celkových vzorcích úletových popelků z elektráren Tisová a Štětí. Za účelem porovnání bylo stanovení provedeno několika metodami: žháním vzorku při teplotě 710 °C (stanovena byla ztráta žháním – ZŽ), metodou přímého žhání vzorku při teplotě 815 °C, metodou loužení popela ve zředěné HCl a následného žhání vysušeného vzorku při 815 °C a metodou loužení vzorku ve zředěné HCl a následného stanovení obsahu uhlíku ve vyloučeném zbytku na přístroji LECO CS-244.

Přístroj LECO CS-244 se používá ke stanovení obsahu uhlíku ve vzorku spalovací metodou v atmosféře kyslíku. Do keramického kelímku se umístí příslušné množství wolframového tavidla, železného prášku a vzorku. Železný prášek se používá při práci s nekovovými anorganickými materiály (např. popely). Kelímek se vkládá do indukční pece HF-100, kde uhlík obsažený ve vzorku přechází na oxid uhličitý, který je detekován a měřen spektrometricky v infračervené oblasti.

Chemická analýza popelů byla provedena metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie na přístrojích Spectro X-LAB a Spectro Xepos. Obsah popela v uhlí byl stanoven gravimetricky při 815 °C.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Analýza majoritních složek úletových popelků použitých pro stanovení nedopalu je uvedena v *tabulce*. Obsahy nedopalu stanovené výše popsanými čtyřmi metodami jsou pro popílek z elektrárny Tisová znázorněny na *obrázku 1* a pro popílek z elektrárny Štětí na *obrázku 2*.

Z grafů je patrné, že nejvyšší obsahy nedopalu byly získány u přímého žhání popela při 815 °C a nejnižší u loužení vzorku v HCl s následným stanovením uhlíku na přístroji Leco CS-244. Rozdíl mezi naměřenými hodnotami při žhání při 815 °C bez loužení a s loužením je způsoben především ztrátou CO₂ z uhličitánů či přeměnou portlanditu, a to i při teplotě okolo 815 °C [7]. Tyto minerály se loužením v HCl rozpustily, a tedy při žhání už nezpůsobovaly pozitivní chybu. Při teplotě 710 °C byla zjištěna nižší hodnota ztráty žháním než při teplotě 815 °C, což odpovídá menšímu tepelnému rozkladu uhličitánů a dalších minerálů.

Hodnoty získané na přístroji Leco CS-244 jsou nižší než data získaná loužením a žháním při 815 °C. U žhání při této teplotě jde pravděpodobně o pozitivní chybu způsobenou únikem krystalové vody vázané v jílových minerálech, které nejsou v HCl rozpustné.

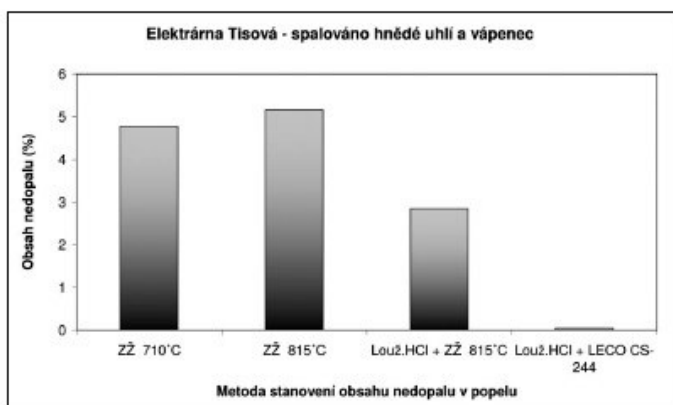
Tabulka: Obsah vybraných složek v úletových popílcích z elektrárny Tisová a Energetika Štětí

%	Popílek Tisová	Popílek Štětí
MgO	0,45	1,41
SiO ₂	34,2	42,8
Al ₂ O ₃	27,90	24,74
Fe ₂ O ₃	3,33	7,35
CaO	15,56	13,65
K ₂ O	0,20	1,33
TiO ₂	6,76	2,01
S	3,55	2,96

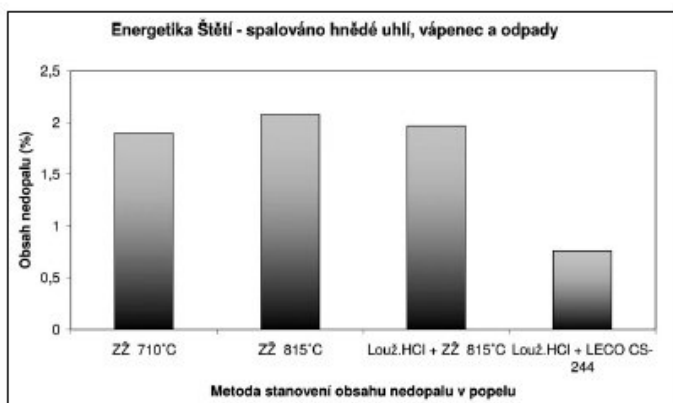
Pokud by ve vzorku popela zůstalo případně také malé množství nespálené organické či pyritické síry, rovněž by došlo k pozitivní chybě měření (sulfidická síra je ve zředěné HCl rozpustná, avšak pyritická a organická není). Dalším důvodem může být i to, že na přístroji Leco CS-244 je stanoven pouze obsah čistého uhlíku, zatímco u žhání jde obecně o spalitelné látky.

ZÁVĚR

Z uvedeného vyplývá, že pro stanovení nedopalu v popelech z fluidního spalování se jako nejvhodnější z uvedených metod jeví metoda loužení popela ve zředěné HCl a následného stanovení uhlíku na přístroji LECO CS-244.



Obrázek 1: Porovnání obsahů nedopalu pro úletový popílek z elektrárny Tisová



Obrázek 2: Porovnání obsahů nedopalu pro úletový popílek z Energetiky Štětí

Poděkování

Príspevek byl zpracován za finanční podpory projektu GAČR č. 105/08/0913.

