

WASTE FORUM



PRVNÍ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE
PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ

ROČNÍK 2010

číslo 1

Patron čísla (*zde příště může být vaše firma!*)

5. česko-slovenské symposium

**Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství
ODPADOVÉ FÓRUM 2010**

21. – 23. 4. 2010, Kouty nad Desnou, hotel Dlouhé stráně
(*Pozor změna místa konání!*)

Další informace na www.odpadoveforum.cz/symposium2010

© České ekologické manažerské centrum 2010

OBSAH:

Úvodní slovo šéfredaktora	3
Pro autory	3
LCA integrovaných systémů nakládání se směsnými komunálními odpady v České republice	4
<i>Vladimír Kočí, Tatiana Krečmerová</i>	
Optimalizácia pokrytia územia strediskami recyklácie stavebných odpadov	18
<i>Ivan Hyben, Marcela Spišáková</i>	
Vplyv množstva kontaminantu ABS na zmenu vlastností polypropylénu	25
<i>Michal Knap, Ernest Gondár, Ján Žiňanský</i>	
Sledování vlivu technologických podmínek na účinnost rozkladu odpadní ovčí vlny	35
<i>Ondřej Krejčí, Pavel Mokrejš</i>	
Hodnotenie katalytických vlastností červeného kalu pri ozonizácii farbív	43
<i>Zuzana Soldánová, Ľubomír Čaplovič, Maroš Soldán</i>	
Modelová studie anaerobní digesce hovězí kejdy	51
<i>Karel Obroučka, Jiří Rusín, Kateřina Chamrádová</i>	
Možnosti využití lihovarských výpalků k výrobě bioplynu	58
<i>Karel Obroučka, Jiří Rusín, Kateřina Chamrádová</i>	
Využití problematických organických odpadů k anaerobní digesti z hlediska vlastností digestátu	68
<i>Karel Obroučka, Roman Kuča, Michaela Michnová</i>	
Kofermentace přebytečného aktivovaného kalu a masokostní moučky	77
<i>Josef Máca, Jana Zábranská, Pavel Jeníček</i>	
5. ročník československého symposia Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2010	87
ODPADOVÉ FÓRUM – odborný měsíčník o odpadech a druhotných surovinách	88
1. ročník konference Výsledky výzkumu, vývoje a inovací pro obnovitelné zdroje energie OZE 2010	88
19. chemicko-technologická konference APROCHEM 2010	88



Úvodní slovo šéfredaktora

Vážený čtenáři,
dostává se k vám první číslo již třetího ročníku recenzovaného elektronického časopisu WASTE FORUM. Obsahuje celkem devět příspěvků nejrůznějšího zaměření, nicméně jedno téma je tentokrát zastoupeno hned čtyřmi příspěvky, a to anaerobní digesce.

V nejbližších dnech se chystáme požádat o zařazení časopisu na Seznam neimpaktovaných recenzovaných periodik vydávaných v ČR v rámci letošní aktualizace, která proběhne v březnu. Nic by tomu nemělo zabránit, požadavky pro zařazení WASTE FORUM plní.

Redakce však již v zájmu autorů hledí dále, a to směrem k získání impakt-faktoru. Jsme si vědomi, že je to „běh na dlouhou trať“ a že sami pro to příliš udělat nemůžeme. Jen to, že ve spolupráci s členy redakční rady, recenzenty a v neposlední řadě s autory budeme dbát na dobrou úroveň publikovaných prací. Hodně záleží na tom, jak četné budou v zahraničních časopisech odkazy na články publikované v našem časopisu. První krok již byl vykonán – časopisu bylo nabídnuto zařazení do vědecké databáze EBSCO Publishing, Inc. (www.ebscohost.com). V současné době probíhá licenční řízení, v rámci kterého byly provozovateli databáze poskytnuta všechna dosud publikovaná čísla časopisu. Licenční smlouva není exkluzivní, takže nic nebrání tomu, aby se časopis objevil časem i v dalších databázích, např. SCOPUS.

Příští číslo časopisu vyjde v květnu, termín pro zaslání příspěvků je 8. dubna. Další čísla letošního ročníku pak budou mít uzávěrky 8. července a 8. října.

Ondřej Procházka

Pro autory

Vydavatel časopisu WASTE FORUM České ekologické manažerské centrum (CEMC) na jeho vydávání nedostává žádnou podporu z veřejných zdrojů. Proto se snažíme minimalizovat náklady spojené s vydáváním tohoto časopisu. Proto je časopis vydáván pouze v elektronické podobě a čísla jsou zveřejňována na volně přístupných internetových stránkách www.WasteForum.cz.

Pro snížení pracnosti přípravy jednotlivých čísel požadujeme, aby autoři příspěvků je posílali do redakce v kompletně zalomené podobě i se zabudovanými obrázky a tabulkami, tak zvané „**printer-ready**“. Pokyny k obsahovému členění a grafické úpravě příspěvků spolu s přímo použitelnou **šablonou grafické úpravy** jsou uvedeny na www-stránkách časopisu v sekci **Pro autory**.

Uveřejnění příspěvků v časopisu WASTE FORUM je 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 určitého projektu. Více na www-stránkách v sekci **Inzerce**.

WASTE FORUM – recenzovaný časopis pro výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství
ISSN: 1804-0195; www.WasteForum.cz. Vychází čtvrtletně.

Ročník 2010, 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, e-mail: prochazka@cemc.cz

Redakční rada: Prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D., prof. Ing. František Božek, CSc., prof. Ing. František Kaštánek, CSc., prof. Ing. Mečislav Kuraš, CSc., prof. Ing. Karel Obroučka, CSc., doc. RNDr. Jana Kotovicová, Ph.D., doc. Ing. Vladimír Čablík, CSc., doc. Ing. Lubomír Růžek, CSc., doc. Ing. Miroslav Škopán, CSc., Ing. Vratislav Bednařík, CSc.

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Patronem tohoto čísla je 5. česko-slovenské symposium Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství
ODPADOVÉ FÓRUM 2010, 21. – 23. 4. 2010, Kouty nad Desnou, Jeseníky. Více na www.odpadoveforum.cz/symposium2010.
(Patronem příštího čísla může být i vaše firma!)

WASTE FORUM 2010, číslo 1, strana 3

LCA integrovaných systémů nakládání se směsnými komunálními odpady v České republice

Vladimír Kočí^a, Tatiana Krečmerová^b

a) Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6. Tel. a fax: 220444171;

e-mail: Vladimir.Koci@vscht.cz

b) ETC Consulting Group s.r.o., Kunešova 18, 130 00 Praha 3, e-mail: krecmerova@etc-consulting.cz

Souhrn

Práce shrnuje dílčí výsledky komplexního výzkumného projektu hodnocení způsobů nakládání se směsným komunálním odpadem (SKO) metodou posuzování životního cyklu – LCA. Zde prezentujeme výsledky LCA studie zaměřené na porovnání a vyčíslení environmentálních dopadů následujících integrovaných systémů nakládání s SKO: spalování s využitím popelovin, spalování bez využití popelovin, skládkování se spalováním skládkového plynu na fléře, skládkování s využitím skládkového plynu, mechanicko-biologická úprava (MBÚ) s aerobním stupněm, MBÚ s biosušením se spalováním vyprodukovaného paliva z odpadů, MBÚ s biosušením se spalováním vyprodukovaného paliva z odpadů v mono zdroji.

Zjistili jsme, že největší dopady spojené s nakládáním s SKO představuje integrovaný systém zahrnující skládkování bez energetického využívání skládkového plynu a aerobní MBÚ. Nejmenší environmentální dopady vykazuje IS zahrnující MBÚ biosušení. Při srovnání ostatních IS záleží, zda byla do celkového hodnocení zahrnována toxicita a ekotoxicita emitovaných látek a další lokální faktory.

Klíčová slova: integrované systémy, posuzování životního cyklu, LCA, směsné komunální odpady.

1. ÚVOD

V České republice je dosud převládajícím způsobem nakládání s komunálními odpady skládkování. V roce 2006 bylo 75 hm.% komunálních odpadů uloženo na skládky¹. Spalováním se odstraňuje cca 10 hm. % komunálních odpadů. V posledních letech se vedou diskuse o možnostech zavádění zařízení k mechanicko-biologické úpravě odpadů. Tyto technologie však nejsou v České republice provozovány, navzdory tomu, že již několik let se uvažuje v některých krajích o jejich výstavbě. Tato situace je způsobena i tím, že zatím nejsou přesně definovány podmínky (i legislativní) tak, aby provoz těchto zařízení byl v ČR možný. Tato práce slouží pro zhodnocení možných environmentálních přínosů zavedení jednotlivých integrovaných systémů nakládání s komunálními odpady. Na první pohled by se mohlo zdát, že použití LCA pro řešení problematiky nakládání s odpady jde proti smyslu a poslání metody posuzovat environmentální dopady produktů od kolébky do hrobu. Z tohoto pohledu by odpadové hospodářství mělo být vždy součástí životních cyklů jednotlivých produktů stávajících se na konci fáze užití odpadem. Na druhé straně se na technologie nakládání s odpady můžeme dívat jako na službu, jejíž environmentální dopady nás zajímají. Metoda LCA může být v oblasti odpadového hospodářství použita za účelem porovnání environmentálních dopadů alternativních systémů nakládání s odpady nebo za účelem

identifikace hlavní oblasti potenciálního zlepšení v daném konceptu nakládání s odpady či v dané konkrétní technologii. Výsledky LCA mohou být užitečnými podněty pro proces rozhodování. LCA v odpadovém hospodářství se zaměřuje zejména na identifikaci environmentálně významných procesů v řetězci zpracování odpadů; na identifikaci významných environmentálních zátěží v rámci procesu; na určení, zda návrhy na zlepšení končí v lokální optimalizaci (posun environmentálních zátěží na jiná místa), nebo jestli jsou environmentálně vhodnější pro celý systém nakládání s odpady; a na hodnocení environmentálního dopadu jednotlivých alternativ nakládání s odpady v rámci celého jejich životního cyklu.

Jedním z dílčích cílů projektu VaV „*Koncepty integrovaných systémů pro optimalizaci nakládání se směsnými komunálními odpady preferující moderní principy EU a jejich posouzení metodou LCA*“ bylo posoudit integrované systémy nakládání s SKO z hlediska environmentálního. Pro toto posouzení jsme zvolili metodu Posuzování životního cyklu LCA. Cílem nebylo porovnat samostatné technologie skládkování, spalování a MBÚ, ale tzv. integrované systémy, tedy komplex hlavní technologie (např. spalování) a vedlejší technologie (skládkování). Kromě skládkování žádná z technologií není tzv. konečná a je potřeba se dále zabývat výstupy, které vznikají z provozu hlavních technologií. Buď jde o produkci odpadů, které jsou ukládány na skládku nebo o produkci tzv. druhotných surovin a energií, které v systému vznikají.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Integrované systémy odpadového hospodářství

Opadové hospodářství, respektive nakládání s odpady, je systém činností, jejichž cílem je odstranění či druhotné využití lidskou společností produkovaných odpadů. V současné době nebývají odpady odstraňovány naráz v jednom zařízení, ale obvykle v několika následných zařízeních. Sled technologických procesů podílejících se na nakládání odpadů označujeme jako integrovaný systém. Pro naši práci jsme zvolili následující integrované systémy nakládání s SKO, jejichž environmentální dopady jsme hodnotili metodou LCA.

- IS MBÚ s aerobním stupněm (MBÚ-Aer),
- IS MBÚ s biosušením se spalováním vyprodukovaného paliva z odpadů v monozdroji (MBÚ-Mono),
- IS MBÚ s biosušením se spoluspalováním vyprodukovaného paliva z odpadů (MBÚ-BS),
- IS skládkování se spalováním skládkového plynu na fléře (Skl),
- IS skládkování s využitím skládkového plynu (Skl-G),
- IS spalování bez využití popelovin (Spal),
- IS spalování s využitím popelovin (Spal-P).

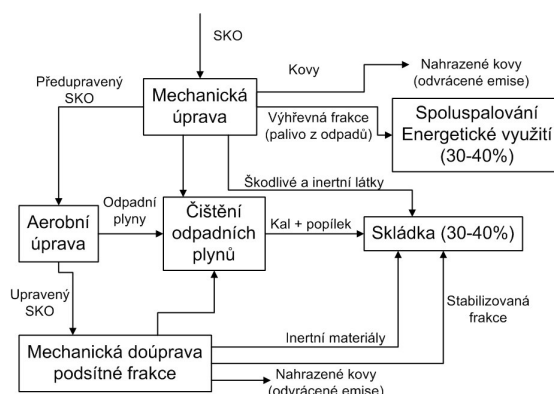
Ve výčtu integrovaných systémů pro nakládání s SKO chybí integrovaný systém s technologií MBÚ s anaerobním stupněm. Pro tento IS nebyl pro modelování v softwaru GaBi k dispozici dostatek relevantních dat.

2.1.1 MBÚ (klasická) s aerobním stupněm bez využití „kompostu“

Hlavní technologií tohoto IS je mechanicko-biologická úprava (MBÚ) SKO. Výstupy z této úpravy jsou: stabilizovaná organická frakce, výhřevná frakce, vytříděné kovy materiálově využitelné v hutích, poslední skupinu tvoří materiály určené ke skládkování, jako jsou

škodliviny z mechanické úpravy, inertní materiály, odpady z čištění odpadních plynů. Na skládce končí 30 – 40% vstupní hmotnosti odpadu. Výhřevná frakce, která je uplatnitelná jako palivo z odpadů ke spalování v energetice, představuje 30 – 40 % vstupní hmotnosti odpadu.

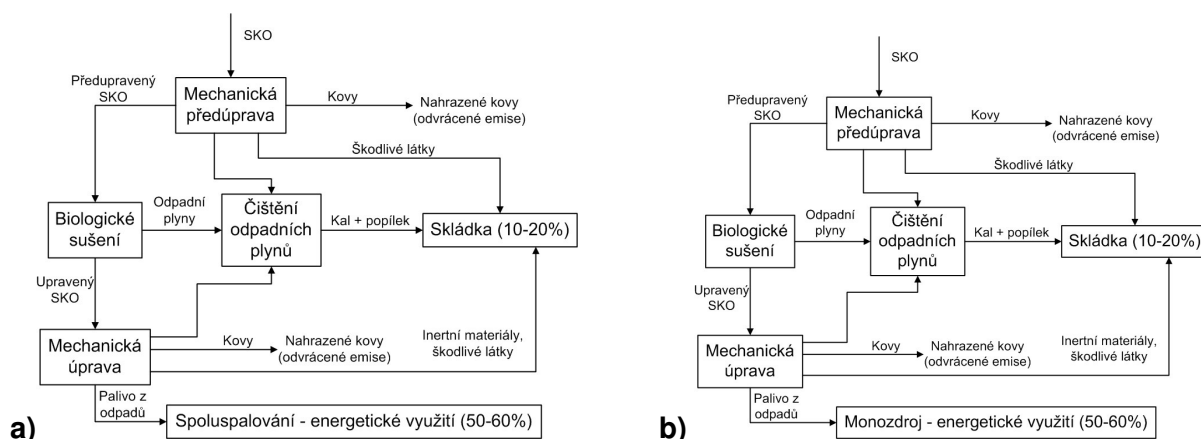
Obrázek 1: IS MBÚ (klasická) s aerobním stupněm



2.1.2 MBÚ (biosušení) se spalováním paliva z odpadů a se spalováním paliva z odpadů v monozdroji

Hlavní technologií je mechanicko-biologická úprava SKO. Výstupy z této úpravy jsou: palivo z odpadů, vytríděné kovy materiálově využitelné v hutích, materiály určené ke skládce, jako jsou škodliviny z mechanické úpravy, inertní materiály a odpady z čištění odpadních plynů. Materiály uložené na skládce představují 10 – 20 % hmotnosti vstupního odpadu. Palivo z odpadů představuje 50 – 60 % hmotnosti vstupního odpadu a je spalováno v případě jednoho IS v energetických zdrojích a v případě druhého IS v zařízení instalovaném speciálně za tímto účelem (monozdroj).

Obrázek 2: IS MBÚ (biosušení) se spalováním paliva z odpadů v energetických zdrojích (a) a v monozdroji (b).



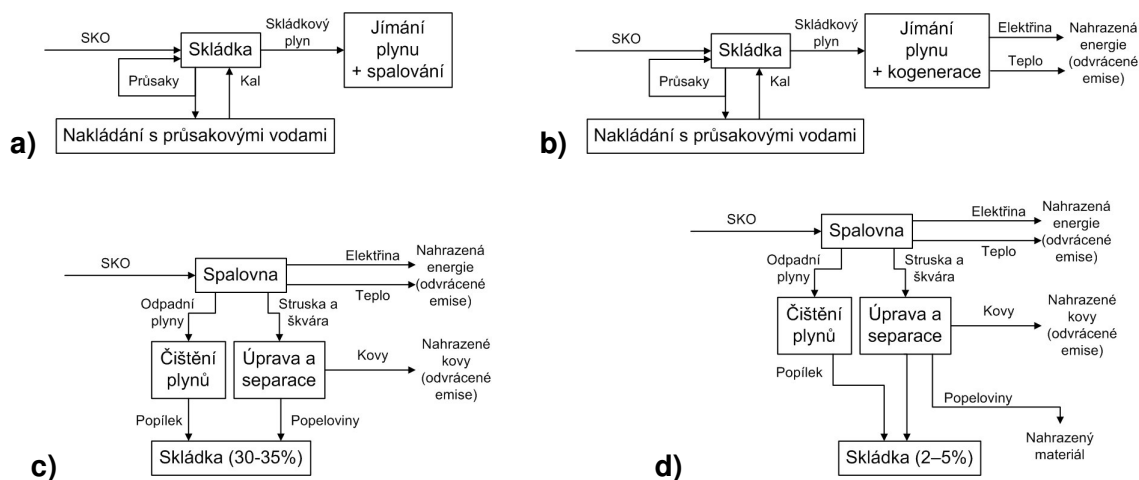
2.1.3 IS skládkování

Hlavní technologií tohoto integrovaného systému je skládkování odpadu. Přivezené SKO se na skládce rozprostřou a hutní. Výstupy skládkování jsou průsakové vody a skládkový plyn. Průsakové vody jsou drenážním systémem odváděny do jímky průsakových vod a jsou opětovně rozstřikovány na skládce nebo jsou čištěny na ČOV. Byly uvažovány dva případy množství úniků plynů a průsakových vod do prostředí: (a) 20 % únik emisí do ovzduší, 20% únik průsakových vod ze skládky (Skl 20/20, resp. Skl-G 20/20); b) 30 % únik emisí do ovzduší, 10% únik průsakových vod ze skládky (Skl 30/10, resp. Skl-G 30/10). V případě IS skládkování bez využití skládkového plynu je vyvíjený skládkový plyn jímán a bez užitku spalován. V případě IS skládkování s využitím skládkového plynu je vyvíjený skládkový plyn rovněž odváděn drenážním systémem a jímán, ale v této variantě spalován a využíván k produkci tepla a elektrické energie. Vyrobené teplo a elektrická energie jsou pak modelovány jako inverzní procesy jejich výroby, tudíž jako odvrácené (angl. avoided) emise, které by byly uvolněny, kdyby bylo vyrobeno stejné množství tepla nebo elektrické energie. Jedná se o běžně používaný princip řešení alokačního problému².

2.1.4 IS spalování

Hlavním technologickým procesem tohoto integrovaného systému je spalování odpadu ve speciálním k tomu účelu vybudovaném zařízení (spalovna komunálních odpadů). Výstupy z technologie jsou teplo a elektrická energie, které jsou znovu využívány. Dalšími výstupy jsou kovy, odpadní plyny, struska ze spalování odpadu, popílek z čištění plynů. Struska je upravována, získávají se z ní kovy pro následné hutní zpracování. Odpadní plyny jsou čištěny. V případě IS spalování bez využití popílku jsou vzniklé popílkové zbytky z čištění odpadních plynů a popeloviny (struska) ze spalování ukládány na skládku, kde končí 30 – 35 % odpadu, což bylo vypočteno z hmotnosti vstupního odpadu. V případě IS spalování s využitím popelovin jsou popeloviny (struska) a ze spalování upravovány a materiálově využívány jako stavební materiál respektive výrobek, a jsou do inventarizace zahrnuty jako inverzní procesy s odvrácenými emisemi. V tomto případě na skládce končí 2 – 5% původní hmotnosti vstupního odpadu.

Obrázek 3: IS skládkování a spalování a) IS skládkování bez využití jímáného skládkového plynu; b) IS skládkování s využitím skládkového plynu; c) IS spalování bez využití popelovin; d) IS spalování s využitím popelovin.



2.2 Metodika LCA

Použitá metodika LCA vycházela z ČSN EN ISO norem^{3,4}. Zvolenou funkční jednotkou bylo nakládání s 1t SKO. Hranice systému zahrnovaly provoz technologických zařízení, výrobu všech pomocných materiálových a energetických toků a recyklaci získaných materiálů či energie. Výroba či konstrukce technologických zařízení nebyla vzhledem k jejich dlouhodobému užívání a s odkazem na zahraniční zkušenosti^{5,6,7} uvažována. Sběr dat byl realizován osobními konzultacemi a dotazníkovým formulářem zaslaným provozovatelům jednotlivých zařízení. Procesy obecně používané v ČR, např. výroba elektrické energie, produkce zemního plynu a podobně byly založeny na datech lokalizovaných na ČR a vycházely ze standardních datových souborů Evropské komise databázově zpracované v software GaBi (PE International) pro jednotlivé regiony či státy.