Literatura

- /1/ Roubíček, V., Buchtele, J.: *Uhlí – zdroje, procesy, užití*. Ostrava, Montanex 2002, 173 s.
- /2/ Roubíček, V., Buchtele, V.: *Vývojové trendy užití uhlí*. Ostrava 1997 – 1998, 50 s.
- /3/ Shibaoka, M.: Carbon content of fly ash and size distribution of unburnt char particles in fly ash. *Fuel* 1986, Vol. 65, p. 449 – 450.
- /4/ Serre, S. D., Silcox, G. D.: Adsorption of elemental mercury on the residual carbon in coal fly ash. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, p. 1723 – 1730.
- /5/ Hurt, R. H., Gibbins, J. R.: Residual carbon from pulverized coal fired boilers: 1. Size distribution and combustion reactivity, *Fuel* 1995, Vol. 74, no. 4, p. 471 – 480.
- /6/ Stubington, J. F., Wang, A. L. T.: Unburnt carbon elutriation from pressurised fluidised bed combustion of Australian black coals. *Fuel* 2000, Vol. 79, p. 1155 – 1160.
- /7/ Brown, R. C., Dykstra, J.: Systematic errors in the use of loss-on-ignition to measure unburned carbon in fly ash. *Fuel* 1995, Vol. 74, p. 570 – 574.
- /8/ Tsai, S. C.: *Fundamentals of coal beneficiation and utilization*. Amsterdam-Oxford-New York : Elsevier Scientific Publishing Company, 1982, p. 375.

Determination of organic carbon content in ash from fluidised-bed coal combustion

Lucie Bartoňová¹, Zdeněk Klika¹, Pavel Milčák²

¹VŠB-Technical University of Ostrava, Faculty of Metallurgy and Material Engineering, Department of Analytical Chemistry and Material Testing, lucie.bartonova@vsb.cz

²VŠB-Technical University of Ostrava, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Power Engineering

Abstract

This work was focused to comparison of four methods for the determination of unburned carbon content in fly ashes from fluidised-bed coal combustion at two combustion units. The following methods were tested: direct gravimetric determination of loss on ignition at 710 and 815 °C, leaching the sample in diluted HCl prior to heating the sample to 815 °C and leaching the ash in diluted HCl followed by the determination of carbon on LECO CS-244. It was concluded that the lowest contents of unburned carbon were obtained by leaching the ash in HCl followed by determination of carbon on LECO. The results obtained by other three methods are burdened by positive error due to the thermal decomposition of the minerals present in the ash sample, such as carbonates, portlandite, aluminosilicates etc.

Keywords: Coal combustion, fluidised bed, unburned carbon

Príspevek byl převzat z rubriky Z VĚDY A VÝZKUMU odborného měsíčníku ODPADOVÉ FÓRUM 4/2008, strana 22 – 24.

Uveřejňování článků v časopisu WASTE FORUM je v zásadě bezplatné.

Pouze za uveřejnění poděkování grantové agentuře či jiné instituci budeme požadovat jako příspěvek na režii časopisu 200 Kč za každou započatou stránku, minimálně však 1000 Kč (bez DPH).

ODPADOVÉ FÓRUM

ODBORNÝ MĚSÍČNÍK O ODPADECH A DRUHOTNÝCH SUROVINÁCH

- nepostradatelný informační zdroj pro podnikatelskou sféru i veřejnou správu,
- spolupráce se špičkovými odborníky,
- právní a technické předpisy, programové a koncepční materiály,
- jednou ročně Ročenka odpadového hospodářství,
- minimálně 32 stran hodnotných informací,
- nejnovější trendy nakládání s odpady,
- informace o probíhajících projektech VaV v rubrice Z VĚDY A VÝZKUMU,
- přehledy zahraničního odborného tisku,
- kalendář odborných akcí.

Objednávky předplatného

v redakci: CEMC, Jevanská 12, 100 31 Praha 10, fax: 274 775 869, e-mail: forum@cemc.cz nebo u distributora: DUPRESS, Podolská 110, 147 00 Praha 4, e-mail: dupress@seznam.cz.

Separace PVC ze směsných plastů pomocí dvoufázové odstředivky

Jan Kukačka, Robert Raschman

Dekonta, a. s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy, e-mail: kukacka@dekonta.cz

Abstrakt

Stále vzrůstající podíl komunálních plastových odpadů je jedním z problémů ohrožujících kvalitu životního prostředí. Vedle upřednostňované materiálové recyklace by mohlo být energetické využití plastových odpadů novým trendem nejen ve světě, ale i v České republice. Energetické využití odpadních plastů však čelí mnoha problémům, které zabraňují jeho přímé aplikaci v průmyslu. Jedním z těchto problémů je nebezpečí tvorby škodlivých polutantů jako např. polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů (PCDD/F). Nejvýznamnějším zdrojem chloru, jehož přítomnost je nezbytná pro vznik těchto škodlivin, je polyvinylchlorid (PVC), který je často přítomen v komunálním plastovém odpadu. Obsah chloru v odpadních plastech se také podílí na vysokoteplotní korozi energetických zařízení.

V rámci projektu s názvem „Výzkum progresivních postupů přepracování odpadů na druhotné zdroje energie“ byly provedeny poloprovozní zkoušky separace PVC ze směsných odpadních plastů na dvoufázové odstředivce firmy Flottweg za účelem přípravy alternativního paliva. Výstupem separačního procesu byly dva typy produktu: (I) plasty s měrnou hmotností nižší než separační roztok (v našem případě voda) a obsahem spalitelného chloru kolem 0,1 %, tzv. lehká frakce a (II) plasty s měrnou hmotností vyšší než separační roztok a obsahem spalitelného chloru kolem 8 %, tzv. těžká frakce. Výťažnost chloru kolem 99 % v těžké frakci lze hodnotit jako dobrý výsledek provedených separačních zkoušek. Byla tak potvrzena vhodnost této metody pro použití v provozních aplikacích.

Klíčová slova: alternativní palivo, Sorticanter, separace PVC, recyklace odpadních plastů

I. Úvod

Významnou část odpadů vhodných k energetickému využití představují nevratné odpadní obaly, kterých se v ČR v roce 2006 vyprodukovalo cca 1 mil. tun. Plastové odpady představují asi 23 % z tohoto množství /1/. Množství oddělené sebraných využitelných komunálních odpadů tohoto typu se trvale zvyšuje. Problémem však nadále zůstává využití plastových odpadů z tříděného sběru. V současné době se míra recyklace a využití plastových obalů pohybuje kolem 46 % /1/.

Od roku 2005 se společnost Dekonta zabývá řešením projektu s názvem „Výzkum progresivních postupů přepracování odpadů na druhotné zdroje energie“, jehož součástí je problematika separace PVC ze směsných komunálních plastů za účelem přípravy alternativního paliva. Hlavními odběrateli alternativních paliv jsou provozovatelé energeticky náročných výrobníků, kteří obvykle využívají možnosti jejich kombinovaného spalování s fosilními palivy. Jedná se zejména o cementárny, vápenky a teplárny; v menší míře pak o energetické provozy průmyslových podniků a elektrárny. Jedním z omezení významnějšího využití alternativních paliv na bázi plastů je obsah chloru v plastech z PVC, díky němuž dochází k vysokoteplotní korozi energetických zařízení.