Při modelování integrovaných systémů zahrnujících skládkování byly uvažovány 2 varianty procentuálního množství úniku emisí jímavých skládkových plynů a průsakových vod. S ohledem na provozní data a na publikované zkušenosti^{8,9} byly uvažovány tyto varianty: a) 20 % únik emisí do ovzduší, 20% únik průsakových vod ze skládky; b) 30 % únik emisí do ovzduší, 10% únik průsakových vod ze skládky. Složení průsakových vod bylo modelováno dle průměru za 30 let⁸, neboť reálné průměry složení skládkových vod pro modelované skládky byly pouze pro 2-3 roky, což neodráží dlouhodobé působení odpadů v tělese skládky. Do modelu integrovaného systému byly zahrnuty emise plynů do ovzduší z provozu mobilní techniky používané pro mechanickou úpravu povrchu skládky. Množství emisí bylo určeno na základě množství spotřebovaných paliv. Charakteristika znečišťujících látek do ovzduší z procesu provozu mobilní techniky vychází ze studie IWM LCA⁹. V procesu skládkování nejsou uvažovány dopady spojené s produkcí vody potřebné pro průmyslové užití, dopady spojené s produkcí a užitím prostředků k deratizaci a dopady spojené s výrobou ochranných sítí.

Při modelování integrovaných systémů zahrnujících proces spalování odpadů byly použity následující předpoklady. Pro inventarizaci toků souvisejících s odstraňováním materiálových výstupů ze spalování na skládce (popílek, struska, filtrační koláč) a pro inventarizaci použití popelovin jako konstrukčního materiálu byla použita z data z projektu IWM LCA⁹. V případě spalování s využitím popelovin, předpokládáme 95 % využití vstupního odpadu. Popeloviny se používají k produkci výrobku, který slouží jako konstrukční materiál. Proto v modelování produkci tohoto materiálu z popelovin nahrazujeme primární výrobu šterkopísku jako konstrukčního materiálu.

V případě integrovaných systémů obsahujících procesy MBÚ byl přijat předpoklad, že je-li výhřevnost z MBÚ získaného paliva přibližně stejná jako hnědého uhlí (cca 18 MJ/t), bude užití tohoto výstupu z MBÚ (paliva) v případě spoluspalování modelováno jako náhrada produkce hnědého uhlí. Tento krok byl do modelu zahrnut jako inverzní proces produkce hnědého uhlí v ČR. V případě spalování paliva z odpadů v monozdroji uvažujeme produkci elektrické energie z hnědého uhlí a pak nahrazení této energie inverzním tokem čímž dojde k odvrácení emisí, jež by byly spjaté s výrobou odpovídajícího množství elektrické energie.

Hodnocení dopadů životního cyklu (LCIA) bylo provedeno metodikou CML IA¹⁰ a pro srovnání výsledků v rámci analýzy citlivosti i metodikou EDIP 2003¹¹. Kromě těchto metodik byly v rámci řešení projektu použity i další metodiky LCIA (IMPACT 2002+, UBP, Eco-Indicator 99, Ecofaktor), ale pro rozsáhlost výstupů nejsou tyto výsledky zde publikovány.

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Výstupy z inventarizace životního cyklu

Výsledky LCA studie integrovaných systémů odpadového hospodářství není snadné prezentovat ve zkrácené podobě. Získali jsme inventarizační data obsahující stovky hodnot elementárních (emisních) toků každého integrovaného systému. Hlavní inventarizační data na vybrané majoritní elementární toky, jež považujeme za klíčová s ohledem na jejich množství, environmentální významnost eventuelně ekonomickou hodnotu, uvádíme pro srovnání IS v tabulce č. 1. Záporné hodnoty elementárních toků znamenají, že daný IS v důsledku materiálových a energetických recyklací šetří daný vstup, což v některých případech vede až k záporné bilanci, tedy k situaci, kdy úspora daného IS je vyšší, než-li vstup dané suroviny.

Tabulka 1: Vybrané výstupy inventarizace posuzovaných IS (kg/t SKO)

Elementární tok [kg]	MBÚ-Aer	MBÚ-Mono	MBÚ-BS	Skl 20/20	Skl 30/10	Skl-G 20/20	Skl-G 30/10	Spal	Spal-P
Suroviny									
Ropa	2,43E+00	3,52E+00	8,50E-01	6,55E-01	6,55E-01	6,91E-01	6,91E-01	1,43E+00	7,13E-02
Černé uhlí	2,09E+00	-1,23E+01	-1,03E+00	1,31E-01	1,31E-01	-7,36E-01	-7,36E-01	-1,54E+00	-1,60E+00
Hnědé uhlí	-2,26E+02	-2,01E+02	-6,43E+02	1,22E+00	1,22E+00	-1,03E+01	-1,03E+01	-4,18E+01	-4,20E+01
Zemní plyn	7,92E+00	1,02E+00	8,54E-01	7,00E-02	7,00E-02	-1,73E-01	-1,73E-01	-1,71E+02	-1,71E+02
Voda	4,50E+02	3,26E+03	-5,16E+01	2,15E+01	2,15E+01	-1,42E+02	-1,42E+02	3,21E+03	3,20E+03
Emise do ovzduší									
NH ₃	4,62E-05	1,62E-02	3,80E-03	1,57E-05	1,57E-05	-1,20E-05	-1,20E-05	6,95E-03	6,94E-03
CO ₂	1,09E+02	2,50E+02	-5,43E+01	2,39E+01	3,41E+01	1,15E+01	1,23E+01	4,53E+02	4,48E+02
CO	1,76E-01	7,18E-02	-5,14E-01	4,84E-01	6,47E-01	4,69E-02	4,73E-02	-2,78E-01	-3,01E-01
NO _x	1,66E-01	-2,16E-01	-9,45E-02	1,23E-01	1,23E-01	6,02E-02	6,02E-02	2,03E-01	1,39E-01
SO ₂	4,83E-01	-5,48E+00	-4,97E-01	6,18E-02	6,18E-02	-2,88E-01	-2,88E-01	-1,63E+00	-1,64E+00
Suma PAU	9,19E-07	3,73E-06	7,69E-08	2,48E-05	2,48E-05	1,55E-07	1,55E-07	-3,05E-06	-3,25E-06
Halogenované UV	3,07E-04	1,88E-04	4,09E-05	1,98E-06	1,98E-06	-2,16E-06	-2,16E-06	-8,57E-06	-8,96E-06
CH ₄	7,57E+00	5,37E+00	7,40E-01	1,24E+01	1,86E+01	8,41E-01	1,27E+00	-1,23E+00	-1,23E+00
Emise do povrchových vod									
AOX	2,21E-02	1,67E-02	3,09E-03	4,47E-05	2,26E-05	2,63E-05	1,33E-05	-1,45E-04	-1,45E-04
BSK	8,19E-05	4,41E-05	1,07E-05	2,22E-02	1,11E-02	1,31E-02	6,55E-03	8,16E-04	8,09E-04
ChSK	5,85E-03	5,29E-02	-1,60E-02	5,88E-02	2,96E-02	3,15E-02	1,42E-02	-2,01E-02	-2,04E-02
TOC	4,13E-04	3,31E-04	5,38E-05	1,02E-05	1,02E-05	7,68E-06	7,68E-06	-4,32E-04	-1,02E-03
Cd ²⁺	1,23E-06	3,32E-06	-2,15E-06	8,10E-08	8,10E-08	-5,82E-08	-5,82E-08	6,77E-04	1,85E-04
Cr ³⁺	5,70E-07	-3,64E-06	-1,09E-08	3,09E-08	3,09E-08	-2,04E-07	-2,04E-07	-6,17E-07	-6,27E-07
Cr ⁶⁺	2,65E-07	2,42E-07	4,90E-07	3,32E-15	3,32E-15	3,31E-15	3,31E-15	4,01E-04	3,17E-05
Pb ²⁺	7,99E-06	-3,33E-05	1,24E-05	3,56E-07	3,56E-07	-2,06E-06	-2,06E-06	2,42E-02	1,33E-03
Hg ²⁺	1,11E-07	1,96E-06	1,73E-07	1,81E-09	1,81E-09	1,07E-09	1,07E-09	7,32E-03	7,32E-03
NO ₃ ⁻	2,09E-04	3,11E-02	-1,90E-06	2,51E-04	1,34E-04	1,33E-04	6,42E-05	6,03E-04	5,45E-04
PO ₄ ³⁻	2,14E-05	1,87E-05	2,79E-05	6,65E-07	6,65E-07	-7,67E-08	-7,67E-08	4,17E-04	4,15E-04
Emise do průmyslově využívané půdy									
Cd ²⁺	2,93E-06	2,21E-06	4,10E-07	2,80E-10	2,80E-10	1,17E-11	1,17E-11	-9,34E-08	-9,35E-08
Cr	5,92E-05	4,36E-05	8,23E-06	7,68E-08	7,68E-08	8,42E-09	8,42E-09	-2,57E-05	-2,57E-05
Fe	3,33E-04	2,50E-04	4,65E-05	1,12E-07	1,12E-07	1,44E-08	1,44E-08	-3,74E-05	-3,75E-05
Hg ²⁺	1,25E-09	9,23E-10	1,74E-10	1,55E-12	1,55E-12	1,92E-13	1,92E-13	-5,18E-10	-5,18E-10
NH ₃	7,89E-01	5,94E-01	1,10E-01	3,94E-05	3,94E-05	5,65E-06	5,65E-06	-1,34E-02	-1,34E-02
SO ₄ ²⁻	1,85E-02	1,40E-02	2,59E-03	2,63E-03	1,32E-03	1,56E-03	7,78E-04	-4,20E-04	-4,21E-04

IS MBÚ s aerobním stupněm je poměrně náročný na surovinové zdroje, především na spotřebu ropy a zemního plynu. Naopak IS MBÚ se spalováním paliva z odpadů v monozdroji je nejméně náročný co se týče spotřeby černého uhlí, v tomto případě jde o jeho úsporu. Nejméně náročný na spotřebu ropy (její úspora) je IS spalování s využitím popelovin, jedná se však o IS (stejně jako IS se spalováním bez využití popelovin) náročný na spotřebu vody. Oba IS skládkování jsou náročné na spotřebu hnědého uhlí. Je ovšem na tomto místě připomenout, že inventarizace hodnot vstupních a výstupních materiálových a energetických toků skládek z pohledu jednoho roku není bez problému. Vzhledem k nedostatku reálných dat provozních vstupů na udržování skládky dlouhodobě, a na její

následné uzavření, lze materiálové a energetické nároky hodnocené za jeden rok provozu skládky považovat za minimální hodnotu, která v praxi bude (neznámo o kolik) vyšší.

Emise škodlivých látek do prostředí z jednotlivých IS jsou z velkého množství získaných dat uvedeny v tabulce 1 pouze pro některé vybrané elementární toky. Z tabulky je patrné, jak problematické je zhodnocení, který z IS je environmentálně šetrnější, zaměříme-li se pouze na hmotnostní toky jednotlivých emisí. Zatímco například IS se spalováním představují vyšší emise kovů do vod, jsou menším přispěvovatelem emisí kovů do půd a menším přispěvovatelem emisí organických látek do ovzduší. Důležité je ovšem zjištění, že IS s MBÚ jsou poměrně náročné na spotřebu energetických surovin. Jelikož však byla pro modelování použita zahraniční zařízení, je třeba brát výsledky pro IS s MBÚ jako orientační. Pro hodnocení konkrétních hodnot potenciálních dopadů emisí elementárních toků do prostředí a pro vzájemné porovnání IS jsou vhodnější výsledky indikátorů kategorií dopadu uvedené v následujícím odstavci. Převedením výsledků inventarizace elementárních toků na výsledky indikátorů kategorií dopadu zjistíme, že míra environmentálních intervencí v jednotlivých kategoriích dopadu je různě významná. Zejména normalizace výsledků umožní IS vzájemně porovnat.

3.2 Výstupy z hodnocení dopadů životního cyklu

V naší studii jsme provedli důsledné vyčíslení environmentálních dopadů dle metody LCA, tedy s použitím charakterizace dopadů (Life Cycle Impact Assessment – LCIA). Důležitost tohoto kroku spočívá ve skutečnosti, že dopady různých emisí látek do prostředí mají různé měrné dopady, a tudíž není možné porovnávat environmentální dopady systémů pouze na základě hmotností vypouštěných emisí. Nepovažujeme za správné sčítat hmotnosti látek (například uhlovodíků) s různými environmentálními dopady a vyjadřovat tyto emise hmotnostní sumou. LCIA jsme provedli použitím metodiky CML IA¹⁰, čímž jsme hmotnostní toky emisí do různých složek prostředí převedli na tak zvané indikátory kategorií dopadu.

Tabulka 2: Výsledky indikátorů kategorií dopadu vyčíslené metodikou CML IA(kg/t SKO)

Kategorie dopadu	MBÚ-Aer	MBÚ-Mono	MBÚ-BS	SkI 20/20	SkI 30/10	SkI-G 20/20	SkI-G 30/10	Spal	Spal-P
Ubytek abiotických surovin, kg Sb-Equiv./1 t SKO	-7,4E-01	-1,1E+00	-2,9E+00	2,3E-02	2,3E-02	-5,3E-02	-5,4E-02	-3,9E+00	-4,0E+00
Acidifikace, kg SO ₂ -Equiv.	6,0E-01	-5,7E+00	-5,6E-01	4,5E+00	6,6E+00	2,8E-01	5,5E-01	-1,5E+00	-1,6E+00
Eutrofizace, kg PO ₄ ³⁻ -Equiv. /1 t SKO	5,4E-01	3,7E-01	6,1E-02	3,9E+00	5,8E+00	2,2E-01	3,3E-01	1,8E-02	9,0E-03
Akvatická ekotoxicita, kg DCB-Equiv. /1 t SKO	7,6E-02	-1,0E-01	7,0E-03	2,1E-02	1,5E-02	-3,4E-03	-7,1E-03	2,7E+01	4,7E+01
Globální oteplování (100 r.), kg CO ₂ -Equiv./1 t SKO	3,1E+02	3,9E+02	-3,4E+01	3,3E+02	5,0E+02	3,3E+01	4,4E+01	4,2E+02	4,2E+02
Humánní toxicita, kg DCB-Equiv. /1 t SKO	2,9E+00	-1,2E+01	-6,4E-01	1,6E+00	1,8E+00	-7,3E-01	-7,3E-01	1,2E+01	3,9E+02
Ubytek stratosférického ozónu (rovnovážný stav), kg R11-Equiv. /1 t SKO	3,6E-06	-3,2E-05	-2,0E-06	2,6E-07	2,6E-07	-1,7E-06	-1,7E-06	-2,5E-06	-6,2E-06
Vznik fotooxidantů, kg C ₂ H ₄ -Equiv. /1 t SKO	9,6E-02	-2,2E-01	-3,4E-02	9,7E-02	1,4E-01	-5,9E-03	-3,3E-03	-1,0E-01	-1,2E-01
Terestrická ekotoxicita, kg DCB-Equiv. /1 t SKO	4,5E-01	5,2E-02	5,2E-02	1,4E-01	7,3E-02	5,1E-02	1,1E-02	6,5E+00	2,6E+01

Největší surovinovou náročnost představují IS skládkování bez energetického využití skládkového plynu (0.023 kg Sb-equiv. na 1 tunu SKO). Všechny ostatní hodnocené IS se v důsledku využívání odpadů jako surovin podílejí na surovinových úsporách. Největší úspory vykazují IS se spalováním a MBÚ biosušení se spalováním.

Pro kategorii dopadu acidifikace představují nejvýznamnější přispěvovatele IS zahrnující skládkování, a to v obou scénářích emisí, kde se hodnoty výsledků indikátorů kategorie dopadu se pro tyto IS pohybují v rozmezí od 0.28 do 6.6 kg SO₂-equiv. na 1 tunu SKO. Mezi acidifikující IS lze započít i aerobní MBÚ s hodnotou 0.6 kg SO₂-equiv. na 1 tunu SKO. IS se spalováním se díky produkci elektrické energie, jejíž přínos byl zahrnut formou inverzního toku k procesu výroby elektrické energie v energetickém mixu ČR, mají naopak pozitivní vliv na acidifikaci právě tím, že elektrickou energii produkují. Jelikož je úspora acidifikujících látek v těchto IS vyšší než jejich dopady, mají tyto IS na acidifikaci zápornou (tedy pro prostředí přínosnou) bilanci.

Kategorie dopadu eutrofizace je nejvíce zasažena IS zahrnujícími skládkování se spalováním jímaného bioplynu na fléře (od 3.9 do 5.8 kg PO₄³⁻-equiv. na 1 tunu SKO). Významný přínos pro eutrofizaci mají rovněž IS aerobní MBÚ (0.54 kg PO₄³⁻-equiv. na 1 tunu SKO), MBÚ biosušení v monozdroji (0.37 kg PO₄³⁻-equiv. na 1 tunu SKO) a IS se skládkováním s kogenerací skládkového plynu (od 0.22 do 0.33 kg PO₄³⁻-equiv. na 1 tunu SKO). Nejšetnější jsou ke kategorii dopadu eutrofizace IS se spalováním odpadů.

Kategorie dopadu toxicita a ekotoxicita jsou nejvíce způsobovány IS zahrnujícími spalování. Nízké dopady IS zahrnující skládkování jsou způsobeny nedostatečnými daty popisujícími dlouhodobé působení skládek na kvalitu půd a vodních ekosystémů. U provozu skládek se zatím v bilancích předpokládá, že k průsakům do spodních vod dochází pouze omezeně a že k vyluhování toxických látek po době ukončení provozu skládky nebude docházet. To je ovšem velmi sporné a naopak lze očekávat nárůst uvolňování množství toxických látek ze skládek se zvyšujícím se stářím skládek². Tato skutečnost rovněž snižuje výpočet environmentálních dopadů IS se spalováním bez využití popelovin jako materiálu. Popílek a popeloviny, které se nevyužívají, jsou totiž po solidifikaci umístěny na skládku, zatímco popeloviny využitě na povrchu terénu mají v důsledku obsahu toxických látek vyčíslitelný dopad na kategorii dopadu toxicita a ekotoxicita. Nezanedbatelně se na kategoriích dopadu humánní toxicita a ekotoxicita podílí i IS aerobního MBÚ.

Největší dopady na globální oteplování má IS skládkování bez využití skládkového plynu 30/10 (30 % únik emisí do ovzduší, 10% únik průsakových vod ze skládky) – 500 kg CO₂-equiv. na 1 tunu odpadu, jenž se v důsledku svého složení (CO₂ a CH₄) na této kategorii značně podílí. Nižší dopady (420 kg CO₂-equiv. na 1 tunu odpadu) vykazují IS se spalováním, se kterými je srovnatelné i IS MBÚ biosušení se spalováním paliva z odpadů v monozdroji. Nejnížší dopady na globální oteplování mají IS se skládkováním s využitím skládkového plynu kogenerací. Ještě nižší emise skleníkových plynů produkuje IS MBÚ biosušení se spalováním, vykazující dokonce zápornou bilanci.

Dopady všech integrovaných systémů na kategorii dopadu úbytek stratosférického ozónu jsou poměrně malé, tudíž tato kategorie dopadu nemá pro vzájemné porovnání IS reálný smysl. Srovnáme-li však vzájemně jednotlivé IS, je patrné, že největší množství emisí ovlivňujících úbytek stratosférického ozónu se uvolňuje z IS aerobního MBÚ (3.6E-06 kg CFC11-equiv./1 tunu odpadu) a z IS se skládkami bez spalování skládkového plynu (oba IS 2.6E-07 kg CFC11-equiv./1 tunu odpadu). Kategorie dopadu vznik fotooxidantů je nejvíce způsobována emisemi z IS se skládkováním bez využití skládkového plynu (od 9.7E-02 do 1.4E-01 kg C₂H₄-equiv. na 1 tunu odpadu) a IS aerobního MBÚ (9.6E-02 kg C₂H₄-equiv. na 1 tunu odpadu).