V roce 2007 byly dokončeny laboratorní zkoušky jednotlivých metod separace chlorovaných plastů u reálných vzorků směsného

komunálního plastu a byly zahájeny poloprovozní zkoušky separace chlorovaných plastů.

Literatura uvádí celou řadu metod navrhovaných k odstranění/snížení obsahu PVC ve vytříděných plastech určených k výrobě alternativních paliv. Mezi uváděné metody patří zejména:

- ruční a mechanická separace plastů obsahujících PVC /2, 3/;
- gravitační rozdušování plastů v kapalinách /4, 5/;
- rozdušování plastů na odstředivce /6, 7/;
- rozdušování plastů v hydrocyklonu /8/;
- rozdušování plastů pomocí flotace /9, 10/;
- elektrostatická separace plastů /11, 12/;
- separace plastů pomocí infračerveného a rentgenového záření /13/;
- separace plastů na principu selektivního rozpouštění /14, 15/.

Mezi metody, které se v laboratorních podmínkách potvrdily jako perspektivní a které byly v rámci projektu testovány v poloprovozních podmínkách, patří separace PVC pomocí dvoufázové odstředivky.

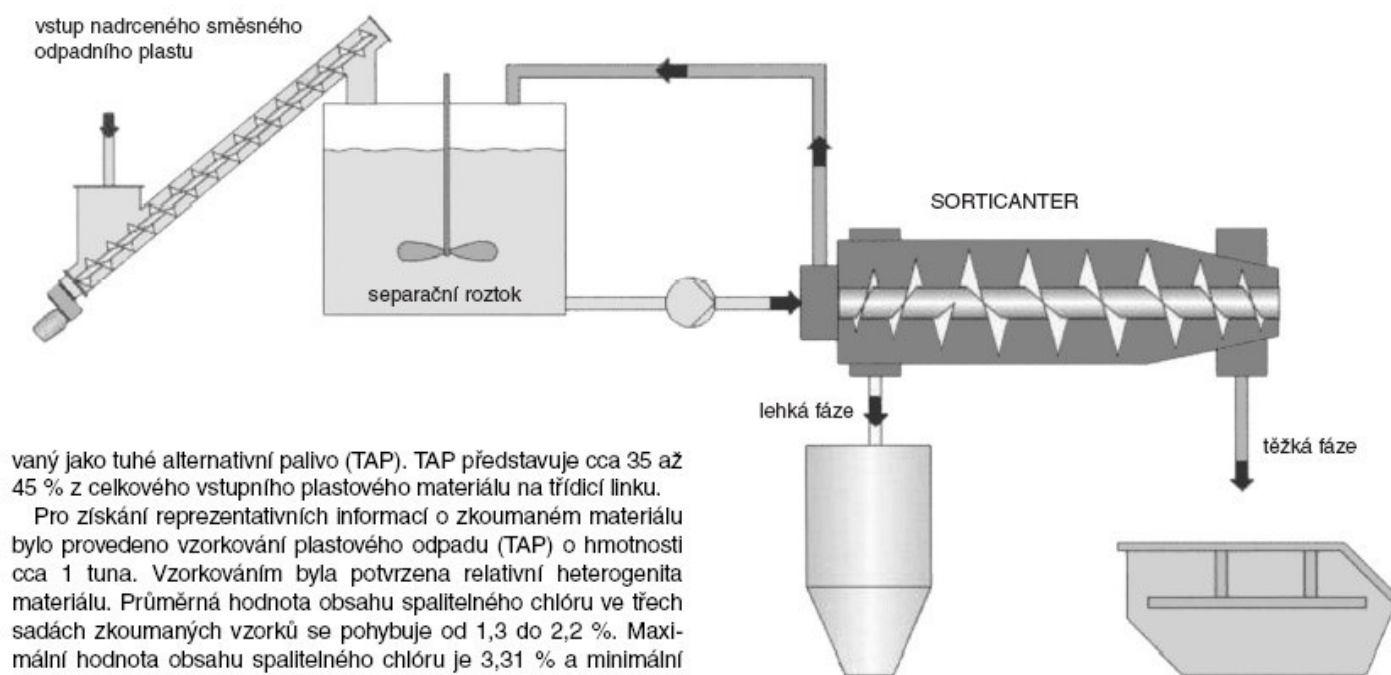
Jako zdroj komunálních směsných plastů pro poloprovozní zkoušky separace chlorovaných plastů byl použit materiál z třídící linky v blízkosti Prahy, kam se sváží plastový odpad ze Středočeského kraje, a to jak z měst, tak i z vesnic. Materiál se zde ručně třídí na PET, HDPE použité nádoby, fólie a zbytkový materiál označo-

Symposium Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2009 je místem setkávání řešitelů projektů VaV z oblasti odpadů a zástupců odpadářské praxe.

Koná se 22. až 24. dubna 2009 v Milovech na Českomoravské vysočině.

Termín pro přihlášky příspěvků je 15. ledna 2009, přihlášky účasti do 31. března 2009.

Kontakt: symposium@cemc.cz.



vaný jako tuhé alternativní palivo (TAP). TAP představuje cca 35 až 45 % z celkového vstupního plastového materiálu na třídící linku.

Pro získání reprezentativních informací o zkoumaném materiálu bylo provedeno vzorkování plastového odpadu (TAP) o hmotnosti cca 1 tuna. Vzorkováním byla potvrzena relativní heterogenita materiálu. Průměrná hodnota obsahu spalitelného chlóru ve třech sadách zkoumaných vzorků se pohybuje od 1,3 do 2,2 %. Maximální hodnota obsahu spalitelného chlóru je 3,31 % a minimální hodnota 0,82 % /16/.

2. Experimentální část

Při využití odstředivky pro separaci PVC ze směsných plastů dochází k rozduřování plastů na lehký a těžký podíl na základě jejich rozdílných měrných hmotností. Navíc je proces intenzifikován působením odstředivých sil.

Dvoufázová odstředivka „Sorticanter“ firmy Flottweg je hlavní částí třídícího systému, který umožňuje dělení směsi plastů na lehký a těžký podíl. Jako pracovní médium lze použít vodu (příp. jinou kapalinu nebo roztok), jejíž měrná hmotnost určuje složení lehkého a těžkého podílu. To znamená, že do lehkého podílu přechází plasty s měrnou hmotností nižší než je měrná hmotnost pracovního média a do těžkého podílu přechází plasty s vyšší měrnou hmotností. Technologické schéma uspořádání poloprovozního pokusu separace PVC ukazuje **obrázek**. Jeho součástí je zařízení pro dávkování odpadního plastu do homogenizační nádře, kde je materiál převeden do separačního roztoku. Z homogenizační nádře je připravený materiál čerpán do odstředivky. Vytríděné produkty jsou ukládány do speciálních zásobníků, zatímco separační roztok je opět použit pro homogenizaci materiálu před vstupem do odstředivky.

Poloprovozní testy proběhly 14. 11. 2007 ve zkušebním středisku firmy Flottweg v německém Vilsbiburgu. K testům bylo připraveno 750 kg směsného odpadního plastu. Podle požadavků pracovníků firmy Flottweg byl materiál nadrcen na frakci < 4 mm a pomocí magnetického a elektrostatického separátoru byl z materiálu odstraněn kovový podíl větší než 1 mm.

Testy probíhaly ve dvou fázích. V první fázi bylo zpracováno 400 kg nadrceného směsného odpadního plastu. V této fázi bylo hlavním cílem optimalizovat provozní parametry odstředivky, především pak dávkované množství vstupního materiálu a množství přidávané vody. Ve druhé fázi pak bylo zpracováno 350 kg nadrceného směsného plastu za optimalizovaných provozních podmínek.

3. Výsledky a diskuse

Výsledky testů byly poznamenány zvýšeným obsahem celulózy (papíru) v plastovém odpadu. V našem případě obsah papíru dosahoval až 50 % celkového objemu zpracovávaného materiálu. To bylo způsobeno na straně dodavatele vstupní suroviny – odpadní-

Obrázek:

Technologické schéma separace směsných plastů pomocí dvoufázové odstředivky Sorticanter firmy Flottweg

ho plastu, který ve svém sběrném středisku zpracovává kromě plastů i odpadní papír. Papírová frakce může při mokřích separačních procesech způsobovat řadu komplikací. Některé z nich se projevily i v průběhu zkoušek na odstředivce. Docházelo například k zanesení čerpadel, které bylo nutné po určité době provozu proplachovat čistou vodou, a také nebylo možné použít separační roztok NaCl s vyšší měrnou hmotností, který by zvýšil kvalitu jednotlivých odseparovaných složek. Na druhou stranu je možné zpracovávanou surovinu považovat z hlediska obsahu papírové složky za nekvalitně vytríděný, nicméně reálně recyklačními středisky produkováný materiál, a proto jsou výsledky získané v rámci poloprovozních testů hodnotné.

Jako separační roztok byla při testech použita voda. V rámci vyhodnocení jednotlivých produktů separace směsných plastů byl sledován obsah spalitelného chlóru (stanoveno podle ISO 587: Tuhá paliva – stanovení obsahu Cl s použitím Eschkovy směsi) ve vzorcích sušiny lehkého a těžkého podílu (**tabulka 1**). Pro objektiv-

Tabulka 1:

Celková bilance separačního procesu po eliminaci vlivu papírové složky

	Lehký podíl	Těžký podíl
hmotnostní výnos	46 %	54 %
obsah Cl	0,10 %	8,37 %
výtěžnost Cl	1,0 %	99,0 %

ní vyhodnocení pokusů bylo nutné eliminovat vysoký obsah papírové složky. K tomu účelu byly vzorky lehkého a těžkého podílu vzorkovány na obsah spalitelného chlóru dvakrát. Jednou včetně papírové složky jako přímý produkt ze separačního testu, v druhém případě byl ze vzorků lehkého a těžkého podílu odstraněna papírová

složka rozvařením celulózy a následným promytím. Výsledky tohoto vzorkování jsou součástí **tabulky 2**. Z obsahu spalitelného chlórů bylo následně možno vypočítat zastoupení papírové složky v lehkém a těžkém podílu. V lehkém podílu ze separace tvořila papírová složka 25 % celkového množství lehkého podílu a v těžkém podílu tvořila papírová složka 63 % celkového množství těžkého podílu. To dobře koresponduje s předpokladem, že většina papírové složky obsažené v testovaném odpadním plastu přecházela do těžkého podílu.

Tabulka 2:

Vyhodnocení poloprovozních zkoušek separace PVC ze směsných odpadních plastů pomocí dvoufázové odstředivky

Parametry vstupního materiálu	Jednotka	Hodnota
specifická hmotnost	kg/m ³	110
zrnitost	mm	< 5
složení		50 % PET, PVC, PE, PP; cca 50 % papír
obsah plovoucího podílu	hm. %	36,72
obsah sedimentujícího podílu	hm. %	59,43
obsah suspendovaného podílu	hm. %	3,19
Provozní parametry testu		
maximální množství zpracovaného materiálu (vodní roztok)	m ³ /h	19,0
dávkování vstupního materiálu	kg/h	557
elektrický příkon	kW	12,7
Parametry produktu separace – lehký podíl		
účinnost separace	%	97,53
obsah vody	hm. %	16,0
obsah sedimentujících částic	hm. %	1,56
výstupní kapacita (vlhký produkt)	kg/h	122
výstupní kapacita (sušina)	kg/h	102
obsah spalitelného chlórů v sušině (před odstraněním papíru)	hm. %	0,08
obsah spalitelného chlórů v sušině (po odstranění papíru)	hm. %	0,10
obsah papírové složky v sušině	hm. %	25
Parametry produktu separace – těžký (sedimentující) podíl		
účinnost separace	%	99,14
obsah vody	hm. %	43,0
obsah lehkých (plovoucích) částic	hm. %	0,35
výstupní kapacita (vlhký produkt)	kg/h	435
výstupní kapacita (sušina)	kg/h	248
obsah spalitelného chlórů v sušině (před odstraněním papíru)	hm. %	3,12
obsah spalitelného chlórů v sušině (po odstranění papíru)	hm. %	8,37
obsah papírové složky v sušině	hm. %	63

V **tabulce 2** jsou prezentovány dosažené výsledky, které lze hodnotit jako pozitivní, jelikož hlavním cílem separačního procesu bylo odstranění PVC ze směsného plastového odpadu. Tento cíl byl dobře splněn, neboť obsah chlórů v plovoucí (lehké) frakci se po eliminaci papírové složky pohyboval kolem 0,10 %. Materiál takového parametru lze velmi dobře energeticky využít.

Pokud se jedná o těžkou (sedimentující) frakci, její výnos i kvalita je z hlediska obsahu Cl značně ovlivněna obsahem papíru, jak již bylo dříve zmíněno. Po zohlednění této skutečnosti (papír představuje cca 63 % hmotnosti těžké frakce) bude obsah Cl v sedimentujících plastech na úrovni 8,37 %. Celkovou bilanci separačního procesu po eliminaci vlivu papírové složky ukazuje **tabulka 1**.