Před diskutováním zjištěných výsledků je třeba upozornit na významné předpoklady a omezení platnosti výsledků studie. Sběr dat pro IS odpadového hospodářství je poměrně komplikovaná záležitost. Jedná se o soubory dat získané od různých provozovatelů majících

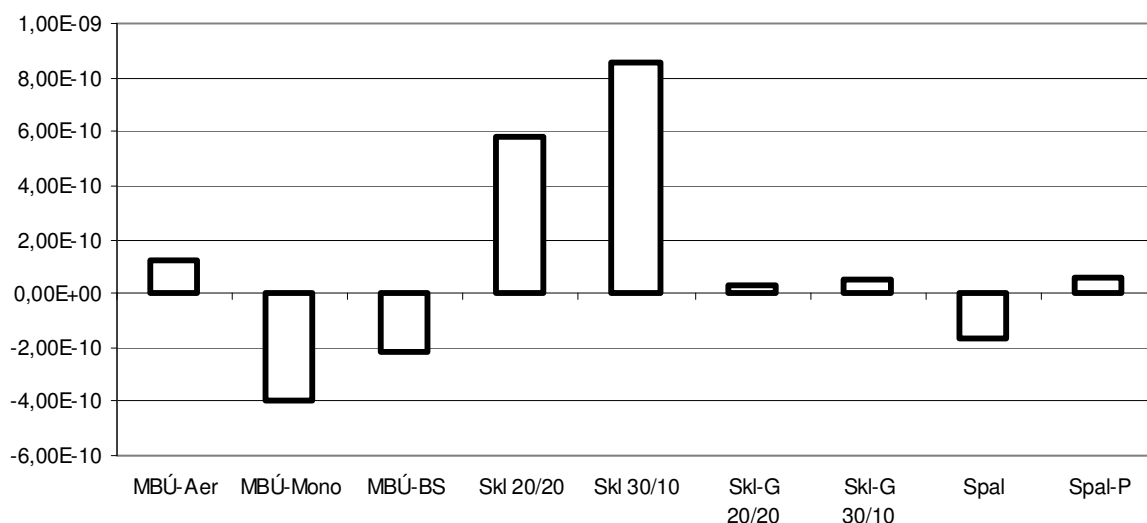
různě detailní informace o jimi vypouštěných emisích. Jelikož se na daná zařízení vztahují různé legislativní požadavky, dochází k situaci, že určitý provozovatel monitoruje jistou skupinu emisí a jiný provozovatel zase jinou skupinu emisí. To do značné míry snižuje možnosti vzájemného srovnání environmentálních intervencí daných zařízení.

Dalším významným faktorem snižujícím možnost vzájemného porovnání IS se skládkami s ostatními IS je již dříve zmíněný fakt, že bilance emisí látek do prostředí provedené na roční provoz skládek jsou vzdálené realitě dopadů těchto zařízení s ohledem na celou dobu jejich životnosti⁸. Jestliže porovnáваме environmentální dopady skládek a spaloven s ohledem na krátké období jejich provozu, například jeden konkrétní rok, systematicky tím stavíme skládky do lepšího světla, neboť nezahrnujeme do srovnání jejich budoucí environmentální dopady. Až se skládce například po několika desetiletích poškodí dno, bude docházet k uvolňování látek do podzemních vod a do půd. Můžeme namítnout, že podobné poškození může být opraveno. Oprava však bude představovat další sekundární dopady na životní prostředí a tudíž by tyto dopady měly být zahrnuty již nyní do bilance environmentálních dopadů nakládání s odpady v současnosti. S ohledem na tuto skutečnost je třeba vnímat výsledky environmentálních dopadů skládek jako podhodnocené, reálné dopady skládek budou nepochybně vyšší než námi zjištěné hodnoty.

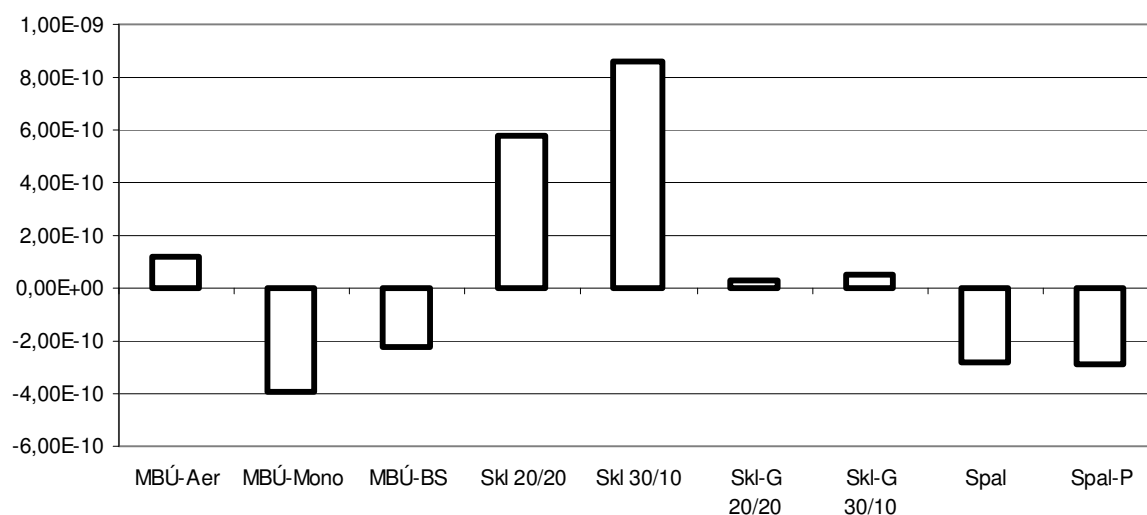
Jako další omezení platnosti této studie je třeba vnímat skutečnost, že hodnocená zařízení představují pouze reprezentativní část v České republice provozovaných zařízení. Jelikož zařízení s MBÚ v ČR provozována nejsou, byla do hodnocení zahrnuta data ze zařízení provozovaných v zahraničí (Německo, Itálie). V těchto zemích se však poněkud liší skladba komunálního odpadu, a proto i složení emisí může být odlišné od emisí, které by měla MBÚ provozovaná v ČR.

Pro porovnání IS nelze vystačit s relativním srovnáním jejich dopadů v jednotlivých kategoriích dopadu, jak bylo provedeno v tabulce 2. Význam míry zasažení jednotlivých kategorií dopadu je patrný až po normalizaci výsledků indikátorů kategorií dopadu. Pro zjednodušení prezentace normalizovaných výsledků dopadů jednotlivých IS jsme zvolili agregování normalizovaných výsledků indikátorů kategorií dopadu v rámci jednotlivých IS jejich sečtením. Výsledky agregovaných normalizovaných výsledků indikátorů kategorií dopadu jsou znázorněny na následujícím obrázku. Za upozornění stojí rozdíl v sumě dopadů IS se spalováním s a bez využití popelovin. To je způsobeno již dříve diskutovaným vlivem v popelovinách obsažených látek, především kovů, které se v případě jejich aplikace v krajině zahrnují do kategorií dopadu toxicita a ekotoxicita. Jelikož jsou referenční výsledky kategorií dopadu humánní toxicita a ekotoxicita značně ovlivněny lokálními podmínkami, vyloučili jsme tyto kategorie dopadu (obdobně jako v dokumentech Environmentální deklarace o produktu dle ČSN EN ISO 14025¹²) a porovnali jednotlivé IS na základě agregovaných normalizovaných výsledků kategorií dopadu zahrnutí bez těchto kategorií dopadu. Důvod pro vyloučení kategorií dopadu toxicita a ekotoxicita spočívá rovněž ve skutečnosti, že ne všechny elementární toky podílející se na těchto kategoriích dopadu jsou v praxi monitorovány a tudíž nejsou k dispozici pro bilanční výpočty. Provozovatelé zařízení se při monitoringu emisí drží legislativně předepsaných požadavků, ty však ne vždy reflektují reálné spektrum emitujících látek a zároveň nejsou tyto legislativní požadavky shodné pro všechna zařízení, a zatímco u některých zařízení se musí určité emise monitorovat, u jiných nikoli. V takovém případě pak může být vhodné pro vzájemné porovnání IS tyto kategorie dopadu neuvažovat. Z následujícího obrázku 4 je patrné, že vyloučení kategorií dopadu toxicita a ekotoxicita vede ke snížení dopadů IS obsahujících spalování, čímž se tyto IS zařadí na 2. a 3. místo environmentálně nejšetrnějších IS.

Obrázek 4: Suma normalizovaných výsledků indikátorů kategorií dopadů metodiky CML IA. Normalizace byla provedena pro 27 států EU



Obrázek 5: Suma normalizovaných výsledků indikátorů kategorií dopadů metodiky CML IA. Normalizace byla provedena pro 27 států EU. Vyloučeny kategorie dopadu humánní toxicita a ekotoxicita)



Zjištěná suma normalizovaných výsledků indikátorů kategorií dopadu (Obrázek 4) ukazuje, že IS se skládkováním bez využívání skládkového plynu mají z posuzovaných IS největší environmentální dopady, a to jak v případě zahrnutí kategorií dopadu humánní toxicita a ekotoxicita, tak i v případě vyloučení těchto kategorií dopadu (Obrázek 5). Poměrně vysoké jsou rovněž dopady IS aerobního MBÚ. Tento poznatek je plně v souladu se studií provedenou v Německu¹³, která dále označila za IS se spalováním za nejšetrnější. Obdobně nepříznivě jsou IS se skládkováním hodnoceny ve studii Areny et al.¹⁴, kde je konstatována nízká environmentální výkonnost skládkování, dokonce i v případě několika zvýhodňujících předpokladů přijatých v studii. Autoři předpokládají ještě horší celkové posouzení této skládkování v případě, že by do studie LCA byly zahrnuty aspekty jako pachy, vizuální znečištění, poškození přírodních lokalit¹⁴.

3.3 Analýza citlivosti výsledků studie

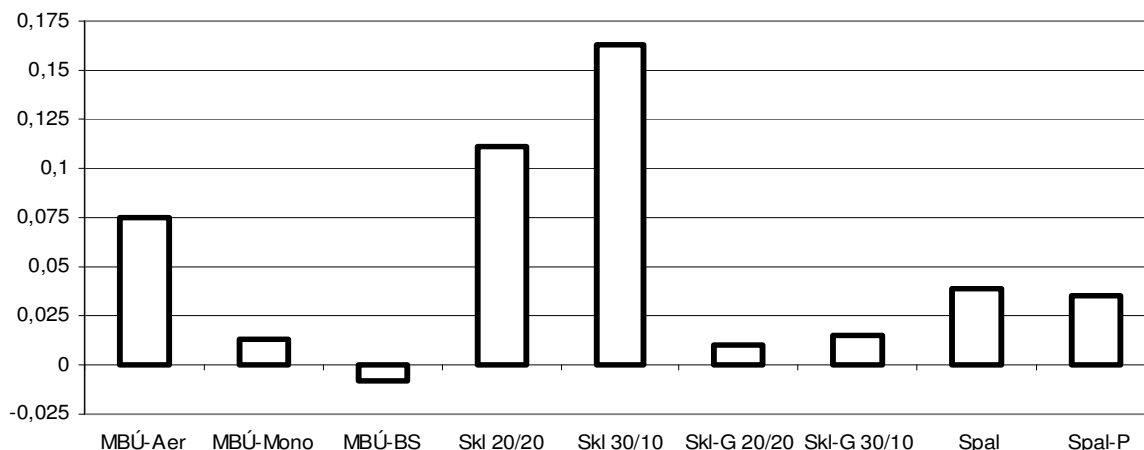
Hlavními proměnnými parametry v posuzování životního cyklu, kromě samotných vstupních dat, jednotlivých IS jsou: 1) různé předpoklady emisního zatížení u IS se skládkováním; 2) volba metodiky LCIA a 3) zahrnutí či vyloučení kategorií dopadu toxicita a ekotoxicita. Co se týče prvního bodu, jsou rozdíly v hodnotách indikátorů kategorií dopadu pro obě varianty množství úniků plynů a průsakových vod ze skládky uvedeny v jednotlivých tabulkách a grafech. Ačkoli změna tohoto předpokladu vede k poměrně výrazným změnám v environmentálních dopadech (zejména u IS bez využití skládkového plynu), nemá vliv na celkové hodnocení IS se skládkováním.

Analýzu citlivosti na volbu charakterizační metody LCIA jsme provedli provedením charakterizace s použitím metodiky EDIP 2003. Výsledky indikátorů kategorií dopadu používaných v metodice EDIP 2003 shrnuje následující tabulka 3. Srovnání agregovaných normalizovaných výsledků indikátorů kategorií dopadu je obdobně jako u metodiky CML znázorněno na obrázku 6.

Tabulka 3: Výsledky indikátorů kategorií dopadu vyčíslené metodikou EDIP 2003

Kategorie dopadu	MBÚ-Aer	MBÚ-Mono	MBÚ-BS	Skl 20/20	Skl 30/10	Skl-G 20/20	Skl-G 30/10	Spal	Spal-P
Acidifikace, m ² UES	10,4	-104	-9,8	78,7	117	4,5	9,2	-28,4	-29,1
Akvatická eutrofizace, kg NO ₃ -Equiv.	0,58	0,32	0,04	8,21E-02	0,07	0,04	0,03	0,09	0,06
Globální oteplování, kg CO ₂ -Equiv.	310	389	-35,4	335	501	32,6	44,2	420	415
Vznik fotooxidantů – lidské zdraví + materiály, pers*ppm*hours	0,0002	0,0001	9,56E-06	3,78E-04	0,0006	3,18E-05	4,43E-05	-1,53E-05	-2,52E-05
Vznik fotooxidantů – vegetace, m ² UES*ppm*hours	3102	1684	89,0	4729	6975	414	568	-127	-270
Úbytek stratosférického ozónu, kg R11-Equiv.	3,62E-06	-3,19E-05	-1,99E-06	2,61E-07	2,61E-07	-1,70E-06	-1,70E-06	-2,49E-06	-6,23E-06
Terestrická eutrofizace, m ² UES	4,1	-4,0	-1,8	3,1	3,1	1,5	1,5	5,7	4,1

Obrázek 6: Suma normalizovaných výsledků indikátorů kategorií dopadů metodiky EDIP 2003



Obě použité metodiky LCIA (tedy CML IA a EDIP 2003) shodně označily za IS s největšími environmentálními dopady IS se skládkováním bez využití skládkového plynu a aerobní MBÚ. Na rozdíl od metodiky CML však EDIP 2003 hodnotí IS se skládkováním s využitím skládkového plynu jako šetrnější ve srovnání s IS se spalováním. Za environmentálně nejšetrnější IS lze považovat z hlediska EDIP 2003 MBÚ biosušení se spalováním a MBÚ biosušení se spalováním v monozdroji, což odpovídá i výsledkům z metodiky CML. Na tomto místě je však nutné připomenout problematiku diskutovanou dříve týkající se stárí skládek a doby jejich nepříznivého environmentálního působení

a současného nedostatku dat o environmentálním působení ve skládkách přítomných škodlivých látek z dlouhodobého hlediska. Tato studie s použitím dostupných dat totiž hodnotila pouze environmentální interakce IS z pohledu 1 roku provozu zařízení. Dlouhodobá data o působení skládek na prostředí dosud nejsou dostupná.

Jako důležité se zahrnutí/vyloučení toxicity a ekotoxicky jeví při porovnání IS se spalováním, kde v případě zahrnutí kategorií dopadu toxicita a ekotoxicita vychází IS s využitím popílků jako méně environmentálně šetrná, než IS se spalováním bez využití popílků, kdy jsou solidifikované popílkové umístěny na skládku a jejich možné budoucí environmentální dopady jsou pak zanedbány. Vliv zahrnutí či vyloučení kategorií dopadu toxicita a ekotoxicita diskutovaný již dříve jsme ověřili použitím charakterizační metodiky EDIP 2003, která tyto kategorie dopadu neuvažuje. Ukazuje se, že výsledky charakterizace a normalizace pomocí EDIP 2003 mají stejný trend jako metodologie CML v případě, kdy byly vyloučeny kategorie dopadu toxicita a ekotoxicita. Metodika EDIP 2003 potvrzuje, že IS se spalováním s využitím popelovin má menší environmentální dopady než IS se spalováním bez využití popelovin.

Významným faktorem ovlivňujícím závěry studie je volba energetického mixu podílejícího se na pokrývání potřeb elektrické energie v rámci celého produktového systému. V naší studii jsme použili aktuální Český energetický mix a tedy i aktuální environmentální dopady výroby elektrické energie v ČR. Pro analýzu citlivosti výsledků studie na změnu použitého způsobu výroby elektrické energie jsme použili odhad energetického mixu vyplývajícího ze státní energetické koncepce ČR pro rok 2030. Tato změna má poměrně významný vliv na výsledné environmentální dopady posuzovaných IS. Pro podrobnější rozbor výsledků zde není místo. Shrňme, že IS se skládkováním bez energetického využití skládkového plynu zůstane nejhorší variantou a mezi nejlepší varianty IS zůstanou MBÚ biosušení se spalováním či se spalováním v monozdroji.

4. ZÁVĚRY

Neexistuje jednoznačný výsledek, který by určil, že ten či onen IS je za všech okolností environmentálně nejšetrnější. Se značnou mírou jistoty jsme však určili, které IS nakládání s SKO představují největší zátěž na prostředí: jedná se o IS se skládkováním bez využití skládkového plynu a aerobní MBÚ. Jako environmentálně nejšetrnější se jeví IS MBÚ biosušení se spalováním paliva z odpadů a MBÚ biosušení se spalováním paliva z odpadů v monozdroji. Střední místo mezi těmito IS zauímají IS se spalováním a IS se skládkováním s využitím skládkového plynu. Srovnání IS skládkování s využitím skládkového plynu a IS se spalováním na základě environmentálních hledisek není jednoznačné. Jelikož však dostupná inventarizační data byla pouze v horizontu jednoho roku provozu hodnocených zařízení, nebyly do environmentálních dopadů IS se skládkováním zahrnuty budoucí dopady spojené s provozem skládek, jejich případnou rekultivací či dopady spojené s uvolněním ve skládkách přítomných škodlivých látek do prostředí. Zatímco nepříznivé dopady emisí z IS se spalováním jsou započteny již v době odstranění odpadů, u IS se skládkováním je třeba počítat s jejich budoucími dopady. Zde publikované environmentální dopady IS se skládkováním je tedy nutno chápat jako podhodnocené. Dalším důležitým aspektem je to, že únik emisí do ovzduší a únik průsakových vod z tělesa skládky je zvolen na základě zahraničních studií, protože tyto faktory v ČR nejsou dostatečně známy. V případě, že únik emisí a průsakových vod by byl v realitě vyšší, zvýší se také negativní dopady IS skládkování. Porovnání environmentálních dopadů IS se skládkováním včetně využití skládkového plynu a IS se spalováním by mělo být zpracováno s použitím detailní dlouhodobé inventarizace zahrnující i uzavření skládkového tělesa a jeho následné environmentální aspekty. Pro objektivní zhodnocení volby mezi IS bude vhodné zahrnout i další než pouze environmentální hlediska. Za tímto účelem jsme získané výsledky hodnotili multikriteriální analýzou. S jejími výsledky čtenáře seznámíme v nejbližší době.

Seznam symbolů

CML IA	metodika hodnocení dopadů životního cyklu
EDIP 2003	metodika hodnocení dopadů životního cyklu
LCA	posuzování životního cyklu
LCIA	hodnocení dopadů životního cyklu
IS	integrated systems of mixed municipal waste management
MBÚ	mechanicko-biologická úprava
MBÚ-Aer	integrovaný systém MBÚ s aerobním stupněm,
MBÚ-Mono	integrovaný systém MBÚ s biosušením se spalováním vyprodukovaného paliva z odpadů v monozdroji
MBÚ-BS	integrovaný systém MBÚ s biosušením se spoluspalováním vyprodukovaného paliva z odpadů
MMW	mixed municipal waste
Skl	integrovaný systém skládkování se spalováním skládkového plynu na fléře,
Skl-G	integrovaný systém skládkování s využitím skládkového plynu
SKO	směsný komunální odpad
Spal	integrovaný systém spalování bez využití popelovin
Spal-P	integrovaný systém spalování s využitím popelovin
UES	m ² ekosystému, kde došlo k překročení jeho schopnosti odolávat určitému elementárnímu toku (angl. unprotected ecosystem)

Poděkování

Práce vznikla s laskavou finanční podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy grantem MSM 6046137308 a dále díky podpoře z fondu NPVII MŠMT „Koncepty integrovaných systémů pro optimalizaci nakládání se směsnými komunálními odpady preferující moderní principy EU a jejich posouzení metodou LCA“.

Citovaná literatura

- [1] Integrovaný systém odpadového hospodářství, MŽP ČR, <http://isoh.cenia.cz/groupisoh>.
- [2] Finnveden, G.: Methodological aspects of life cycle assessment of integrated solid waste management systems. Resources, Conservation and Recycling, Volume 26, Issues 3 – 4, June 1999, Pages 173 – 187.
- [3] ČSN EN ISO 14040 Environmentální management – Posuzování životního cyklu – Zásady a osnova, ČNI 2006.
- [4] ČSN EN ISO 14044 Environmentální management – Posuzování životního cyklu – Požadavky a směrnice, ČNI 2006.
- [5] Wittmaier, M. Langer, S. Sawilla B.: Possibilities and limitations of life cycle assessment (LCA) in the development of waste utilization systems – Applied examples for a region in Northern Germany. Waste Management 29 (2009) 1732–1738.
- [6] Fritsche, U. et al., 2007. Treibhausgasemissionen und Vermeidungskosten der nuklearen, fossilen und erneuerbaren Strombereitstellung – Arbeitspapier (Greenhouse gas emissions and avoidance costs for nuclear, fossil and renewable power production–working paper). Institute for Applied Ecology, Darmstadt.
- [7] Marheineke, T. et al., 2000. Ganzheitliche Bilanzierung der Energie- und Stoffströme von Energieversorgungstechniken (Integrated assessment of energy and material flows of energy supply technologies). Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung, Stuttgart.
- [8] Bjarnadóttir, H.J., Friðriksson, G.B., Johnsen, T., Sletsen, H.: Guidelines for the use of LCA in the waste management sector. project number: NT TECHN REPORT 517, NORDTEST Espoo 2002.
- [9] den Boer, E., den Boer, J., Jager, J., Julio Rodrigo, Meneses, M., Castells, F., Schanne, L.: The Use of Life Cycle Assessment Tool for the Development of Integrated Waste

Management Strategies for Cities and Regions with Rapid Growing Economies LCA-IWM, TUD, URV, novaTEC, 2005.