4. Závěr

Na základě výsledků poloprovozních zkoušek separace chlorovaných plastů na odstředivce Sorticanter lze konstatovat, že z hlediska výtěžnosti Cl do těžkého podílu je tato metoda separace účinným technologickým postupem. Z hlediska praktického využití se ale jeví jako problematický poměrně vysoký výnos těžké frakce, který po zohlednění obsahu papírové složky dosahoval úrovně 54 %. Hodnotu tohoto parametru je však možné výrazně zlepšit (tj. snížit výnos těžkého podílu) tím, že jako separační médium bude použit roztok s vyšší měrnou hmotností.

Poloprovozní zkoušky potvrdily použitelnost separace chlorovaných plastů na odstředivce Sorticanter a tím i využitelnost této technologie při řešení problémů spojených s energetickým využitím plastových odpadů s obsahem PVC.

Z hlediska analytického vyhodnocení je doporučeno v případě dalšího testování popsané technologie přesné stanovení papírové frakce jak ve vstupní surovině, tak i ve výstupních produktech například pomocí termální analýzy TGA.

Dosažené výsledky přispívají k celkovému zhodnocení problematiky separace PVC ze směsných komunálních plastů za účelem přípravy alternativního paliva, v rámci kterého budou testovány další technologické postupy pro separaci PVC. Mezi ně patří především gravitační rozduřování plastů v kapalinách, rozduřování plastů v hydrocyklonu a flotace v kombinaci s gravitačním rozduřováním plastů v kapalinách.

Tento projekt je realizován za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky.

Literatura:

- /1/ Výsledky systému EKO-KOM ve využití a recyklaci obalových odpadů za rok 2006 /on line/: http://www.ekokom.cz/12_března_2008/
- /2/ Zeronková, I.: Zkušenosti s provozem třídící linky na směsné plasty /on line/: http://www.petrecycling.cz/trideni_plastu_zdar.htm /31. července 2005/
- /3/ Chytka, L.: Nadregionální integrovaný systém komplexního nakládání s odpady za účelem úspory primárních přírodních zdrojů. Úvodní studie, Most, 59 stran, 2005.
- /4/ Kenny, G. R., Vaughan, D.: *Optimization of Plastic Bottle Sorting*. Magnetic Separation Systems, Inc., Nashville, Tennessee, 1994.
- /5/ Jost, K.: „American Plastics Council Technology Update“. Automotive Engineering, pp. 49, 1995.
- /6/ Schut, J. H.: New Ways to Salvage Plastic Waste. Plastics Technology /on line/: <http://www.plasticstechnology.com/articles/200108fa2.html> /31. července 2005/
- /7/ Christiansen, A.: Used plastic becomes new LEGO bricks. LEGO System A/S /on line/: <http://www.mst.dk/publica/projects/2001/87-7944-665-5.htm> /31. července 2005/
- /8/ Richter, M.: *Průmyslové technologie – úvod*. Skripta Univerzity J.E. Purkyně / Fakulta životního prostředí, Ústí nad Labem, 181 stran, 2002.
- /9/ Basařová, P.: Využití flotace při separaci směsí odpadních plastických hmot. *Odpadové fórum 11/2006*, Praha, str. 32 – 33, 2006.
- /10/ Sisol, M.: *Separácia plastového odpadu*. Sborník konference „Recyklace odpadů X“, VŠB – TU Ostrava, str. 51 – 56, 2006.
- /11/ Hamos Electronic: Internetová prezentace /on line/: http://hamos.com/en/products/electrostatic_separation/eks.htm /31. července 2005/
- /12/ Hitachi Zosen: Electrostatic Plastics Separator /on line/: http://hett21.gcc.jp/JSIM_DATA/WASTE/WASTE_2/html/Doc_374.html /31. července 2005/

- /13/ American Recycler: Internetová prezentace /on line/: <http://www.americanrecycler.com/07spotlight02.html> /31. července 2005/
- /14/ Jody, B., Daniels, E., Bonsignore, P., Brockmeier, N.: „Recovering Recyclable Materials from Shredder Residue“, *Journal of Minerals*, February, pp. 40 – 43, 1994.
- /15/ Bonsignore, P. V. a kol.: Separation Techniques for Auto Shredder Residue. Designing for Recyclability and Reuse of Automotive Plastics SP-867, *Society of Automotive Engineers*, Warrendale, str. 59 – 63, 1991.
- /16/ Roční zpráva o výsledcích řešení projektu 1H-PK2/28 (program POKROK) za rok 2007. Dekonta, a. s., 2007.

PVC separation from mixed plastic waste by centrifugal machine

Jan Kukačka, Robert Raschman

Dekonta, a. s.,

Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy, Czech Republic,

e-mail: kukacka@dekonta.cz

Abstract

Packaging plastic waste is still increasing, confronting future generations with its rising amount. In addition to material recovery

of the plastic waste the thermal recovery seems to be very profitable treatment method. A limitation on usage of plastic-based solid alternative fuel is the content of chlorine (in plastics made of PVC) that induces high-temperature corrosion of energy devices.

Flottweg Sorticanter centrifugal machine was used in the separation pilot-scale test of chlorinated plastics on real sample of pre-sorted mixed municipal plastic waste. Results of the pilot-scale test show high efficiency of separation process. Two kinds of plastics are produced. Plastics lighter than water with chlorine content about 0,10 % of weight and plastics with specific density higher than the water with chlorine content about 8,37 % of weight. The chlorine recovery 99 % of weight in „heavy“ phase proves good applicability of this separation method.

The project is being carried out with a financial support from the state budget through the Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic.

Keywords: alternative fuel, Sorticanter, PVC separation, recycling of plastic waste

Příspěvek byl převzat z rubriky Z VĚDY A VÝZKUMU odborného měsíčníku ODPADOVÉ FÓRUM 11/2008, strana 28 – 31.

Do svého článku může každý autor zabudovat komerční prezentaci své instituce, spolupracujícího partnera, dodavatele či kohokoli jiného. Zda tak učiní jako poděkování za spolupráci či služby a nebo si za to nechá zaplatit, aby si vylepšil projektový rozpočet, nás nebude zajímat.

Příspěvek na režii časopisu potom bude 500 Kč za každou započatou stránku. Cena je bez DPH.



CEMC

České ekologické manažerské centrum

Nevládní neziskové sdružení organizací a osob mající cíl podpořit dobrovolné aktivity průmyslu ve vztahu k životnímu prostředí.

Vydává tato odborná periodika:

- ❑ **ODPADOVÉ FÓRUM** – odborný měsíčník pro odpadové hospodářství – www.odpadoveforum.cz.
- ❑ **ALTERNATIVNÍ ENERGIE** – populárně-odborný dvouměsíčník o obnovitelných zdrojích energie a energeticky úsporných opatřeních – www.alen.cz.
- ❑ **WASTE FORUM** – elektronický recenzovaný časopis pro výsledky výzkumu v oblasti odpadového hospodářství – www.wasteforum.cz.

Využití odpadního kaflerního tuku k výrobě biopaliva

Alexandra Prošková, Jiří Kučera, Zdenka Kopicová

Výzkumný ústav potravinářský Praha, Radlová 7, 102 31 Praha 10-Hořivá, e-mail: j.kucera@vupp.cz

Abstrakt

Kaflerní tuk byl podroben transesterifikaci za různých podmínek. Průběh transesterifikace kaflerního tuku byl porovnáván s transesterifikací vepřového sádla za stejných podmínek. Byly zjištěny významné rozdíly mezi transesterifikací kaflerního tuku a sádla. Optimální přebytek methanolu pro transesterifikaci sádla byl třicetnásobek (w/w) zatímco pro kaflerní tuk pouze desetinásobek. Optimální koncentrace kyseliny sírové byla 1% pro sádlo, 2,5 % pro kaflerní tuk. Optimální doba reakce i optimální teplota byla shodná pro oba případy. Složení mastných kyselin kaflerního tuku i sádla je podobné, nikoliv identické, přitom však má kaflerní tuk mnohem vyšší obsah volných kyselin, čímž si vysvětlujeme rozdíly v průběhu reakce.

Klíčová slova: živočišné tuky, živočišné odpady, biopaliva, kaflerní tuk, transesterifikace

Úvod

Rezervy ropy jsou stále ještě poměrně vysoké a je pravděpodobné, že v budoucnu budou nalezeny nové zdroje. Přesto však dostupnost ropy klesá a její spotřeba roste příliš rychle. Z toho důvodu byly vyvinuty nové zdroje energie, ale většina z nich je buď neúčinná (např. využití energie slunce nebo větru) nebo snižuje dostupnost zdrojů potravin (jako např. biodiesel nebo bioethanol)¹. Přitom je bohužel biodiesel nebo bioethanol spolu s bioplynnem jediným nadějným zdrojem pohonných hmot pro silniční dopravu. Výhledově se může v tomto směru uplatnit i vodík.

Biodiesel se nejčastěji vyrábí transesterifikací sojového oleje², palmového oleje^{1, 3}, oleje rýžových slupek⁴, ale také např. oleje z defektních kávových zrn⁵. Některé z těchto olejů pak chybí v potravinářství.

Konkurence mezi potravinami a palivem vedla k využití některých odpadních tuků pro transesterifikaci. K těm patří i využití oleje defektních kávových zrn⁵. Naneštěstí je defektních kávových zrn málo pro velkokapacitní produkci paliv.

Využití odpadního oleje z restaurací je jiným příkladem pro transesterifikaci odpadních tuků⁶. I zde je množství poměrně malé a navíc je třeba počítat s vysokými náklady na sběr z rozptýlených zdrojů. Jinou možností je kultivace řasy *Rhodospira glutinis*, která produkuje využitelné množství oleje⁷. Tento zdroj může být konkurenceschopný, pokud cena ropy stoupne na dvojnásobek současné ceny.

Kaflerní tuk představuje ročně cca 300 tis. tun materiálu, který by bylo možné využít pro výrobu motorového paliva – transesterifikovaných tuků. V porovnání s obvyklou surovinou, tj. rostlinnými oleji, má kaflerní tuk dvě nevýhody. Jsou jimi významně vyšší bod tuhnutí a relativně vysoký stupeň hydrolyzy, tj. vysoké číslo kyselosti.

K tomu, aby mohl být kaflerní tuk využíván jako surovina pro přípravu biopaliva, musí být splněny dvě základní podmínky:

- 1) musí být transesterifikace ekonomicky alespoň vyrovnaná, protože není dlouhodobě možné proces dotovat;
- 2) musí být vyvinut takový postup, při kterém může probíhat jak transesterifikace glyceridů mastných kyselin, tak i esterifikace volných kyselin, tj. musí být překonána překážka relativně vysokého čísla kyselosti kaflerních tuků.

První podmínka v prvním odhadu je splněna tím, že jde o odpad, za jehož odstranění původci platí a cena suroviny je tedy záporná. I když je vysoce pravděpodobné, že po rozšíření využití tuku jako suroviny k ekonomicky atraktivní výrobě bude cena této suroviny kladná, přesto je zřejmé, že původce nebude cenu zvyšovat tak, aby zpracování bylo ekonomicky ztrátové. Také vytavení tuku z kaflerní suroviny představuje náklady. Ani ty však pravděpodobně nebudou tak vysoké, aby při současných a hlavně budoucích cenách ropy nevedly k ekonomicky rentabilní výrobě.

Druhou podmínku pak řeší projekt VUPP podporovaný NAZV (grant e. č. QG60079). Základem je předpoklad, že volné mastné kyseliny přítomné v kaflerním tuku mohou být esterifikovány obvyklou kyselé katalyzovanou reakcí za podmínek velmi podobných s reakčními podmínkami, za nichž probíhá transesterifikace. Určujícím faktorem transesterifikace je přebytek jednoduchého alkoholu, nejčastěji (stejně jako v našem případě) methanolu, přičemž koncentrace kyseliny může být poměrně nízká. Esterifikace volných kyselin probíhá stejným způsobem, jen s tím rozdílem, že obvykle vyžaduje vyšší koncentraci kyseliny, protože kyselina v tomto případě rovněž odebírá z prostředí vodu. Esterifikace volných mastných kyselin, v souladu s mechanismy organických reakcí, neprobíhá v alkalickém prostředí. Proto alkalicky katalyzovaná transesterifikace se týká pouze té části mastných kyselin, které jsou ve formě glyceridů.

Zabývali jsme se proto především transesterifikací/esterifikací v kyselém prostředí a stanovili optimální přebytek methanolu, opti-

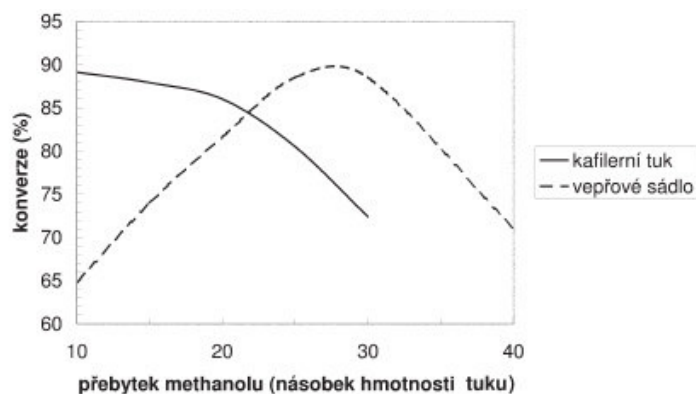
WASTE FORUM

nový recenzovaný časopis pro výsledky výzkumu a vývoje v odpadovém hospodářství.