[10] Heijungs, R., Guinée J.B., Huppes, G., Lankreijer, R.M., Udo de Haes, H.A., Wegener-Sleeswijk, A. (1992). Environmental Life Cycle Assessment of Products, Guide and Backgrounds, CML, Leiden University, The Netherlands.

[11] Hauschild, M. and Potting, J. (2004) Spatial differentiation in life cycle impact assessment – the EDIP2003 methodology. Guidelines from the Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen.

[12] ČSN EN ISO 14025 Environmentální značky a prohlášení - Environmentální prohlášení typu III - Zásady a postupy. ČNI 2006.

[13] den Boer, J., den Boer, E., Jager, J.: Waste management planning and its environmental sustainability assessment. TU Darmstadt, Německo, 2005.

[14] Arena, U., Mastellone, M.L., Perugini, F.: The environmental performance of alternative solid waste management options: a life cycle assessment study. Chemical engineering journal 96 (3), 207 – 222, 2003.

LCA of integrated systems for mixed municipal waste management in the Czech Republic

Vladimír Kočí*, Tatiana Krečmerová**

* Prague Institute of Chemical Technology, Dept. of Environmental Chemistry, Technická 5, CZ-16628 Prague 6; tel. +420 220 444 171, fax + 420 220 444 171, email: vladimir.koci@vscht.cz

** ETC Consulting Group s.r.o., Kunesova 18, CZ-13000 Prague 3; tel./fax: +420 261 213 565, e-mail: krecmerova@etc-consulting.cz

Summary

This paper presents the Life Cycle Assessment (LCA) inventory and impact category characterisation data and a study on the environmental impacts of integrated systems of mixed municipal waste management (ISs) in the Czech Republic. Following ISs were assessed: incineration with slag recovery, incineration without slag recovery, landfilling with the incineration of landfill gas in the flare, landfilling with the recovery of landfill gas, mechanical-biological treatment (MBT) with aerobic treatment, MBT biodrying with co-incineration of refuse derived fuel (RDF), MBT biodrying with RDF incineration in monosource. The functional unit chosen is the treatment of 1 t of mixed municipal waste (MMW). Environmental impact was evaluated in terms of CML methodology. EDIP 2003 methodology was used for performing of sensitivity analysis for selection of characterisation methodology. Results of impact category indicators for assessed integrated systems were following: global warming potential GWP (from $-3.4E+01$ to $5.0E+02$ kg CO₂/t of MMW), acidification potential AP (from $-5.7E+00$ to $6.6E+00$ kg SO₂ eq/t MMW), photochemical oxidation potential POCP (from $-2.2E-01$ to $1.4E-01$ kg C₂H₄ eq/t MMW), eutrophication potential EP (from $9.0E-03$ to $5.8E+00$ kg PO₄³⁻/t MMW), human toxicity potential HTP (from $-1.2E+01$ to $3.9E+02$ kg 1,4-DBeq/t MMW) freshwater ecotoxicity potential ETP (from $-1.0E-01$ to $4.7E+01$ kg 1,4-DBeq/t MMW), terrestrial ecotoxicity potential ETP (from $7.3E-02$ to $2.6E+01$ kg 1,4-DBeq/t MMW) and ozone layer depletion potential ODP (from $-3.2E-05$ to $3.6E-06$ kg CFC11eq/t MMW). Data were collected from the Czech republic for the incinerators and landfills and from abroad (Germany, Italy, Austria, Spain) for the MBTs. It's because in the Czech Republic any facility of MBT is not in operation.

Keywords: mixed municipal waste, integrated systems, LCA, life cycle assessment.

Optimalizácia pokrytia územia strediskami recyklácie stavebných odpadov

Ivan Hyben^a, Marcela Spišáková^b

^a Stavebná fakulta, Technická univerzita v Košiciach, ÚTEMS, Katedra technológií stavieb, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, e-mail:ivan.hyben@tuke.sk

^b Stavebná fakulta, Technická univerzita v Košiciach, ÚTEMS, Katedra technológií stavieb, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, e-mail:marcela.spisakova@tuke.sk

Súhrn

Problematika riešenia zhodnocovania odpadov sa nezaobrá len technológiami a spracovateľskými postupmi recyklácie odpadov. V súčasnosti, keď dopravné náklady tvoria značný podiel na celkových nákladoch spracovateľských spoločností, je potrebné sa zaoberať aj distribučným systémom recyklácie odpadov. Tento príspevok je zameraný na popis variant a postupnosť pokrytia záujmového územia strediskami recyklácie stavebných a demolačných odpadov (SDO) a návrhom možného spôsobu určenia lokality recyklačných zariadení, resp. výpočtu ich pracovného dosahu. Popisuje samotný distribučný systém recyklácie, prvky a interakcie medzi prvkami. Síce je tento príspevok zameraný najmä na recykláciu stavebných a demolačných odpadov, je možné spracovaným postupom analogicky riešiť aj logistiku recyklácie iných druhov odpadov.

Kľúčové slová: recyklácia, model, distribučné modelovanie, stavebný a demolačný odpad, SDO

Úvod

Slovenský stavebný priemysel od roku 2004 až do hospodárskej krízy v roku 2009, ktorá neobišla ani stavebníctvo, zaznamenal rast objemu produkcie, čo malo za následok aj nárast tvorby stavebného a demolačného odpadu (SDO) z tejto činnosti. V sledovanom období od roku 2004, sa SDO podieľal svojim množstvom v rozmedzí 5 – 12 % na celkovom objeme vzniknutých odpadov. Môžeme predpokladať, že tento trend bude aj naďalej pretrvávajúť¹.

V roku 2008 prijal Európsky parlament novú Smernicu EP a Rady 2008/98/ES o odpade², ktorá vymedzuje päť stupňovú hierarchiu odpadového hospodárstva: 1. predchádzanie vzniku odpadov, 2. úprava odpadov za účelom opätovného použitia, 3. recyklácia odpadov, 4. iné využitie odpadov, 5. odstránenie odpadov. Táto smernica určuje recyklovať 50 % komunálneho odpadu vrátane plastov, skla, papiera a dreva a 70 % odpadov zo stavebníctva do roku 2020. Na druhej strane, napríklad v roku 2005 v SR bolo 49 % celkového objemu SDO zhodnocovaných a 31 % SDO zneškodňovaných najmä skládkovaním. Z uvedeného vyplýva, že je potrebné vytvárať legislatívnu platformu, ktorá by tvorila právne podmienky na naplnenie požiadaviek tejto smernice.

V slovenskej legislatíve je nakladanie s odpadmi dané zákonom NR SR č 409/2006 Zb. z. o odpadoch³. Tento zákon v oblasti nakladania so SDO ukladá držiteľovi stavebných a demolačných odpadov povinnosť ich triediť podľa druhov. Táto povinnosť neplatí, ak v dostupnosti 50 km po komunikáciách od miesta uskutočňovania stavebných a demolačných prác nie je prevádzkované zariadenie na materiálové zhodnocovanie SDO. Táto výnimka nám nastoľuje otázku:

„JE ZABEZPEČENÉ DOSTATOČNÉ POKRYTIE ZÁUJMOVÝCH OBLASTÍ STREDISKAMI RECYKLÁCIE SDO?“

Následne môžeme predpokladať, že súčasné pokrytie územia SR strediskami na recykláciu SDO nie je dostatočné a teda, nie je zabezpečená možnosť recyklácie SDO na celom území. Práve z tohto dôvodu je potrebné sa zaoberať problematikou umiestnenia

existujúcich recyklačných liniek a ich záujmových území a návrhom nových lokalít recyklačných liniek v nepokrytých oblastiach, pričom snahou je dosiahnuť čo najväčšie a najoptimálnejšie pokrytie územia nielen z hľadiska environmentálnych vplyvov, rozvrhnutia zdrojov odpadu v riešenej oblasti, ale aj z pohľadu nákladov potrebných na prevádzku a technologické postupy recyklačných zariadení.

Experimentálna časť

Možnosti pokrytia územia strediskami recyklácie

V rámci riešenia tohto problému je možné uvažovať s dvoma základnými modelmi pokrytia územia:

- model s už existujúcim recyklačným zariadením,
- model bez existujúceho recyklačného zariadenia,

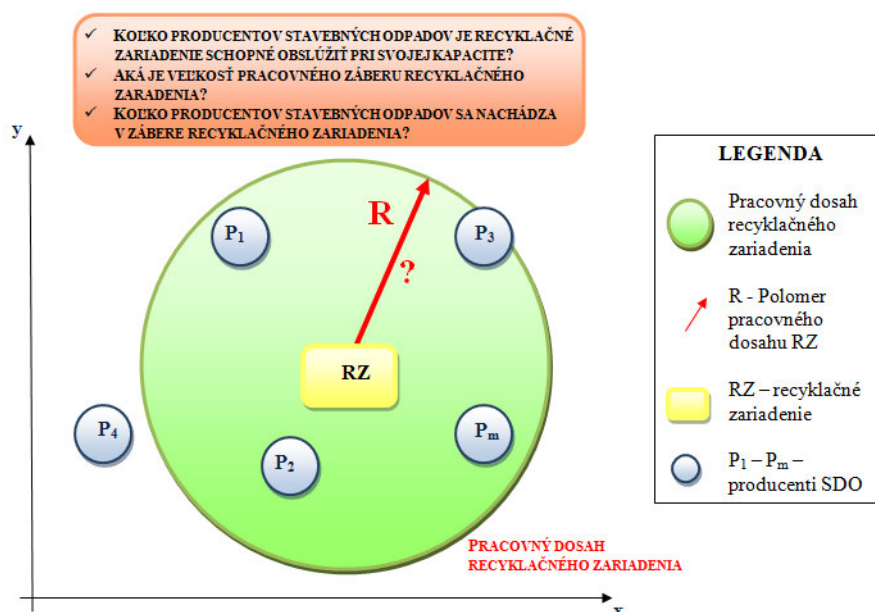
ktoré sa od seba líšia zadanými vstupnými údajmi a postupom hľadania neznámych parametrov recyklačných zariadení, resp. ich záujmových oblastí.

Pred samotným popisom postupu pokrytia územia recyklačnými zariadeniami je nutné charakterizovať jednotlivé varianty.

A) MODEL S UŽ EXISTUJÚCIM RECYKLAČNÝM ZARIADENÍM

Táto situácia nastane pri riešení územia s už vybudovaným recyklačným zariadením, kde je daná jeho poloha aj kapacita. Úlohou riešenia tohto modelu je určiť pracovný záber existujúcej recyklačnej linky, kde hľadanou neznámou je polomer „R“ záujmového územia, ktorý je určený vzhľadom na posúdenie efektívnosti jestvujúcich kapacít recyklačných liniek. Do riešenia tejto úlohy vstupujú aj ďalšie vonkajšie faktory ako sú – množstvo odpadov, dopravné vzdialenosti, priebeh výstavby a odbytové možnosti. Zistením veľkosti záujmového územia budeme schopní odpovedať napríklad na otázky (viď obrázok 1.):

- Koľko producentov stavebných odpadov je recyklačné zariadenie schopné obslúžiť?
- Aká je veľkosť pracovného záberu recyklačného zariadenia?
- Koľko producentov stavebných odpadov sa nachádza v zábere recyklačného zariadenia?

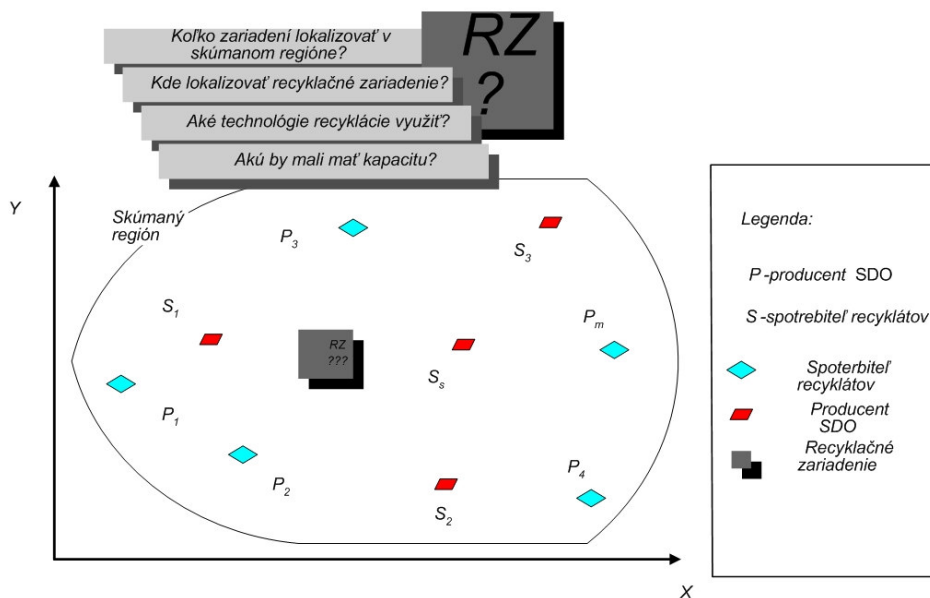


Obrázok 1: Schématické znázornenie off-site recyklácie 1. úlohy

B) MODEL BEZ EXISTUJÚCEHO RECYKLAČNÉHO ZARIADENIA

Riešením tejto úlohy je dimenzovanie recyklačného zariadenia (off-site alebo in-site recyklácie) a jeho lokalizácia v záujmovom území, viď. obrázok 2. Pri tomto probléme vstupujú do procesu návrhu vonkajšie faktory, ako sú – kapacita zariadenia, jeho umiestnenie, doba využitia. Riešením tohto problému zase vieme odpovedať na otázky:

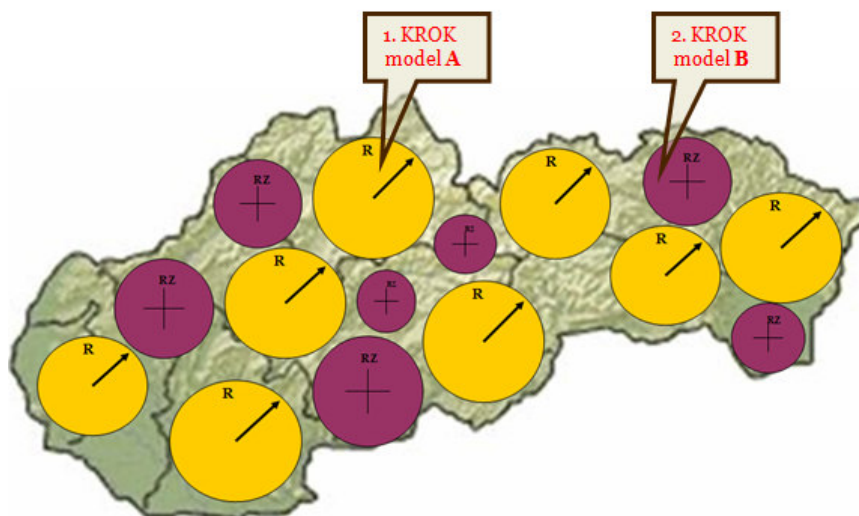
- Koľko zariadení je nutné lokalizovať v skúmanom regióne?
- Kde lokalizovať recyklačné zariadenie?
- Aké technológie recyklácie využiť?
- Akú kapacitu má mať navrhnuté recyklačné zariadenie?



Obrázok 2: Schématické znázornenie off-site recyklácie 2. úlohy ⁴.

Postup pokrytia územia strediskami recyklácie

Pre zabezpečenie pokrytia záujmového územia recyklačnými strediskami je nutné zabezpečiť dodržanie postupnosti riešenia, ktoré je rozdelené do dvoch krokov, viď obrázok 3. Najskôr bude potrebné určiť veľkosť polomeru „R“ záujmovej oblasti už existujúcich recyklačných stredísk – 1. krok (model A), a následne v 2. postupovom kroku (model B), v oblastiach, ktoré nebudú pokryté recyklačnými strediskami bude nutné navrhnúť umiestnenie a kapacitu nových centier, resp. v týchto miestach budú využité mobilné recyklačné linky.



Obrázok 3: Postup pokrytia záujmového územia strediskami recyklácie

V 1. kroku, kde sú už lokalizované recyklačné zariadenia sa uvažuje s využitím off – site recyklácie, ktorá zabezpečuje spracovanie SDO prostredníctvom veľkokapacitných zariadení. Tieto recyklačné zariadenia sa vyznačujú schopnosťou zabezpečiť spracovanie veľkého objemu nie homogénneho SDO a recykláty takto získané sú vysoko kvalitné v porovnaní s recyklátmi pochádzajúcimi z in-site recyklácie. Ďalšou podstatnou výhodou off-site recyklácie je eliminácia negatívnych vplyvov recyklácie na okolie recyklačného zariadenia. Toto veľkokapacitné zariadenie by malo byť situované mimo bytovej oblasti alebo oblasti s občianskou vybavenosťou. Síce pri samotnom spracovaní odpadov dochádza k vzniku hluku, prašnosti, vibrácii a záberu pôdy, ale nedôjde k negatívnemu pôsobeniu týchto faktorov na okolie zariadenia. Obdobne aj v 2. kroku pri návrhu umiestnenia nových recyklačných zariadení je nutné využívať off-site recykláciu. Uplatnenie využitia in-site recyklácie a mobilných recyklačných zariadení je možné v ekonomicky slabých regiónoch, kde nie je predpoklad vzniku dostatočného objemu SDO a teda prevádzka veľkokapacitných off-site zariadení by nebola z ekonomického hľadiska efektívna.

Výsledky a diskusia

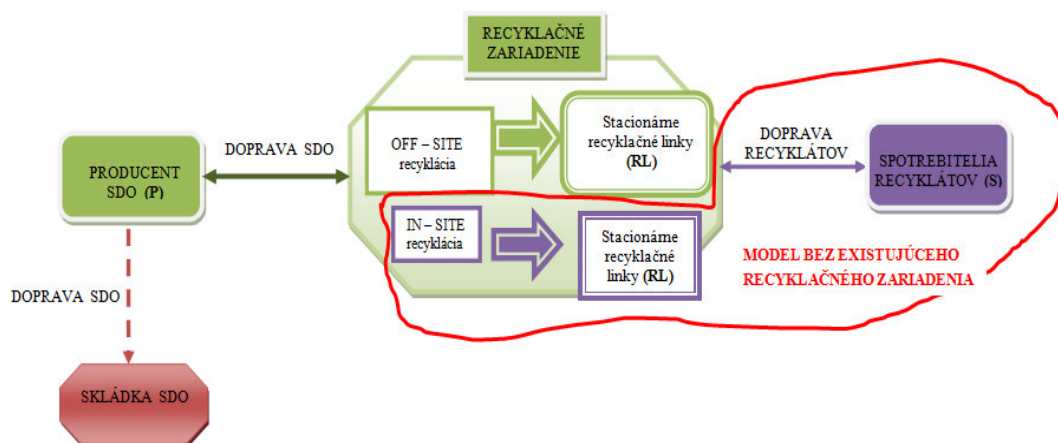
Samotné riešenie oboch modelov recyklácie SDO spočíva v určení minimálnej hodnoty nákladovej účelovej funkcie. Pred jej vyjadrením je nutné charakterizovať prvky systému recyklácie a ich vzájomné interakcie.

Obidva modely riešenia môžeme vyjadriť distribučným systémom modelovania recyklácie SDO a jeho prvkami, viď obrázok 4. V modeli s existujúcim recyklačným zariadením je tento distribučný systém tvorený dvoma prvkami:

- producenti stavebných a demolačných odpadov (tvoria vstupy do systému),
- spoločnosti prevádzkujúce recyklačné zariadenia.

Systém bez existujúceho recyklačného zariadenia je rozšírený ešte o jeden prvok:

- spotrebitelia recyklátov (tvoria výstupy zo systému).



Obrázok 4: Prvky systému recyklácie stavebných a demolačných odpadov

Každý z týchto prvkov systému recyklácie má svoju polohu, je v interakcii s ostatnými prvkami systému dopravnými, ekonomickými alebo informačnými väzbami a spolu tvoria topológiu distribučnej siete. Ak sa zmení poloha jedného prvku systému, zmenia sa aj väzby medzi ostatnými prvkami. Pre umiestnenie distribučného uzla (recyklačného zariadenia) a jeho záujmové územie je potrebné zohľadňovať aj parametre distribúcie, teda maximálny čas distribúcie, maximálna dĺžka distribučnej dráhy, kapacita dopravného prostriedku⁵.