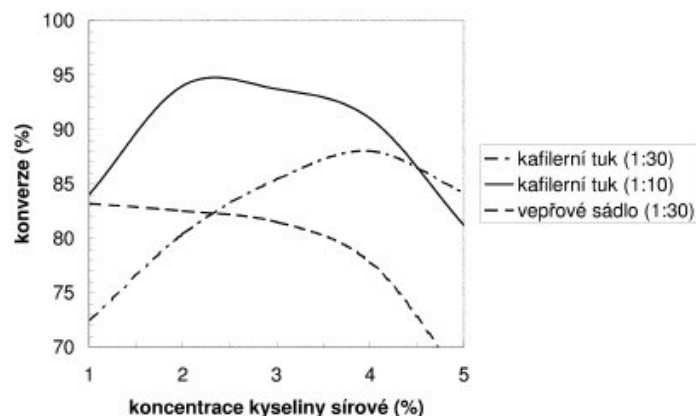
Vyzýváme všechny řešitele projektů VaV z této oblasti k zaslání příspěvku o výsledcích své práce. Rukopisy se do redakce zasílají tzv. printer-ready. Autory žádáme, aby při přípravě svého článku věnovali pozornost pokynům pro autory na www.wasteforum.cz. Toto číslo není po grafické stránce vzorové, v sekci **Pro autory** najdete šablonu pro psaní příspěvků.

Tabulka 1: Porovnání složení kafilerního tuku a vepřového sádla

Kyselina	Typ kyseliny	Množství kyseliny v tuku (%)	
		kafilerní tuk	sádlo
kaprilová	C8	0,35	0,15
kaprinová	C10	0,07	9
laurová	C12	0,1	0,09
myristová	C14	1,06	1,58
myristo-oleová	C14:1	0,13	0,02
-	C15	0,12	0,06
palmitová	C16	21,87	28,3
palmito-oleová	C16:1	3,53	12,32
-	C17	0,36	0,39
-	C17:1	0,26	
stearová	C18	10,1	18,01
oleová	C18:1n9c	40,1	38,87
γ -linolenová	C18:3n6	0,6	0,02
α -lindenová	C18:3n3	1,38	0,36
-	C18:4	0,12	
-	C20	0,18	0,3
-	C20:1n9	0,72	
-	C20:2	0,34	
-	C20:3n6	0,13	
arachidonová	C20:4n6	0,32	
eruvová	C22:1n9	0,03	
eicosapentaenoová	C20:5n3	0,03	
docosahexaenoová	C22:6n3	0,09	0,14



Obrázek 1: Vliv přebytku methanolu při transesterifikaci (teplota 95 °C, koncentrace kyseliny sírové 1 %, doba reakce 7 hodin)



Obrázek 2: Vliv koncentrace kyseliny sírové na transesterifikaci (teplota 95 °C, přebytek methanolu: sádlo 1:30, kafilerní tuk 1:10 a 1:30, doba reakce 7 hodin)

mátní dávku kyseliny jako katalyzátoru, optimální dobu reakce a optimální teplotu.

Materiál a metody

Kafilerní tuk jsme získali jako dar od firmy Agris Medlov, s. r. o. Tuk je v tomto závodě získáván z vepřových a hovězích karkasů s malým množstvím ostatních kadaverů. Tuková tkáň je nasekána na kusy o velikosti cca 5 cm a dále zahřívána na 135 °C po dobu 20 minut za tlaku 3 kg/cm². Potom je tlak uvolněn, čímž dojde k odpaření veškeré vody. Potom je tuk vytaven za tlaku 300 kg/cm² při 80 °C. Při uvolnění tlaku je tuk tekutý, ale tuhne při 40 – 50 °C.

Vepřové sádlo jsme získali z České zemědělské university v Praze. Transesterifikaci jsme prováděli v 500ml baňkách pod zpětným chladičem. 5 g tuku jsme dispergovali ve zvoleném objemu methanolu a za přídavku zvoleného množství kyseliny sírové jsme směs zahřívali na zvolenou teplotu po zvolenou dobu.

Reakci jsme zastavili ochlazením v ledové vodě. Při tom se vytvořily dvě vrstvy, z nichž dolní obsahuje nezreagovaný tuk, kyselinu sírovou a glycerin a horní transesterifikovaný tuk a methanol. Horní vrstvu jsme oddělili a oddestilovali methanol.

Pro analytické účely jsme pak methylestery extrahovali diethyletherem. Extrakt byl opakovaně promýván vodou a konečně vysušen pevným suchým síranem sodným. Diethylether byl oddestilován a suché methylestery byly použity jako hrubý výtěžek.

Pro přesné stanovení methylesterů jsme použili plynovou chromatografii, metodu podle Bannona a sp.⁸. Plynový chromatograf Hewlett-Packard model 6890N byl použit pro analýzu tuků i transesterifikovaných tuků.

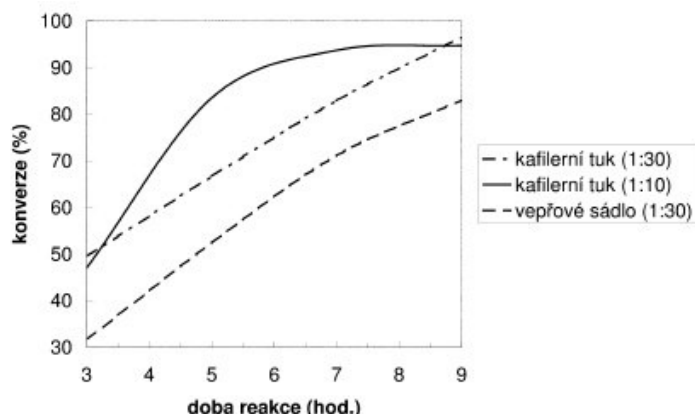
Výsledky a diskuse

Teoretický výtěžek transesterifikace (všechny mastné kyseliny v tuku byly převedeny na methylestery) jsme získali výpočtem ze složení tuku. Pro kafilerní tuk to bylo 808 mg transesterifikovaného tuku z 1 g, u sádla 964 mg/g. Složení mastných kyselin obou tuků je uvedeno v *tabulce 1*.