Pred samotným výpočtom oboch modelov je potrebné zabezpečiť špecifikáciu nákladov distribučného systému. Tieto náklady môžeme rozdeliť do troch základných typov:

- fixne náklady umiestnenia závodu v konkrétnej lokalite,
- variabilné náklady spracovania SDO,

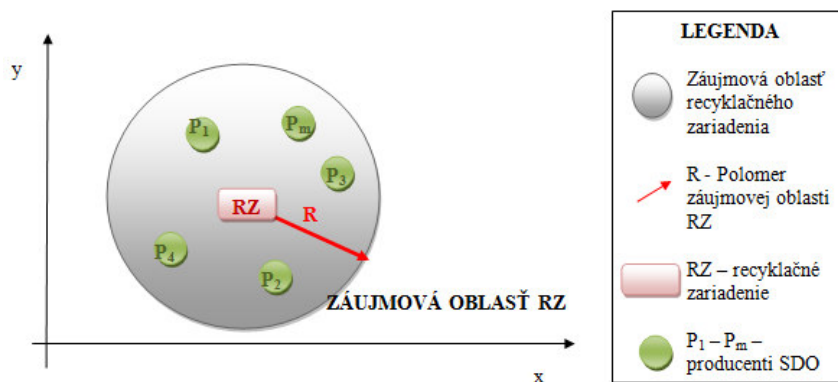
- dopravné náklady spojené s dopravou SDO do recyklačného závodu, resp. recyklátov k spotrebiteľom.

Riešenie oboch modelov vychádza z logistiky, resp. z manažmentu logistiky, ktoré ako [5] uvádza je manažmentom dopravy a distribúcie tovarov.

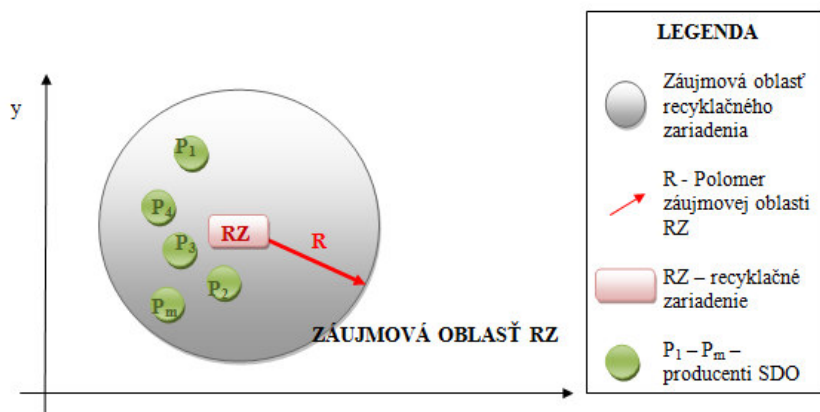
MODEL S UŽ EXISTUJÚCIM RECYKLAČNÝM ZARIADENÍM

Pri riešení tohto modelu predpokladáme, že záujmové územie pracovného dosahu recyklačného zariadenia „RZ“ je kruhová oblasť a hľadanou neznámou je polomer „R“, ktorý charakterizuje veľkosť tohto územia. V tomto záujmovom území sa nachádza „m“ producentov SDO. Pri ich umiestnení môžu nastať dva prípady:

- symetrické rozmiestnenie producentov (obrázok 5),
- asymetrické rozmiestnenie producentov (obrázok 6).



Obrázok 5: Symetrické rozmiestnenie „m“ producentov SDO v záujmovej oblasti RZ



Obrázok 6: Asymetrické rozmiestnenie „m“ producentov SDO v záujmovej oblasti RZ

Keďže predpokladáme, že záujmové územie je kruhová oblasť a producenti SDO sú rovnomerne rozmiestnení v tomto priestore, v nasledujúcich krokoch sa postup riešenia nebude odlišovať pre tieto dva prípady.

Polomer „R“ záujmového územia je funkciou dopravných nákladov medzi producentmi odpadov a recyklačným zariadením ($DPN_{P,RZ}$), kapacitou recyklačného zariadenia (Q_{RZ}) a množstvom vzniknutého odpadu určeného na spracovanie (q_{od}). To je možné zapísať ako:

$$R = f(DPN_{P,RZ}, Q_{RZ}, q_{od}) \quad (1)$$

Optimálny polomer záujmového územia recyklačnej linky sa vypočíta ako minimum funkcie „f“. Po prvej derivácii získame jej hľadaný extrém – minimum funkcie „f“.

$$\min R = f'(DPN_{P,RZ}, Q_{RZ}, q_{od}) \quad (2)$$

MODEL BEZ EXISTUJÚCICH RECYKLAČNÝCH ZARIADENÍ

Jedná sa o lokačný problém (umiestnenia), ktorý sa zaoberá presným umiestnením jedného alebo viacerých objektov (závodov) v nejakých teoreticky možných oblastiach. Náklady na umiestnenie každého nového objektu v každej oblasti musia byť známe⁴. Pomocou postupu lokalizácie umiestnenia jedného objektu v rovine⁶ s minimalizačným kritériom je následne určená poloha recyklačného zariadenia v riešenej oblasti vzhľadom na rozvrhnutie zdrojov.

Umiestnenie recyklačného zariadenia „RZxy“ je funkciou dopravných nákladov medzi producentmi odpadov a recyklačným zariadením ($DPN_{P,RZ}$), dopravných nákladov medzi recyklačným zariadením a spotrebiteľmi recyklátov ($DPN_{RZ,S}$), množstvom vzniknutého odpadu určeného na spracovanie u „n“ producentov (q_{od}) a množstvom spracovaných recyklátov určených na predaj „m“ spotrebiteľom (q_r). Funkcia optimálneho umiestnenia recyklačného zariadenia R_{xy} je vyjadrená ako:

$$RZxy = f(DPN1_{P,RZ}, DPN2_{RZ,S}, q_{od}, q_r) \quad (3)$$

Obdobne ako v prvom prípade, optimálne umiestnenie recyklačnej linky sa vypočíta ako minimum funkcie „f“. Po prvej derivácii získame jej hľadaný extrém – minimum funkcie „f“.

$$\min RZxy = f'(DPN1_{P,RZ}, DPN2_{RZ,S}, q_{od}, q_r) \quad (4)$$

FUNKCIA ROZLOŽENIA ZDROJOV ODPADU V ZÁUJMOVOM ÚZEMÍ

Pri riešení úloh oboch prípadov bude následným krokom určenie nákladovej optimalizačnej funkcie. Pre účely jej vyjadrenia (vyjadrenia dopravných nákladov) je nutné definovať funkciu rozloženia zdrojov (producentov) v záujmovom území, ktorá je založená na predpoklade, že medzi známymi objektmi a novým objektom existujú väzby a sú známe merné náklady na jej realizáciu v závislosti na vzdialenosti medzi existujúcimi objektmi a novým objektom. Tieto náklady sú zväčša:

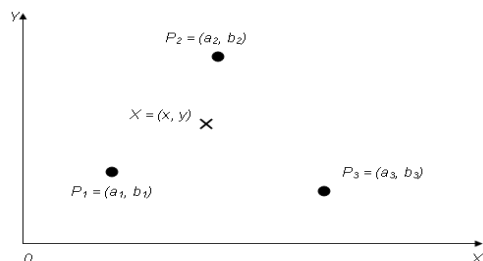
- funkciu prepravných vzdialeností d_{ij} – funkcia rozloženia zdrojov v rovine,
- prepravovaného množstva x_{ij}
- druhu prepravného prostriedku s odlišnými prepravnými nákladmi c_{ij} ⁷, obrázok 7.

Samotná funkcia rozloženia zdrojov v riešenej oblasti je totožná s určením prepravných vzdialeností d_{ij} . Ak je vopred zadaná množina možných miest, kam je vhodné lokalizovať nové objekty, je potrebné nájsť skutočné vzdialenosti zo známych logistických databáz, GPS systémov alebo priamo z geografických máp riešených oblastí [7]. Častejšie sa využívajú matice vzdialeností získané výpočtom zo známych súradníc [7]. Vhodné je použiť priamu Euklidovskú vzdialenosť – vzdialenosť vzdušnou čiarou:

$$d_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2} \quad (5)$$

Pre zrealizovanie týchto priamych vzdialeností v ďalšom riešení budú použité Euklidovské vzdialenosti s priamou korekciou, ktorá je daná koeficientom⁸. Koeficient „k“ je definovaný v intervale (1,2 – 1,3) a upravuje priame vzdialenosti o možné zakrivenia reálnych dopravných trás.

$$d_{ij} = k\sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2} \quad (6)$$



Obrázok 7:Lokalizácia jedného bodu v rovine ⁶

Záver

V príspevku boli stručne analyzované modely pokrytia územia bez existujúcich recyklačných stredísk i s už vybudovanými recyklačnými závodmi, ktorými sa zaoberá projekt „Stanovenie optimálneho polomeru záujmovej oblasti závodu na spracovanie stavebných a demolačných odpadov“. Pri uplatnení týchto poznatkov do praxe je možné zabezpečiť možnosť recyklácie v celej riešenej oblasti, čím sa dosiahne vyššia miera zhodnocovania stavebných a demolačných odpadov a teda dôjde k žiadanému zlepšeniu a splneniu požiadaviek plynúcich z legislatívy EÚ i Plánu odpadového hospodárstva Slovenskej republiky.

Literatúra

- /1/ www.build.gov.sk
- /2/ Smernica EP a Rady 2008/98/ES o odpade
- /3/ Zákon NR SR č 409/2006 Zb. Z o odpadoch
- /4/ Mažerik R.: *Dizertačná práca*, Technická univerzita v Košiciach, Košice 2006
- /5/ Straka M., Malindžák D.: *Distribučná logistika*, str. 58, Košice 2005
- /6/ Dudorkin I.: *Operačný výskum*, str.191 – 205, ČVUT, Praha, 1991
- /7/ Gros I.: *Kvantitatívni metódy v manažerskom rozhodovaní*, str.333 – 348, Grada Publishing, Praha 2003

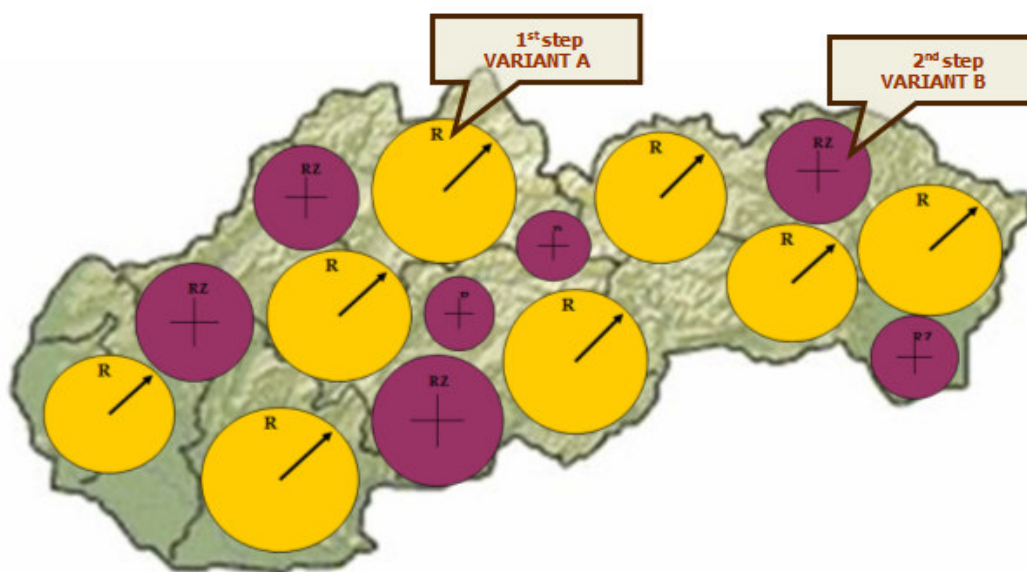
Interest area covering by construction and demolition waste recycling plants

Ivan Hyben, Marcela Spišáková

Civil Engineering Faculty, Technical University of Košice, ICETEM, Department of Construction Technology, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice,
e-mail: ivan.hyben@tuke.sk, marcela.spisakova@tuke.sk

Summary

The construction and demolition waste (CDW) recycling issue is not only about the selection of suitable technology and treatment method of waste recycling. In the present, when the transportation costs creates a serious part in total costs of recycling company, it is necessary to deal with a distribution system of waste recycling. This article describes variants and the method of interest area covering through the CDW recycling plants and it designs a possible way of recycling plants location estimate and calculation of them working radius. It describes a particular distribution system of recycling, elements and mutual interaction among them. However, this contribution is mainly intent on recycling of construction and demolition waste, it is analogical possible to solve the logistic of other waste types recycling through this described method. There is described a method of solving area covering by recycling links, the location design of new recycling links in uncovering area according this pictures:



Keywords: recycling, model, distribution modelling, construction and demolition waste CDW

Vplyv množstva kontaminátu ABS na zmenu vlastností polypropylénu

Michal Knap^a, Ernest Gondár^a, Ján Žitňanský^b

^a Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Strojnícka fakulta, Ústav technológií a materiálov, Námestie Slobody 17, 812 31 Bratislava 1

e-mail: michal.knap@stuba.sk, ernest.gondar@stuba.sk

^b Slovenská Poľnohospodárska Univerzita v Nitre, Technická fakulta, Katedra kvality a strojárskych technológií, Trieda Andreja Hlinku 2, 949 76 Nitra

e-mail: jan.zitnansky@uniag.sk

Súhrn

Cieľom práce bolo preskúmať možnosť použitia kontaminovaných plastov, ktorých vlastnosti boli porovnávané s pôvodnými materiálmi. Boli pripravené zmesi polypropylénu (Supol HT310E) s ABS (Magnum 3416 SC) s 10% a 20% obsahom kontaminátu. Kontamináty boli spracované vstrekom. Mierne modifikované parametre vstrekovania v porovnaní s východiskovými materiálmi sa ukázali ako dostatočne pre výrobu skúšobných telies. Boli sledované základné vlastnosti plastov ako hmotnostný index toku, odolnosť voči vysokým teplotám, tvrdosť, vrubová húževnatosť, medza klzu, predĺženie pri pretrhnutí, práca potrebná na pretrhnutie. Bolo zistené, že kontamináty nemali výrazný vplyv na tvrdosť a teplotu mäknutia. Kontaminovanie polypropylénu materiálom ABS nemalo výrazný vplyv na vrubovú húževnatosť. Kontaminát ovplyvnil všetky ostatné vlastnosti viac ako o 20 %.

Kľúčové slova: polypropylén, ABS, kontaminácia

Úvod

Plasty si na základe ich jedinečných vlastností a ľahkej spracovateľnosti vydobyli významnú pozíciu aj v oblasti konštrukčných riešení a v súčasnosti sú jedným z najrozšírenejších materiálov používaných v strojárstve a elektrotechnike. Jedna tretina všetkých termoplastov je spracovávaná technológiou vstrekovania a viac ako jedna polovica všetkých zariadení na spracovanie plastov je pre vstrekovanie plastov.¹

Aj napriek tomu, že v súčasnosti existujú technológie vstrekovania, pri ktorých je množstvo technologického odpadu vytvoreného pri samotnej produkcii takmer úplne eliminované, ešte stále sa vo veľkej miere používa technológia vstrekovania do formy so studenou rozvážacou sústavou. V tomto prípade predstavuje technologický odpad často až 25 %. Ak sa k tomu pripočíta odpad v podobe nepodarkov, ktoré vznikajú najmä pri nábehu výroby, vzniká zákonite ekonomická a ekologická požiadavka na opätovné využitie tohto odpadu. K technologickému odpadu patrí aj materiál, ktorý bol v prevádzke pomiešaný s inými druhmi materiálov. Otázkou ostáva, aký vplyv má množstvo a druh primiešaného materiálu na vybrané vlastnosti základného materiálu a teda aj samotného výrobku.

Ako experimentálne materiály boli použité polypropylén (PP) a akrylonitril butadién styrén (ABS), ktoré patria v súčasnosti medzi najpoužívanejšie plasty. Polypropylén je najčastejšie používaný v automobilovom priemysle na výrobu nárazníkov, rôznych líšť, výplní dverí, palubných a prístrojových dosiek, opierok a mnohých ďalších interiérových a exteriérových prvkov automobilu. Niektoré nové modely aut obsahujú viac ako 50 kg polypropylénu na jedno vozidlo. Okrem automobilového priemyslu nachádza polypropylén uplatnenie v aplikáciách ako napr. kontajnery a príklopy, spojovacie časti, baliaci materiál, domáce spotrebiče, kancelárska technika, výpočtová a telekomunikačná technika².

ABS má v súčasnosti na trhu najväčší podiel zo všetkých konštrukčných plastov. Je to amorfny plast ktorý pri zvýšení teploty postupne mäkne. Jednu štvrtinu celkovej spotreby ABS predstavujú aplikácie v automobilovom priemysle. Interiérové časti sú najväčšou aplikačnou oblasťou ABS a predstavujú až 60 % z celkového objemu.³

Polypropylén aj ABS sa často spracovávajú v jednej prevádzke zameranej na výrobu interiérových a exteriérových dielcov pre automobilový priemysel. Vzniká tak reálne nebezpečenstvo vzájomnej kontaminácie, napríklad pri zámene materiálu. Objem kontaminátu však nebýva veľký, lebo k zaregistrovaniu omylu dochádza spravidla už počas spracovania. V každom prípade vzniká odpad, ktorý možno ďalej spracovať. Malé množstvo kontaminátu spôsobuje, že jeho veľkokapacitné spracovanie napríklad na dvojzávitkovom extrúderi a následnou granuláciou je neefektívne. Z tohto dôvodu boli v predkladanej práci kontaminované zmesi pripravené miešaním granulátov zložiek a vstrekom pri mierne modifikovaných parametroch použitých pre vstrekovanie nekontaminovaných materiálov.

Experimentálna časť

Metodika experimentov

Cieľom práce bolo sledovanie zmien vybraných fyzikálnych a mechanických vlastností polypropylénu, resp. ABS v závislosti od ich vzájomnej kontaminácie. V prvom prípade bol ako základný materiál použitý PP, ktorý bol kontaminovaný materiálom ABS. Boli vytvorené zmesi PP obsahujúce 10 a 20 % ABS a spracované vstrekom pri mierne upravených parametroch použitých pri vstrekaní nekontaminovaného polypropylénu. V druhom prípade boli vytvorené zmesi základného materiálu ABS obsahujúceho 10 a 20 % PP a spracované vstrekom pri mierne upravených parametroch vstrekovania nekontaminovaného ABS.

Z mechanických vlastností boli sledované tvrdosť podľa Shore D, napätie na medzi klzu, predĺženie pri pretrhnutí, práca potrebná na pretrhnutie a vrubová húževnatosť. Vzhľadom nato, že práca potrebná na pretrhnutie reprezentuje húževnatosť, bola zisťovaná s cieľom konfrontácie s vrubovou húževnatosťou. Z fyzikálnych vlastností bol sledovaný index toku taveniny a teplota mäknutia podľa Vicata.

Index toku bol meraný podľa STN EN 11 33. Meranie sa vykonalo na plastometri s označením VP-05. Pre každý materiál sa meranie opakovalo trikrát.

Teplota mäknutia sa stanovila podľa normy STN ISO 306. Každé meranie sa vykonávalo na troch vzorkách v zariadení FWV 633.

Meranie tvrdosti sa uskutočnilo podľa normy STN EN ISO 868. Bol použitý tvrdomer typu D. Meranie sa vykonalo na piatich vzorkách z každého vstrekaného materiálu.

Vrubová húževnatosť sa stanovila podľa normy STN ISO 179-1. Na meranie bolo použité Charpyho kladivo od výrobcu Kogel Leipzig. Pre každý materiál bolo vykonaných 15 meraní.

Ťahová skúška bola vykonaná podľa STN ISO 527 na zariadení Hegewald Pesche. Meranie sa uskutočnilo na desiatich vzorkách z každej zmesi.

Experimentálne materiály

Polypropylén Supol HT310E má dobrý index toku, je plnený minerálmi, je odolný voči UV žiareniu a je určený na spracovanie procesom vstrekovania plastov. Používa sa hlavne v automobilovom priemysle⁴.

Základné vlastnosti:

- hustota: 0.95 g/cm³
- index toku: (230°C/2.16 Kg) 22 g/10 min,
- teplota mäknutia: 121 °C (použiteľný do 104 °C),
- vrubová húževnatosť: 4 kJ/m²
- napätie na medzi klzu: 30 – 35 MPa

ABS MAGNUM 3416 SC je materiál s dobrou odolnosťou voči vysokým teplotám a s vynikajúcimi procesnými charakteristikami. Používa sa v automobilovom priemysle na interiéry, exteriéry, palubné dosky, ale aj na domáce spotrebiče⁵.

Základné vlastnosti:

- hustota: 1.05 g/cm³
- index toku (230 °C/3.8 Kg): 2.2 g/10 min.
- teplota mäknutia určená podľa Vicata: 119 °C
- vrubová húževnatosť: 12 kJ/m²
- napätie na medzi klzu: 51 MPa

Príprava materiálu

Granuláty PP a ABS boli pred vstrekománím premiešané v hmotnostnom pomere podľa tabuľky 1 na laboratórnej miešačke typu PAPPENMEIER.

Tabuľka 1: Experimentálne zmesi

Označenie zmesi	Zloženie zmesi
(K0)	100 % hmot. PP + 0 % hmot. ABS
(K10)	90 % hmot. PP + 10 % hmot. ABS
(K20)	80 % hmot. PP + 20 % hmot. ABS
(K80)	20 % hmot. PP + 80 % hmot. ABS
K(90)	10 % hmot. PP + 90 % hmot. ABS
K(100)	0 % hmot. PP + 100 % hmot. ABS

Príprava vzoriek

Zmesi boli vstrekomávané na zariadení Battenfeld Ba 250 Plus pri parametroch podľa tabuľky 2. Na vstrekovanie boli použité dve dvojduťinové formy. Produktmi jednej formy boli skúšobne telieska pre statickú skúšku v ťahu. Produktmi druhej formy boli skúšobne telieska pre skúšky vrubovej húževnatosti. Skúšobne telieska pre ťahovú skúšku boli použité pre vykonanie ťahových skúšok, stanovenie teploty mäknutia a stanovenie tvrdosti.

Tabuľka 2: Parametre vstrekovania použité pri príprave vzoriek

Názov zmesi	K(0)	K(10)	K(20)	K(80)	K(90)	K(100)
Teplota dýzy (°C)	225	245	245	250	250	260
Teplotná zóna 1 (°C)	225	245	245	255	255	255
Teplotná zóna 2 (°C)	225	245	245	250	250	250
Teplota formy (°C)	25	40	40	40	40	40
Čas vstrekovania (s)	2	2	2	2	2	2
Čas dotlaku (s)	6	6	6	6	6	6
Čas chladenia (s)	20	20	20	20	20	22
Operačné časy (s)	4	4	4	4	4	4
Celkový čas cyklu(s)	32	32	32	32	32	34
Maximálny vstrekovací tlak 126 (MPa)	54,00%	54,00%	54,00%	54,00%	54,00%	54,00%
Dotlak 126 (MPa)	54,00%	54,00%	54,00%	54,00%	54,00%	54,00%
Rýchlosť ax. pohybu závitovky (m/s) 1.	17	17	17	17	17	17
Rýchlosť ax. pohybu závitovky (m/s) 2.	30	30	30	30	30	30
Dráha vstrekovania (mm) 1.	20	20	20	20	20	20
Dráha vstrekovania (mm) 2.	17	17	17	17	17	17

Výsledky a diskusia

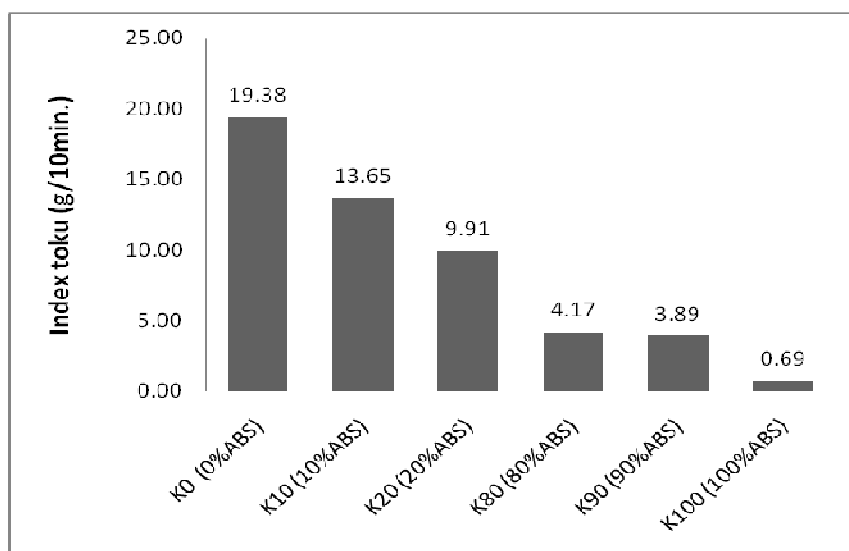
Parametre vstrekovania kontaminovaného polypropylénu a ABS zabezpečili výlisky bez tvarových deformácií a iných defektov. Nábeh, priebeh vstrekovania, oddeľovanie vtokovej sústavy boli analogické v porovnaní so vstrekaním nekontaminovaného polypropylénu a ABS.

V tabuľke 3 sú uvedené maximálne a minimálne namerané hodnoty sledovaných vlastností pre jednotlivé experimentálne zmesi.

Tabuľka 3 : Rozsah nameraných hodnôt

	Rozsah nameraných hodnôt pre sledované vlastnosti											
	K0		K10		K20		K80		K90		K100	
	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min
Index toku (g/10min)	19,06	19,98	13,43	13,87	9,98	9,83	4,22	4,09	3,94	3,85	0,70	0,68
Teplota mäknutia (°C)	136	135	135	131	127	126	116	115	115	115	115	117
Tvrdosť Shore D	60	56,9	59,6	57	60,9	58,6	69,8	66,9	71,6	68,3	75,9	77,24
Húževnatosť (KJ/m ²)	4,9	4,23	4,9	3,6	4,9	3,6	5,9	4,9	12,7	9,8	16,9	15,3
Medza klzu (MPa)	22,10	20,80	27,30	25,60	27,90	25,70	27,80	25,60	45,80	36,70	61,30	55,50
Ťažnosť (%)	22,86	15,67	54,18	39,72	33,79	26,78	16,91	13,55	56,28	35,35	295,8	176,9
Práca potrebná na pretrhnutie (kN.mm)	2,35	1,55	1,95	1,56	1,35	0,94	0,87	0,57	1,95	1,56	26,87	16,21

Z grafu 1 je zrejmé, že množstvo kontaminátu ovplyvnilo index toku taveniny kontaminovaného polypropylénu aj ABS. Najvyššiu hodnotu indexu toku dosahoval polypropylén. Pridávaním ABS do PP sa index toku znižoval. Najnižšiu hodnotu indexu toku dosahoval ABS. Pridávaním PP do ABS sa zvyšoval index toku. Medzi zmesami K80 a K90 je sledovaný iba nepatrný nárast hodnoty indexu toku.



Graf 1: Závislosť indexu toku od kontaminácie

Pre zmes K10 bol sledovaný pokles 29,6 % indexu toku oproti nekontaminovanému PP. Pri zmesi K20 bol sledovaný pokles 48,9 % indexu toku oproti nekontaminovanému PP.

Už 10 % kontaminátu PP zvýšilo index toku taveniny danej zmesi 5,6 násobne. Dvojnásobné zvýšenie obsahu kontaminátu (K80) sa však na indexe toku prejavilo nevýrazne v porovnaní so zmesou K90.

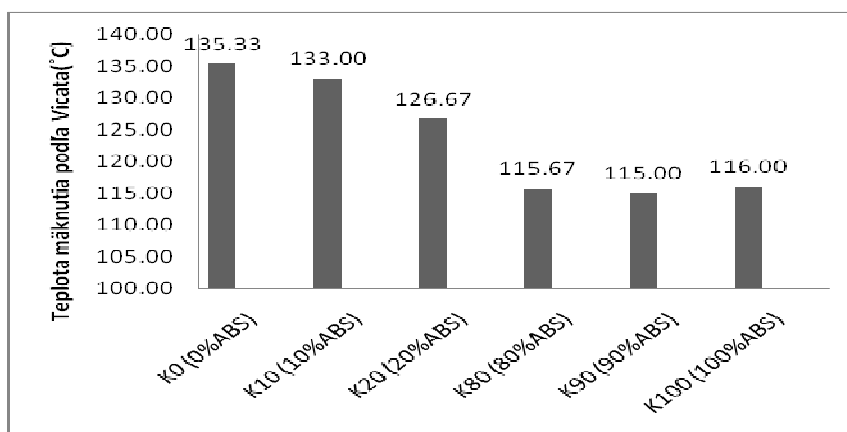
Zmes K80 mala v porovnaní s ABS 6 krát vyššiu hodnotu indexu toku taveniny. Úprava vstrekovacích teplôt (tabuľka 2) zodpovedala vplyvu kontaminátov na index toku taveniny. Znižovanie indexu toku polypropylénu kontaminátom ABS zapríčinilo rast vstrekovacej teploty a zvyšovanie indexu toku ABS kontaminátom polypropylénu zapríčinilo pokles vstrekovacej teploty.

Výrobcom udávaná hodnota indexu toku PP 22 g/10 min sa odlišovala od nami nameraných hodnôt iba nepatrne. Hodnota indexu toku udávaná výrobcom pre ABS je 2,2g/10 min. Je zrejmy veľký rozdiel voči nameranej hodnote 0,69 g/10 min.. Dôvodom sú odlišné podmienky merania, ktoré udáva výrobca.

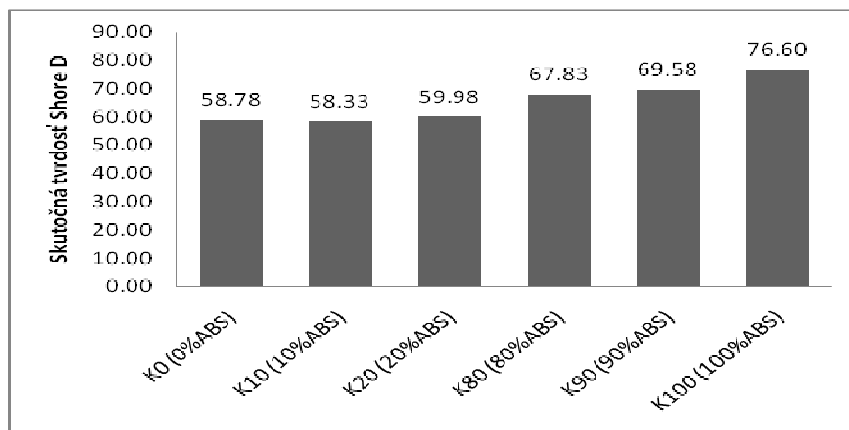
Z grafu 2 je zrejmé, že teplota mäknutia PP mierne klesala s rastúcou hodnotou kontaminátu ABS. Pokles teploty mäknutia pre zmes K10 voči PP predstavoval iba 1,5 %, čo je možné považovať za nepodstatné. Pokles teploty mäknutia pre zmes K20 voči PP bol 6,4 %.

Zmes K90 vykazovala iba 0,86% pokles teploty mäknutia voči ABS, čo je pri plastoch považované za bezpredmetné. Zmes K80 vykazovala iba nepatrný pokles teploty mäknutia voči ABS. Teploty mäknutia ABS sa vplyvom kontaminácie PP prakticky nemenili.

Výrobcom udávaná teplota mäknutia pre základný materiál PP je 121 °C, pričom nameraná bola 135,33 °C. Výrobcom udávaná teplota mäknutia pre ABS je 119 °C a nameraná hodnota bola 115 °C. Tieto rozdiely boli pravdepodobne spôsobené rozdielnou rýchlosťou ohrevu. Pri experimentoch boli vzorky ohrievané rýchlosťou 50 °C/hod., výrobca udáva hodnoty pre rýchlosť ohrevu 120 °C /hod.



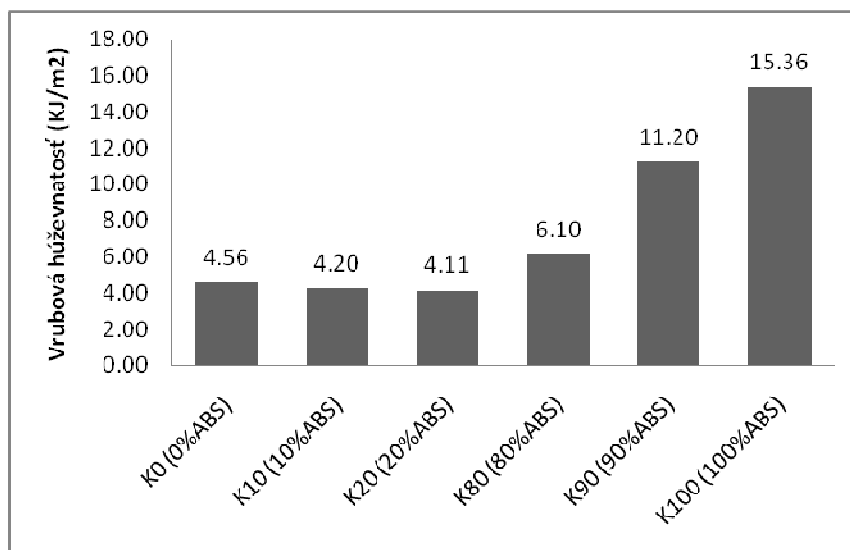
Graf 2: Závislosť priemerných teplôt mäknutia od kontaminácie



Graf 3: Závislosť priemernej hodnoty tvrdosti od kontaminácie

Závislosť tvrdosti od kontaminácie je zobrazená na grafe 3. Zvyšovaním obsahu ABS v PP sa menila priemerná hodnota tvrdosti nevýrazne. Zmes K10 vykazovala zanedbateľný 0,77% pokles tvrdosti voči PP. Zmes K20 vykazovala mierny avšak opäť zanedbateľný 2,04% nárast tvrdosti voči PP. Z týchto hodnôt vyplýva, že hodnoty tvrdosti pre zmesi K10 a K20 prakticky nebudú ovplyvnené zvyšovaním obsahu ABS.

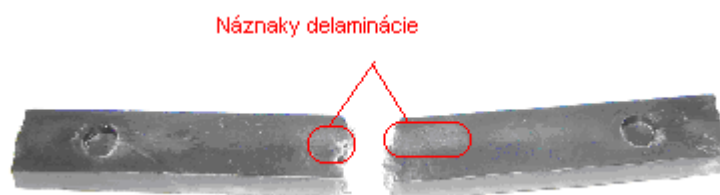
Zmes K90 vykazovala 9,16% pokles tvrdosti voči ABS. Pre zmes K80 bola tvrdosť o 11,45 % menšia ako pre ABS.



Graf 4: Závislosť vrubovej húževnatosti od kontaminácie

Z grafu 4 je zrejmé, že zvyšovaním obsahu ABS v PP sa menila priemerná hodnota vrubovej húževnatosti iba málo. Zmes K10 vykazovala mierny 7,9% pokles vrubovej húževnatosti voči PP. Ďalším pridávaním ABS do PP sa priemerná hodnota vrubovej húževnatosti mierne znížila o 1,97 %. Vzhľadom nato, že uvedený pokles je menší ako rozdiel viacerých priemerovaných hodnôt (pozri tabuľku 3), možno vplyv kontaminantu ABS v rozmedzí 10 % až 20 % zanedbať.

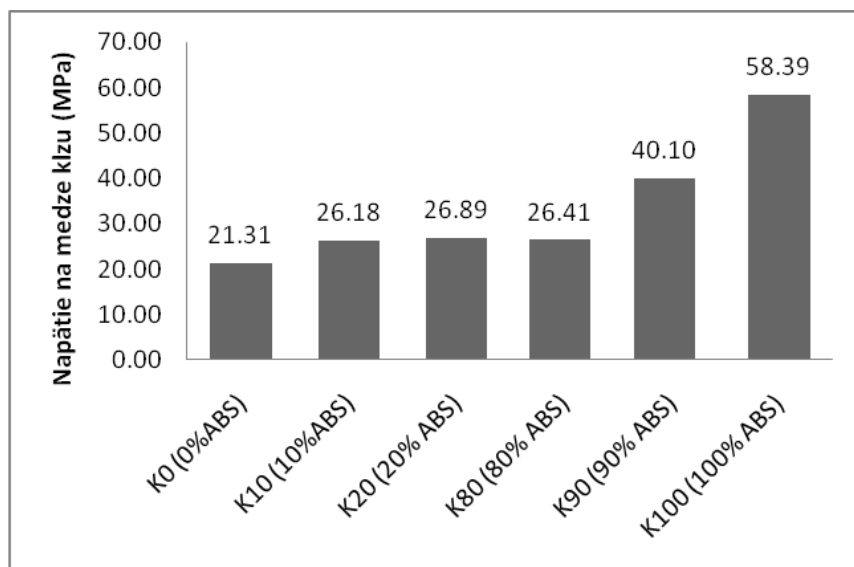
Zmes K90 vykazovala výrazný 27,08% pokles vrubovej húževnatosti voči ABS. Pre zmes K80 bola nameraná vrubová húževnatosť o 60,27 % menšia ako pre ABS. Z tohto vyplýva, že pridávaním PP do ABS sa vrubová húževnatosť znižuje výrazne. Lomové plochy vzoriek K80 a K90 vykazovali náznaky delaminácie. Na obrázku 1 sú znázornené oblasti delaminácie.



Obrázok 1: Náznaky delaminácie

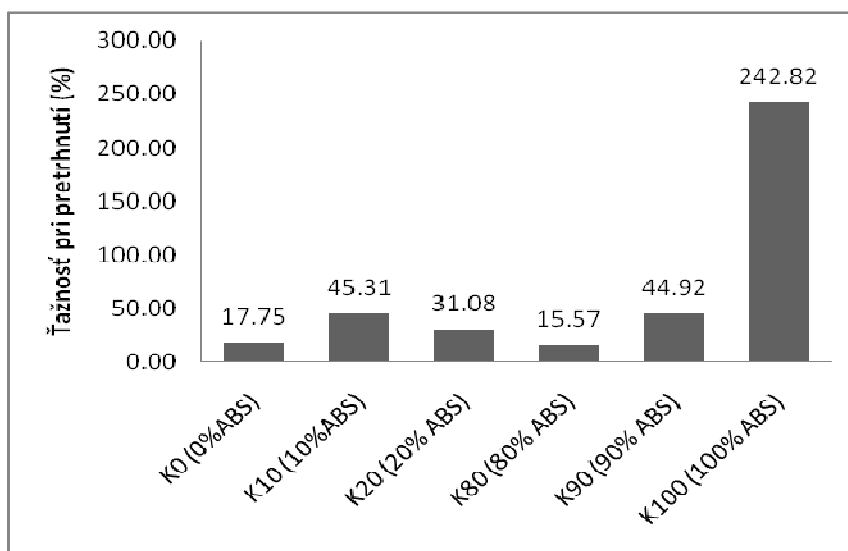
Meraním sme zistili, že medza klzu sa menila nerovnomerne zvyšovaním podielu kontaminátu. Z grafu 5 je zrejme, že zmes K10 vykazovala nárast napätia na medzi klzu o 22,85 % voči PP. Zvýšenie množstva kontaminátu ABS o 10 % medzu klzu neovplyvnilo. Zmes K20 vykazovala priemerný nárast napätia na medzi klzu o 3,43 % voči zmesi K10. Vzhľadom nato, že rozdiely v priemerovaných hodnotách boli viackrát vyššie, (pozri tabuľku 3), možno tento rozdiel zanedbať.

Zmes K90 vykazovala výrazný 31,32% pokles napätia na medzi klzu voči ABS. Zmes K80 v porovnaní so zmesou K90 vykazovala pokles o 23,57 %.



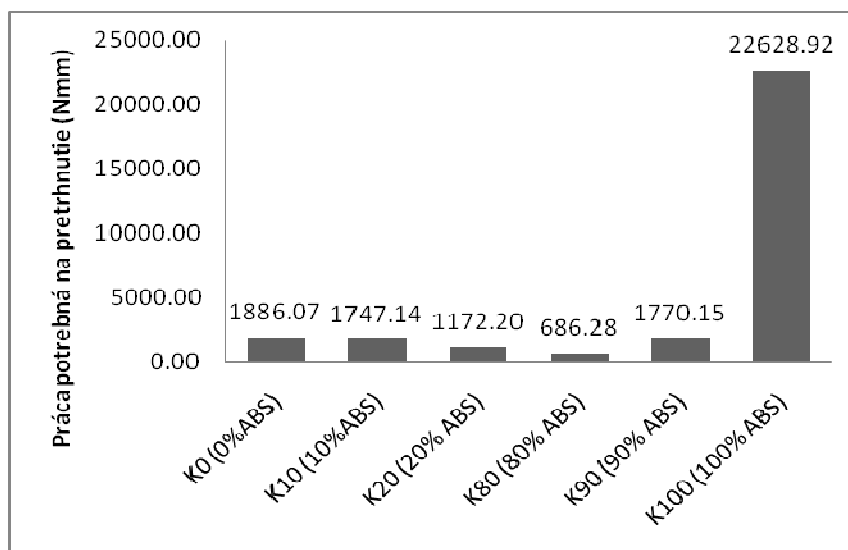
Graf 5: Závislosť napätia na medzi klzu od kontaminácie

Na grafe 6 sú znázornené priemerné hodnoty ťažnosti experimentálnych materiálov. Priemerované hodnoty ťažnosti všetkých materiálov vykazujú značné rozdiely (pozri tabuľka 3). Dôvodom je zrejme preklz vzoriek v upínacích čeľustiach. Priemerné hodnoty ťažnosti nemožno teda považovať za nehodnoverné. Podobné závery možno vyvodiť aj pre práce potrebné pre pretrhnutie. Boli stanovené z plôch pod ťahovou krivkou (graf 7, tabuľka 3). Práca potrebná pre pretrhnutie vzoriek je stanovená z plochy pod ťahovou krivkou a ťahová krivka zodpovedá ťažnosti. Nereprodukovanosť priemerných výsledkov práce potrebnej na pretrhnutie zabránila jej porovnávaniu s hodnotami vrubovej húževnatosti.