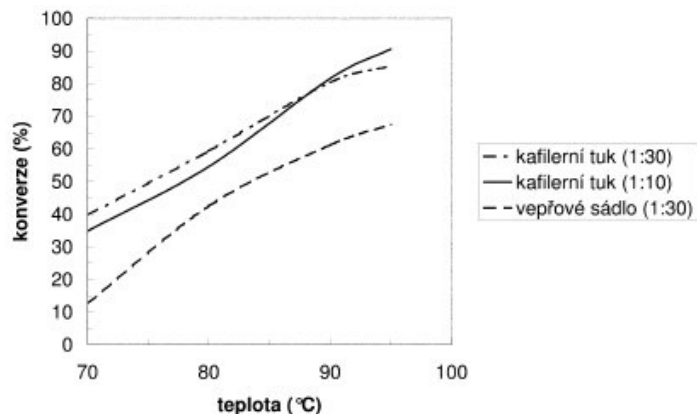
Výsledek transesterifikace závisí na relativní reaktivitě alkoholu a samozřejmě i jeho přebytku v reakční směsi. Kafilerní tuk a sádlo vykazují v tomto směru rozdílné výsledky. Zatímco pro transesterifikaci kafilerního tuku postačí desetinásobný přebytek methanolu, transesterifikace sádla vykazuje maximum při třicetinasobném přebytku (*obrázek 1*).

Kyselé katalyzovaná transesterifikace také samozřejmě závisí na koncentraci kyseliny, která je v případě transesterifikace pouhým katalyzátorem, ale v případě esterifikace volných kyselin také odebírá z prostředí vodu. *Obrázek 2* opět ukazuje výrazný rozdíl mezi optimální koncentrací kyseliny sírové pro transesterifikaci sádla a kafilerního tuku. Tento rozdíl lze beze zbytku vysvětlit přítomností volných mastných kyselin v kafilerním tuku.

Zatímco přebytek methanolu a koncentrace kyseliny ovlivňují polohu rovnováhy reakce (koncentrace kyseliny pouze v případě kafilerního tuku – esterifikace volných kyselin), doba reakce a teplota určují rychlost, s jakou této rovnováhy bude dosaženo. *Obrázek 3* ukazuje, že v měřeném rozsahu doby reakce (3 – 9 hodin) konverze pro sádlo a kafilerní tuk při třicetinasobném přebytku methanolu konstantně stoupá, kafilerní tuk při desetinásobném přebytku methanolu dosahuje konečného stupně konverze po cca sedmi hodinách.



Obrázek 3: Vliv doby reakce na transesterifikaci kafilerního tuku a vepřového sádla (teplota 95 °C, koncentrace kyseliny sirové 1 %, přebytek methanolu: sádlo 1:30, kafilerní tuk 1:10 a 1:30, doba reakce 7 hodin)



Obrázek 4: Vliv reakční teploty na transesterifikaci (koncentrace kyseliny sirové 1 %, přebytek methanolu: sádlo 1:30, kafilerní tuk 1:10 a 1:30, doba reakce 7 hodin)

Také závislost dosažení rovnovážné konverze na teplotě vykazuje monotónní průběh, v tomto případě pro oba tuky (obrázek 4).

Závěr

Na základě předložených výsledků je zřejmé, že kafilerní tuk může sloužit jako výhodný materiál pro transesterifikaci. Z literatury⁴ je zřejmé, že tuk skladovaný po delší dobu a tuk z jatečního odpadu zvláště obsahují značné množství volných mastných kyselin. To potvrzují nejen výsledky pravidelných analýz v kafilérii, ze které pochází použitá surovina, ale také průběh kyselého katalyzované transesterifikace, jak je popsán v této práci.

Závěrem lze tedy konstatovat, že kafilerní tuk je vhodný pro výrobu biopaliva transesterifikací. Je k tomu vhodný svými vlastnostmi, tím, že se nejedná o materiál vhodný pro potravinářskou výrobu, i tím, že je dostupný ve velkém množství soustředěný na malý počet lokalit.

Poděkování: Autoři děkují Národní agentuře pro zemědělský výzkum za podporu této práce, (grant. č. QG60079).

Literatura

- Stein K.: *Journal of the American Dietetic Association* 2007, 107, 1870 – 1878.
- Myniyappa P. R., Brammer S. C.: Nouredini H. *Bioresource Technology* 1996, 56, 19 – 24.
- Carter C., Finley W., Fry J., Jackson D., Willis L.: *Eur.J.Lipid Sci. Technol.* 2007, 109, 307 – 314.
- Zullaikah S., Chao Chin Lai, Ranjan Vali S., Yi Hsu Ju.: *Bioresource Technology* 2005, 96, 1889 – 1896.

- Oliveira L. S., Franca A. S., Camargos R. R. S., Ferraz V. P.: *Bioresource Technology* 2008, 99, 3244 – 3250.
- Canakci M.: *Bioresource Technology* 2007, 98, 183 – 190.
- Feiyan Xue Xu, Hui Luo, Tiawei Tan: *Process Biochem.* 2006, 41, 1899 – 1902.
- Bannon C. D., Craske J. D., Hilliker A. E.: *JAOAC* 1985, 62, 1501 – 1507.

Utilization of rendering plant fat for production of biofuel

Alexandra Prošková, Jiří Kučera, Zdenka Kopicová

Food Research Institute Prague,
Radiová 7, 102 31 Praha 10-Hostivař,
e-mail: j.kucera@vupp.cz

Abstract:

Rendering plant fat was collected and different conditions were used for transesterification. The course of transesterification of RPF was compared with transesterification of lard under the same conditions. Significant differences between transesterification of rendering plant fat and lard were determined. Optimum methanol excess for lard transesterification was found to be 30-fold, for rendering plant fat 10-fold, optimum sulfuric acid concentration was 1% for lard, 2.5 % for rendering plant fat. Optimum temperature as well as optimum reaction time was similar in both cases. The fatty acid composition of the both fats is similar, but not identical. Rendering plant fat contains higher amount of free acid, which could be the reason of observed differences.

Keywords: animal fat; animal waste; biofuel; rendering plant; transesterification

Príspevek byl převzat z rubriky Z VĚDY A VÝZKUMU odborného měsíčníku ODPADOVÉ FÓRUM 12/2008, strana 24 – 26.

WASTE FORUM –elektronický časopis pro výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství, recenzovaná odnož odborného měsíčníku ODPADOVÉ FÓRUM, ISSN: 1212-7779; www.WasteForum.cz
Ročník 2008, číslo 1

Vydavatel: CEMC – České ekologické manažerské centrum, IČO: 45249741, www.cemc.cz

Adresa redakce: CEMC, Jevanská 12, 100 31 Praha 10, ČR, fax: +420/274 775 869

Šéfredaktor: Ing. Ondřej Procházka, CSc., tel.: +420/274 784 448, 723 950 237

Redakční rada: Prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D., prof. Ing. Mečislav Kuraš, CSc.,
doc. RNDr. Jana Kotovicová, Ph.D., doc. Ing. Lubomír Růžek, CSc.

Web-master: Ing. Vladimír Študent