Graf 6: Závislosť ťažnosti pri pretrhnutí od kontaminácie

Zmena mechanických vlastností v závislosti od množstva kontaminátu ako aj náznaky delaminácie počas porušovania materiálu zabráňujú jeho použitiu na pôvodné účely. Kontaminovaný materiál je však možné spracovať jednoduchým spôsobom priamo vstrekaním na výrobu menej namáhaných dielcov ako napríklad krytov, misiek, teglíkov a pod.



Graf 7: Závislosť práce potrebnej na pretrhnutie od kontaminácie

Záver

Kontamináciou polypropylénu materiálom ABS sa znížil index toku polypropylénu takmer o jednu tretinu, čo spôsobilo nutnosť zvýšenia vstrekovacej teploty. Prídavok polypropylénu do ABS spôsobil výrazné zvýšenie indexu toku, reprezentujúceho reologické vlastnosti. V dôsledku toho bolo zatečenie do formy zabezpečené pri znížených teplotách vstrekovania.

Kontaminácia polypropylénu, a ani ABS výraznejšie neovplyvnila teplotu mäknutia a tvrdosť v porovnaní s nekontaminovanými materiálmi.

Zatiaľ čo bola vrubová húževnatosť v prípade kontaminácie polypropylénu materiálom ABS ovplyvnená nevýrazne, v prípade kontaminácie ABS polypropylénom došlo k výraznému poklesu vrubovej húževnatosti a to o viac ako polovicu.

Prídáním 10 % do ABS do polypropylénu sa výraznejšie zvýšila medza klzu, ďalší prídavok o 10 % ju však neovplyvnil. Prídávaním polypropylénu do ABS sa znižovala medza klzu rovnomerne.

Experimentálne sa potvrdilo, že kontaminované zmesi možno spracovať bez predchádzajúcich úprav vstrekaním z mierne upravenými teplotami spracovania a vstrekovania. Úpravy parametrov zodpovedajú vplyvu množstva kontaminátu na index toku taveniny.

Kontaminované zmesi nie je možné použiť na pôvodné účely ako nekontaminovaných materiálov, tak z dôvodu zmeny vlastností ako aj náznakov delaminácie. Kontamináty možno jednoduchým spôsobom spracovať vstrekaním pri výrobe takých dielcov ako misky, nádoby, téglíky, kryty a pod.

Pod'akovanie

Táto práca bolo podporená Vedeckou grantovou agentúrou (VEGA) Ministerstva školstva Slovenskej Republiky grantom č.1/0066/08.

Literatúra

1. Osswald T.A., Hernández-Oritz J.P. : *Polymer Processing – Modeling and Simulation*. Hanser Publishers, Munich 2006. 597s. ISBN-13: 978-3-446-40381-9
2. Platt D.K.: *Engineering and High Performance Plastic – Market Report*. Plastic Technology Limited, Shawbury, UK 2003. ISBN 1–85957–380–0
3. Maier D.K., Calauft T.: *POLYPROPYLENE: The Definitive User's Guide*. Plastic Design Library, Norwich, NY 1998. 430s. ISBN 1–884207–58–8
4. <http://prospector.ides.com/DataView.aspx?E=99676>, stiahnuté 15. augusta 2009
5. http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0031/0901b80380031fe2.pdf?filepath=automotive/pdfs/noreg/301-02969.pdf&fromPage=GetDoc, stiahnuté 15. augusta 2009

The influence of contamination by ABS on the properties change of polypropylene

Michal Knap^a, Ernest Gondár^a, Ján Žitňanský^b

^a Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Mechanical Engineering, Institute of technologies and materials, Námestie Slobody 17, 812 31 Bratislava 1

e-mail: michal.knap@stuba.sk, ernest.gondar@stuba.sk

^b Slovak University of Agriculture in Nitra, Faculty of Engineering, Department of quality and Engineering Technologies, Trieda Andreja Hlinku 2, 949 76 Nitra

e-mail: jan.zitnansky@uniag.sk

Summary

The purpose of work was to determine the possibility of reusing contaminated plastics and to compare their properties with virgin plastic materials. The blends of polypropylene (Supol HT310E) and acrylonitrile butadiene styrene (Magnum 3416 SC) were created by mixing them together. The contaminate materials were processed by injection molding. Slightly modified injection molding parameters showed to be sufficient for production of test specimens. Basic properties of plastics were observed such as melt flow rate, softening point, hardness, impact strength; yield stress, elongation at break, energy-absorbing capacity. It was found out that the contamination did not radically influence softening point and hardness. Moreover, contamination of polypropylene by ABS did not influence impact strength. Furthermore, all other tested properties were influenced by contamination more than 20%.

Keywords: polypropylene, contamination, ABS

Sledování vlivu technologických podmínek na účinnost rozkladu odpadní ovčí vlny

Ondřej Krejčí^a, Pavel Mokrejš^a

^aUniverzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů, Nám. T. G. Masaryka 275, 76272, Zlín, e-mail: o.krejci@centrum.cz

Souhrn

Textilní a masozpracující průmysl produkuje značná množství odpadní ovčí vlny, která obsahuje cca 90 % keratinu. Keratinové odpady lze zpracovat na keratinové hydrolyzáty, které lze využít např. v zemědělství, kosmetickém průmyslu a jiných odvětvích. Tento příspěvek se zabývá zpracováním odpadní ovčí vlny dvoustupňovou alkalicko-enzymovou hydrolyzou, při níž byl sledován vliv vybraných technologických parametrů na účinnost hydrolyzy (vyjádřenou množstvím rozložené vlny). Byla použita metodika dvouúrovňových statistických faktorových pokusů se třemi sledovanými technologickými parametry: koncentrace alkalického prostředí (KOH) při hydrolyze, přídavek proteolytického enzymu ve 2. stupni hydrolyzy a teplota 2. stupně hydrolyzy. Fischerovým testem bylo zjištěno, že koncentrace KOH je statisticky nejvýznamnějším faktorem při hydrolyze. V 1. stupni se vlna hydrolyzovala 48 h v 0,6 % vodném roztoku KOH (poměr 1:15) při 90 °C. Nejvyšší účinnosti hydrolyzy (73 %) bylo dosaženo za těchto podmínek 2. stupně: 5% přídavek enzymu (vztaženo na navážku vlny), teplota 60 °C. Připravený keratinový hydrolyzát obsahuje vysoké množství dusíku (12,5 %) a akceptovatelné množství popelovin (15 %). Keratinový hydrolyzát má filmotvorné vlastnosti, proto předmětem navazujícího výzkumu bude posouzení možností jeho využití v obalové technice.

Klíčová slova: pevný odpad, ovčí vlna, hydrolyza, keratinový hydrolyzát, proteolytický enzym.

Úvod

Keratiny jsou fibrilární proteiny vyskytující se ve vlně, chlupcích, peří, nehtech, rozích, kopytech a dalších částech živočichů. Jejich charakteristickými vlastnostmi jsou nerozpustnost a pevnost způsobené sírnými můstky mezi cysteinovými aminokyselinovými zbytky. Ve světě se ročně vyprodukuje přibližně 1,2 mil. tun surové vlny určené převážně pro textilní průmysl¹. Velká část vlny je ale odstraněna během čištění a úpravy vlny nebo vyřazena pro své nevyhovující vlastnosti. Další keratinové odpady vznikají např. při chovu nebo na jatkách. Celkem je ve světě vyprodukováno více než 5 mil. tun keratinových odpadů za rok². Převážná část tohoto odpadu by mohla být dále zpracována na keratinové hydrolyzáty, které lze použít v zemědělství jako hnojivo nebo jako přídavek do krmiva pro dobytek. Dále je možné využití v kosmetickém průmyslu jako přídavek do vlasové kosmetiky a krémů. V průmyslu je možné keratinové hydrolyzáty použít jako sorbenty nebo plniva. Z upravených keratinových hydrolyzátů mohou být také vyráběny obalové materiály použitelné v zemědělství a průmyslu.

Keratin lze na hydrolyzáty zpracovat alkalickým, kyselým, redukčním či enzymovým způsobem. Jedním z prvních postupů hydrolyzy keratinu je alkalický způsob rozkladu, který použili Abouheif a kol.³ Vlnu a peří hydrolyzovali v 3% roztoku NaOH za varu. Jiný způsob rozkladu pomocí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ popsali Coward-Kelly a kol.⁴, kteří použili nízké koncentrace hydroxidu (0,4 g/1 g materiálu), ale zvýšili teplotu až na 150 °C. Další možnou metodou hydrolyzy keratinu je kyselý způsob. Hydrolyzu pomocí kyseliny sírové použili Kurbanoglu a kol.⁵, kteří keratin hydrolyzovali v H_2SO_4 o koncentraci 3 mol/dm³ při 70 °C po dobu

24 hodin a poté zvýšili teplotu na 130 °C a zahřívali další 4 hodiny. Redukční způsob rozkladu keratinu 2-merkaptethanolem v prostředí močoviny popsal ve své práci Schrooyen ⁶.

V poslední době se stále častěji používá rozkladu keratinu pomocí enzymů produkovaných keratinolytickými bakteriemi. Tento způsob využili např. Lin a kol. ⁷, pro rozklad keratinu použili bakterie *Bacillus licheniformis*. Možnosti rozkladu keratinu pomocí bakterií popsali také Syed a kol. ⁸, kteří použili bakterie *Streptomyces gulbargensis*. Všechny tyto metody je možné použít při dalším zpracování keratinových odpadů, avšak mají několik nevýhod.

Při hydrolýze chemickými způsoby se využívá vysokých koncentrací činidel a drastických podmínek rozkladu (teplota, tlak) nebo se pracuje s drahými chemikáliemi. U rozkladu pomocí bakterií jsou použity mírné podmínky, ale práce s bakteriemi vyžaduje speciální vybavení a zacházení. Pro lepší zužitkování keratinových odpadů je potřeba vyvinout metodu rozkladu, která by byla účinná a zároveň energeticky nenáročná.

Tento příspěvek se zabývá rozkladem odpadní ovčí vlny pomocí kombinované dvoustupňové alkalicko-enzymové hydrolýzy, při níž je v prvním stupni vlna zpracována ve vodném roztoku KOH a ve druhém stupni je hydrolyzována komerčním proteolytickým enzymem na keratinový hydrolyzát. Byl sledován vliv vybraných technologických podmínek hydrolýzy na účinnost rozkladu pomocí statistických faktorových pokusů.

Experimentální část

Vstupní materiál

Z jatek byla dodána odpadní ovčí vlna. Složení surové ovčí vlny (hodnoty vztaženy na sušinu): sušina = 91,56 %; popel = 2,33 %; tuk = 8,18 %; dusík = 12,17 %; síra = 2,51 %. Analytická stanovení sušiny, popela a tuku byla provedena podle standardních metod ⁹ a stanovení obsahu dusíku a síry bylo provedeno podle metodik AOAC ¹⁰.

Použité chemikálie

Všechny chemikálie použité pro analytické stanovení a hydrolýzu vlny byly dodány firmou Lukeš (ČR).

Enzym Savinase 6.0T, Type W (Novozymes, Dánsko) je proteináza používaná k rozkladu látek bílkovinného charakteru. Tento enzym je produkován submerzní fermentací geneticky modifikovaného mikroorganismu *Bacillus*. Savinase je serinový typ proteinázy s výbornou účinností při vyšší hodnotě pH.

Použité přístroje

Při práci byly použity následující přístroje: váhy Kern 770 (Německo); inkubátory WTB Binder (Německo); horkovzdušná sušárna Memmert (Německo); vodní lázně GFL, IKA, Schott (vše Německo); míchadla IKA, Hecht, Schott (vše Německo); pH metr WTW (Německo); nožový mlýn Fritsch (Německo); vakuová odparka Heidolph (Německo); TA Instruments Differential Scanning Calorimeter DSC 2010 (USA); TA Instruments TGA Q 500 (USA).

Úprava surové vlny

Před provedením vlastní hydrolýzy bylo nutné surovou vlnu vyprat, odtučnit, vysušit a desintegrovat na malé části. Surová vlna byla nejprve vyprána ve vlažné vodě a byla zbavena nečistot. Poté byla vyprána ve vodě s mycím prostředkem a nakonec propírána vodou až do odstranění veškerého mycího prostředku. Surová vlna byla odtučněna enzymem Lipex 100T (Novozymes, Dánsko) podle námi navrženého a vyzkoušeného postupu: poměr vlna:voda = 1:50, teplota při odtučňování 40±2 °C, doba odtučnění 24 h, 1% přídavek enzymu (vztaženo na hmotnost suché vlny), před přidáním enzymu byla hodnota pH upravena na 8 pomocí NaOH o koncentraci 5 mol/dm³. V průběhu odtučňování byla směs několikrát promíchána. Po odtučnění byla vlna promyta vodou a vysušena v horkovzdušné sušárně při 103±2 °C. Nakonec byla vysušená vlna mleta v nožovém mlýně s velikostí ok

síta 1 mm. Takto upravená vlna byla uchovávána v exsikátoru při pokojové teplotě. Na následující experimenty bylo vždy navažováno 10 g upravené a pomleté vlny.

Plánování a vyhodnocení experimentů

Experimenty rozkladu vlny byly provedeny faktorovými pokusy 2^3 se dvěma opakováními ve středovém experimentu. Výsledky byly vyhodnoceny v programu Statgraphics 6.0¹¹. Sledované faktory:

Faktor A: koncentrace KOH, dolní limit = 0,2%, horní limit = 0,6%

Faktor B: přidavek enzymu, dolní limit = 1 %, horní limit = 5 %

Faktor C: teplota 2. stupně hydrolýzy, dolní limit = 40 °C, horní limit = 60 °C

Dvoustupňová hydrolýza ovčí vlny

V prvním stupni hydrolýzy bylo 10 g předupravené vlny smícháno se 150 ml vodného roztoku KOH (faktor A, viz Tabulka 1). Poté byla směs za stálého míchání 12 hodin zahřívána při teplotě 90 °C na vodní lázni a ihned po uplynutí této doby byla směs přemístěna do inkubátoru vyhřátého na 90 °C a zahřívána bez míchání dalších 36 hodin. Po uplynutí stanovené doby byla hodnota pH směsi upravena na 9 pomocí roztoku NaOH o koncentraci 1 mol/dm³.

Ve druhém stupni po úpravě teploty na hodnoty dle faktoru C (tabulka 1) bylo ke směsi přidáno sledované množství enzymu (faktor B, viz tabulka 1) a směs byla za stálého míchání zahřívána 12 hodin na vodní lázni při sledované teplotě. Poté byla směs přemístěna do inkubátoru se stejnou teplotou a zahřívána dalších 12 hodin bez míchání. Po uplynutí stanovené doby byla směs přefiltrována přes 16 vrstev PAD tkaniny s průměrem pórů 150 µm. Tuhá fáze byla následně 24 hodin sušena při 103±2 °C v inkubátoru. Po vysušení a vychlazení v exsikátoru byl nerozložený zbytek zvážěn a gravimetricky bylo zjištěno množství rozloženého keratinu. Kapalný keratinový hydrolyzát byl nejprve přiveden k varu (inaktivace enzymu) a poté zahuštěn na vakuové odparce. Pak byl v silikonové formě vysušen při 60±2 °C a rozetřen na prášek.

Analýza keratinového hydrolyzátu

Stanovení sušiny, popela a aminoskupin bylo provedeno podle standardních metod⁹. Stanovení obsahu dusíku a síry bylo provedeno podle metodik AOAC¹⁰.

Termické analýzy keratinových hydrolyzátů (DSC a TGA) byly provedeny v teplotním intervalu 25 – 400 °C při $dT/dt = 15$ °C/min v inertní dusíkové atmosféře za průtoku 150 ml/min.

Výsledky a diskuse

Množství vlny rozložené při zvolených podmínkách jsou uvedena v tabulce 1.

Tabulka 1: Rozklad ovčí vlny 2-stupňovou alkalicko-enzymovou hydrolýzou

Běh	Faktor A: koncentrace KOH, %	Faktor B: přidavek enzymu*, %	Faktor C: teplota 2. stupně, °C	Množství rozložené vlny, %
1	0,2	1	40	26,7
2	0,2	1	60	30,7
3	0,2	5	40	29,3
4	0,2	5	60	36,7
5	0,4	3	50	50,8
6	0,4	3	50	53,4
8	0,6	1	40	63,2
8	0,6	1	60	71,8
9	0,6	5	40	71,9
10	0,6	5	60	73,9

* vztaženo na navážku suché vlny

V tabulce 2 jsou uvedeny hodnoty Fischerova testu, které vyjadřují statistickou významnost vlivu faktorů na účinnost rozkladu pro zvolené parametry a jejich interakce. Jediným faktorem se statistickou významností byla koncentrace KOH, tento parametr měl největší vliv na množství rozložené vlny.

Tabulka 2: Analýza rozptylu a Fischerova testu statistické významnosti vlivu faktorů na množství rozložené vlny

Sledované faktory	Součet čtverců	F-test
A: Koncentrace KOH	3096,06	477,56**
B: Přídavek enzymu	46,80	7,22
C: Teplota	59,79	9,22
Interakce AB	0,63	0,10
Interakce AC	0,09	0,01
Interakce BC	1,38	0,21
Celková chyba	19,45	---
Celková chyba (kor.)	3224,19	---

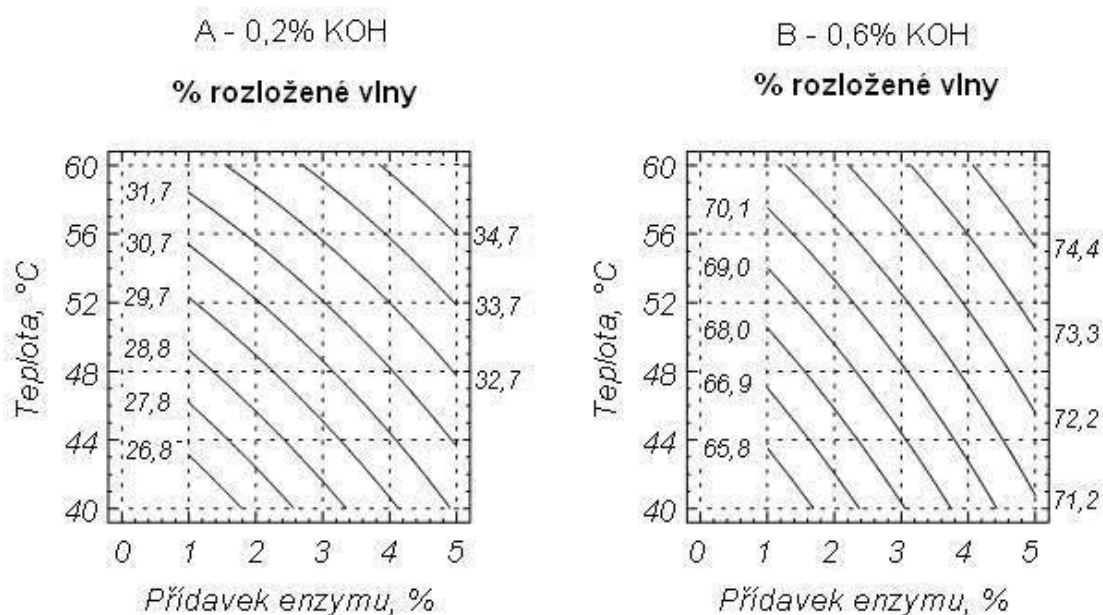
$$F_{krit(1;3)}^{95\%} = 10,13$$

** statisticky významný faktor

Množství rozložené vlny je popsáno následující rovnicí a jejím korelačním koeficientem (R^2):

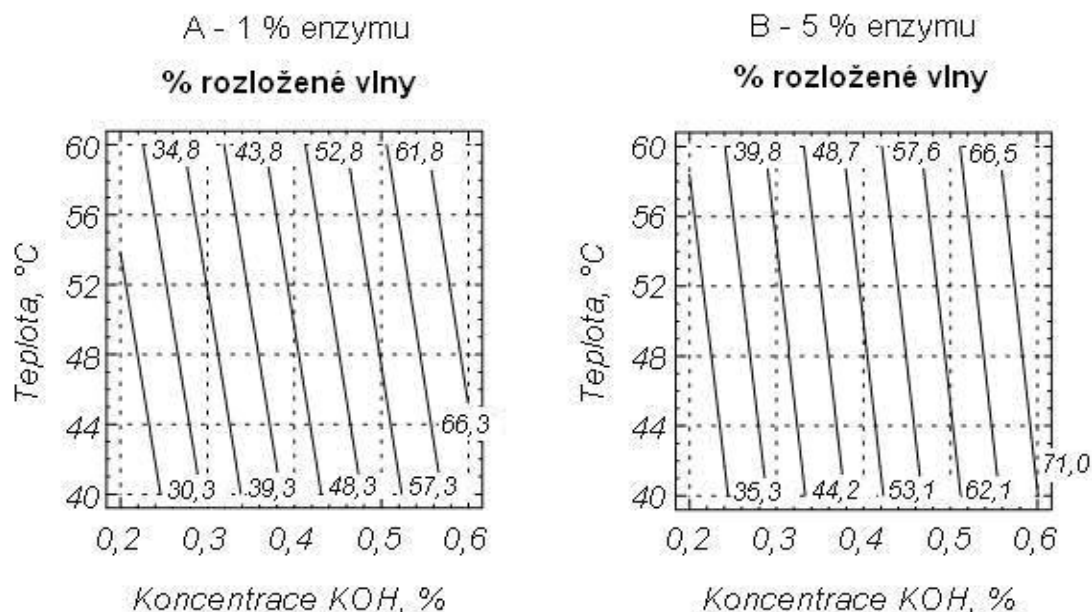
$$Y = -9,12 + 98,85A + 1,97B + 0,36C + 0,70AB - 0,05AC - 0,02BC ; R^2 = 0,998 \quad (1)$$

Na obrázcích 1 – 3 jsou znázorněny vrstevnicové diagramy rozkladu odpadní ovčí vlny dvoustupňovou alkalicko-enzymovou hydrolýzou při různých podmínkách. Obrázek 1 znázorňuje vliv přídavku enzymu a teploty 2. stupně hydrolýzy na množství rozložené vlny při použití 0,2% KOH (A) a 0,6% KOH (B). Ze sklonu křivek lze vypočítat, že vliv přídavku enzymu a teploty je skoro stejný. Při minimech sledovaných parametrů (1 % enzymu, 40 °C) bylo v 0,2% KOH rozloženo pouze 26,8 % vlny, ale v 0,6% KOH to bylo již 65,8 %. Stejně je tomu i při maximech sledovaných parametrů (5 % enzymu, 60 °C), kdy bylo v 0,6% KOH rozloženo o téměř 40 % více keratinu než při použití 0,2% KOH.



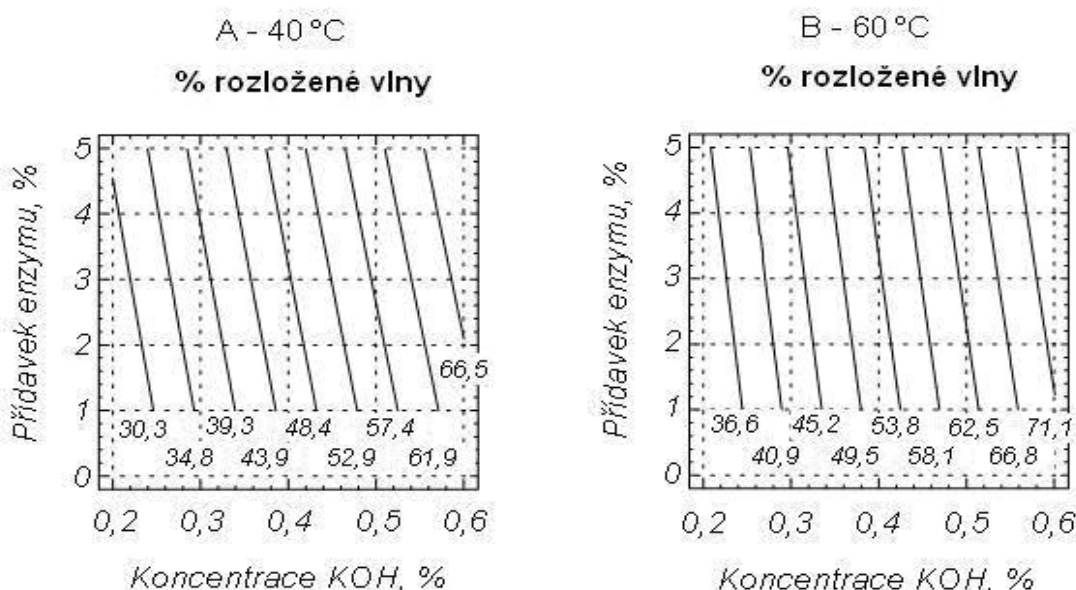
Obrázek 1: Vliv přídavku enzymu a teploty 2. stupně hydrolýzy na množství rozložené vlny

Na obrázku 2 je znázorněn vliv koncentrace KOH a teploty 2. stupně hydrolyzy na množství rozložené vlny při dvou přídavicích enzymu (1 % enzymu – A, 5 % enzymu – B). Podle strmosti křivek je patrné, že koncentrace KOH má mnohem výraznější vliv na množství rozložené vlny než teplota. Dále je možné z diagramů vyčíst poměrně malý vliv množství přidaného enzymu. Při stejných podmínkách rozkladu bylo při přídatku 5 % enzymu rozloženo vždy asi o 5 % více vlny než při přídatku 1 % enzymu.



Obrázek 2: Vliv koncentrace KOH a teploty 2. stupně hydrolyzy na množství rozložené vlny

Vliv koncentrace KOH a přídatku enzymu na množství rozložené vlny při teplotách 40 °C (A) a 60 °C (B) je uveden na obrázku 3. Ze sklonu křivek můžeme opět vyvodit, že koncentrace KOH má mnohem větší vliv na množství rozložené vlny než přírůstek enzymu. Při minimech sledovaných parametrů bylo při 40 °C rozloženo 30,3 % vlny (A) a při 60 °C 36,6 % vlny (B). Při maximech sledovaných parametrů byl rozdíl mezi množstvím rozložené vlny při 40 °C a při 60 °C jen 4,6 %.



Obrázek 3: Vliv koncentrace KOH a přídatku enzymu na množství rozložené vlny

Keratinový hydrolyzát (KH)

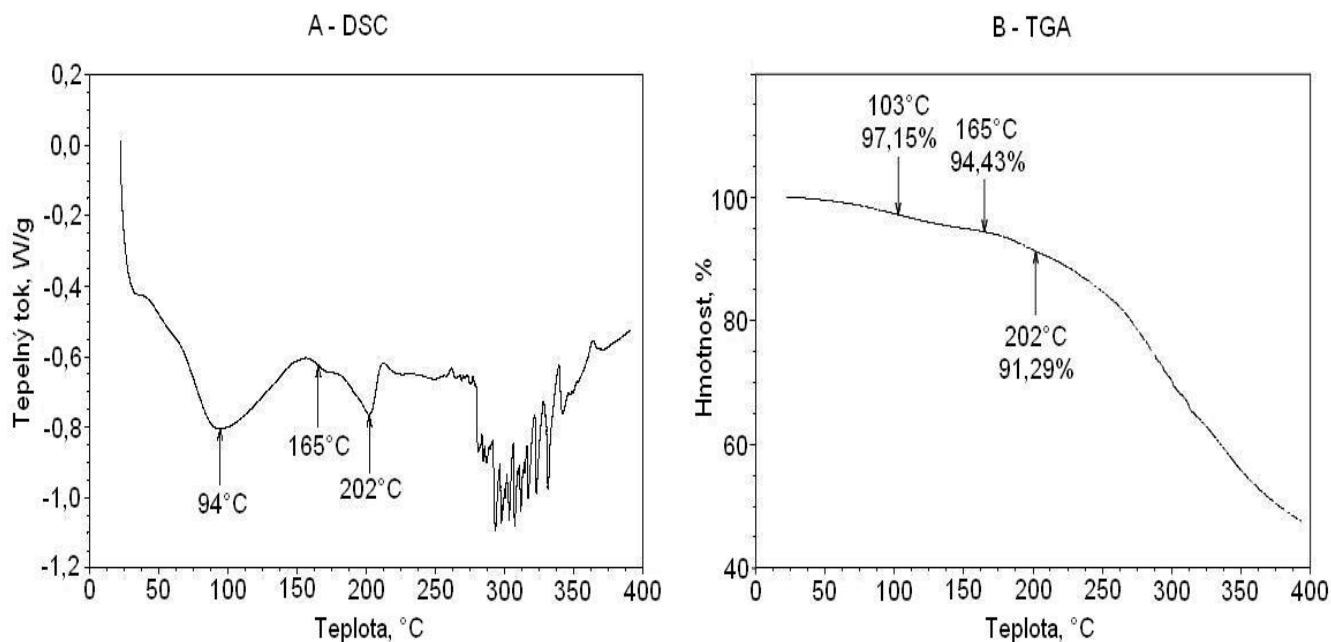
Složení keratinových hydrolyzátů připravených podle běhu 1 a běhu 10 je uvedeno v tabulce 3.

Tabulka 3: Složení keratinových hydrolyzátů

Složení	Keratinový hydrolyzát	
	Běh 1	Běh 10
Sušina, %	93,56	94,32
Popel ^{***} , %	13,82	14,93
Aminoskupiny ^{***} , mmol/g	0,35	0,54
Dusík ^{***} , %	9,99	12,53
Síra ^{***} , %	1,87	2,88

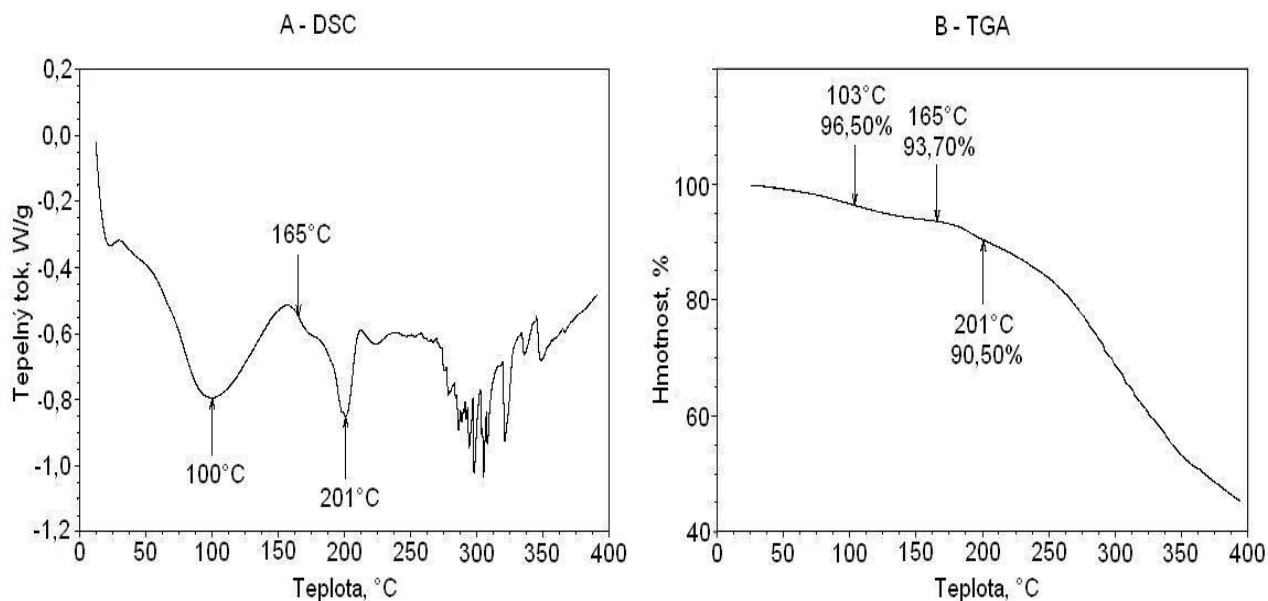
^{***} vztaženo na sušinu

U keratinových hydrolyzátů připravených podle běhu 1 a běhu 10 byly provedeny termické analýzy (DSC a TGA). Na obrázku 4 je DSC a TG křivka KH připraveného podle běhu 1. Na DSC křivce (A) jsou patrné dva endotermní píky. První pík má minimum při 94 °C a vyjadřuje odpařování sorbované vody ze vzorku. Za prvním píkem následuje krátký esovitý přechod značící teplotu skelného přechodu (T_g). Druhý endotermní pík má minimum při 202 °C a souvisí s táním vzorku (T_m). Na TG křivce je odstranění veškeré sorbované vody reprezentováno 2,85% poklesem hmotnosti při 103 °C. Při T_g byl 5,57% pokles hmotnosti a při T_m hmotnost poklesla o 8,71 %.



Obrázek 4: DSC a TG křivky keratinového hydrolyzátu připraveného podle běhu 1

Na obrázku 5 jsou znázorněny DSC a TG křivky KH připraveného podle běhu 10. Na DSC křivce (A) jsou patrné dva endotermní píky a mezi nimi krátký esovitý přechod. První pík s minimem při 100 °C souvisí s odstraněním sorbované vody. Na TG křivce (B) je množství vody vyjádřeno poklesem hmotnosti o 3,5 % při 103 °C. Teplota skelného přechodu je na DSC křivce zobrazena při 165 °C a při této teplotě byl na TG křivce naměřen pokles hmotnosti o 6,3 %. Druhý endotermní pík na DSC křivce souvisí s táním vzorku a má minimum při teplotě 201 °C. Na TG křivce byl při 201 °C zaznamenán 9,5% pokles hmotnosti.



Obrázek 5: DSC a TG křivky keratinového hydrolyzátu připraveného podle běhu 10

Závěry

Cílem práce bylo zhodnotit vliv vybraných technologických podmínek na množství rozložené odpadní ovčí vlny. Rozklad byl proveden kombinovanou dvoustupňovou alkalicko-enzymovou hydrolýzou a výsledky byly statisticky vyhodnoceny. Nejvýznamnějším faktorem ovlivňujícím účinnost rozkladu byla koncentrace KOH, zbylé faktory (přídavek enzymu a teplota 2. stupně hydrolýzy) ovlivňovaly účinnost rozkladu méně. Při maximech sledovaných faktorů (tj. 0,6% KOH, 5 % enzymu a 60 °C) bylo rozloženo 73,9 % odpadní vlny. Popsaná metoda hydrolýzy odpadní ovčí vlny má vysokou účinnost a mohla by najít své uplatnění při zpracování odpadního keratinu na keratinové hydrolyzáty použitelné v zemědělství nebo průmyslu.

Poděkování

Autoři děkují MŠMT ČR za finanční podporu výzkumu formou grantu MSM 7088352102.

Literatura

- 1 <http://www.cirfs.org/images/world.pdf>, staženo 17.12.2009.
- 2 Zoccola M., Aluigi A., Tonin C.: J. Mol. Struct. 938, 35 (2009).
- 3 Abouheif M. A., Basmaeil S., Metwally H., Masoud S.: Anim. Feed Sci. Technol. 13, 215 (1985).
- 4 Coward-Kelly G., Chang C., Agbogbo F. K., Holtzaple M. T.: Bioresour. Technol. 97, 1337 (2006).
- 5 Kurbanoglu E. B., Algur O. F.: Food Control 17, 238 (2006).
- 6 Schrooyen P.: Thesis. University of Twente, Enschede, The Netherlands, 1999.
- 7 Lin X., Shih J. C. H., Swaisgood H. E.: Appl. Environ. Microbiol. 62, 4273 (1996).
- 8 Syed D. G., Lee J. C., Li W. J., Kim C. J., Agasar D.: Bioresour. Technol. 100, 1868 (2009).
- 9 Davídek J.: Laboratorní příručka analýzy potravin. SNTL, Praha 1981.
- 10 Association of Analytical Communities: Official methods of analysis of AOAC International. AOAC International, 1998.
- 11 Munigistic Inc.: Statistical Graphic System Statgraphics 6.0, USA 1992.

Influence of technological conditions on effectiveness of waste sheep wool decomposition

Ondřej Krejčí^a, Pavel Mokrejš^a

^aTomas Bata University in Zlín, Faculty of Technology, Department of Polymer Engineering, Nám. T. G. Masaryka 275, 76272, Zlín, e-mail: o.krejci@centrum.cz

Summary

Textile and meat industry produce high amount of waste sheep wool, which contains approx 90 % of keratin. This waste can be processed into keratin hydrolysate, which can be used in agriculture, cosmetic industry and other branches. This article deals with processing of waste sheep wool by two-stage alkali-enzymatic hydrolysis; the influence of selected technological conditions on hydrolyses effectiveness (expressed by amount of decomposed wool) was studied. Two-leveled statistical factorial-test method with three monitored technological conditions was used: concentration of alkali (KOH) during hydrolysis, amount of enzyme in hydrolysis 2nd stage and temperature in hydrolysis 2nd stage. According to Fischer test concentration of KOH was found to be the most important factor in the study of hydrolysis. In the 1st step, wool was hydrolysed for 48 hours in 0.6% water solution of KOH (ratio 1:15) at 90 °C. The highest effectiveness of hydrolysis (73 %) was achieved at following conditions of 2nd stage hydrolysis: 5% amount of enzyme (based on weighted quantity of wool), temperature 60 °C. Keratin hydrolysate prepared contains high amount of nitrogen (12.5 %) and acceptable amount of ash (15 %). Keratin hydrolysate has film-forming properties hence its utilisation in packaging will be the aim of subsequent study.

Keywords: solid waste, sheep wool, hydrolysis, keratin hydrolysate, proteolytic enzyme.

Hodnotenie katalytických vlastností červeného kalu pri ozonizácii farbív

Zuzana Soldánová, Ľubomír Čaplovič, Maroš Soldán^a

^a Materiálovotechnologická fakulta STU, Paulínska 16, 917 24 Trnava, SR
e-mail: zuzana.soldanova@stuba.sk

Súhrn

Mnoho priemyselných výrob vyžíva farby a farbivá pri výrobe svojich výrobkov. Prítomnosť týchto látok v odpadových vodách aj v nízkej koncentrácii výrazne zhoršuje ich senzorické vlastnosti. Viaceré z nich vykazujú toxické vlastnosti, takže ich odstraňovanie z priemyselných odpadových vôd môže byť vážnym environmentálnym problémom. Cieľom príspevku je overenie katalytických vlastností odpadu z výroby hliníka – červeného kalu pri úprave senzorických vlastností vody na modelovej vzorke metylénovej modrej. Odpad je v súčasnosti deponovaný na skládke a predstavuje ekologický aj estetický problém. Zatiaľ nie je známy žiadny výhodný spôsob pre jeho využitie a teda aj likvidáciu.

Kľúčové slová: červený kal, katalýza, metylénová modrá.

Úvod

Mnoho priemyselných výrob vyžíva farby a farbivá pri výrobe svojich výrobkov. Prítomnosť týchto látok v odpadových vodách aj v nízkej koncentrácii výrazne zhoršuje ich senzorické vlastnosti. Viaceré z nich vykazujú toxické vlastnosti, takže ich odstraňovanie z priemyselných odpadových vôd môže byť vážnym environmentálnym problémom. Odhliadnuc od estetického aspektu, mnohé z týchto farbív môžu pri anaeróbných reakciách vo vodnej fáze vytvárať karcinogénne amíny¹. Jedným z najčastejšie používaných farbív je metylénová modrá.

V mnohých krajinách sa ozón používa na dezinfekciu pitnej vody a na oxidáciu niektorých polutantov priemyselných odpadových vôd. Ozón je selektívny oxidant a záleží od druhu znečistenia a od chemickej podstaty látok či môžeme na oxidačnú degradáciu výhodne použiť ozón. Ozón reaguje s organickými znečisteninami vo vode dvomi cestami: priamou cykloadičnou reakciou (ide najmä o nenasýtené systémy ako sú alkény a azofarbivá), ktorá v konečnom dôsledku vedie k oxidácii alkénu na odpovedajúce karbonylové zlúčeniny, alebo reaguje nepriamymi reakciami, pomocou reaktívnych kyslíkových radikálov (ROS), ktoré v závislosti od pH prostredia v priebehu ozonizácie vznikajú (napríklad hydroxylový radikál HO[•]). Produkcia hydroxylových radikálov týmto oxidačným systémom je dôležitým krokom pre degradáciu organického znečistenia vody.^{2, 3}

Katalytická ozonizácia organických zlúčenín na povrchu katalyzátora môže prebiehať štyrmi spôsobmi^{4, 5}:

- medzi dvoma adsorbovanými časticami,
- medzi radikálom v roztoku a adsorbovaným substrátom,
- medzi radikálom viazaným na povrchu častice a substrátom v roztoku,
- medzi časticami v roztoku.

O spôsobe reakcie rozhoduje chemická povaha reagujúcich častíc, resp. ich schopnosť adsorpcie na povrchu katalyzátora. Častice katalyzátorov, ktoré sa nachádzajú v červenom kale, majú schopnosť adsorbovať organické polutanty, a preto sa organické látky, označované ako terčové, vyskytujú na adsorpčných centrách katalyzátora, kde samotná degradácia prebieha.

Vznik červeného kalu je spojený s výrobou oxidu hlinitého Bayerovým spôsobom z bauxitu dovážaného zväčša z Maďarska, pričom v podmienkach ZSNP Žiar nad Hronom vznikalo od začiatku výroby v roku 1957 ročne asi 70 000 t červeného kalu chemického zloženia 15 % Al_2O_3 , 13 % SiO_2 , 45 % Fe_2O_3 , 6 % TiO_2 , 2 % CaO , 7,5 % Na_2O , zvyšok strata žíhaním. Tento kal je v prachovej forme, čím je jeho negatívne pôsobenie na životné prostredie ešte výraznejšie. Zloženie červeného kalu sa líši podľa druhu a kvality použitého bauxitu (tabuľka 1)⁶.

V roku 1995 dokončila firma za účasti zahraničných partnerov modernizáciu výroby hliníka a samostatná akciová spoločnosť Slovalco od toho roku vyrába hliník novou, životné prostredie len minimálne zaťažujúcou technológiou. Pre svoju potrebu totiž už dováža hotový oxid hlinitý. Zostal však problém, a to odkalisko – kalové pole, ktorý si vyžaduje likvidáciu prítomných škodlivých alkalických vôd a nadväznú rekultiváciu odkaliska.

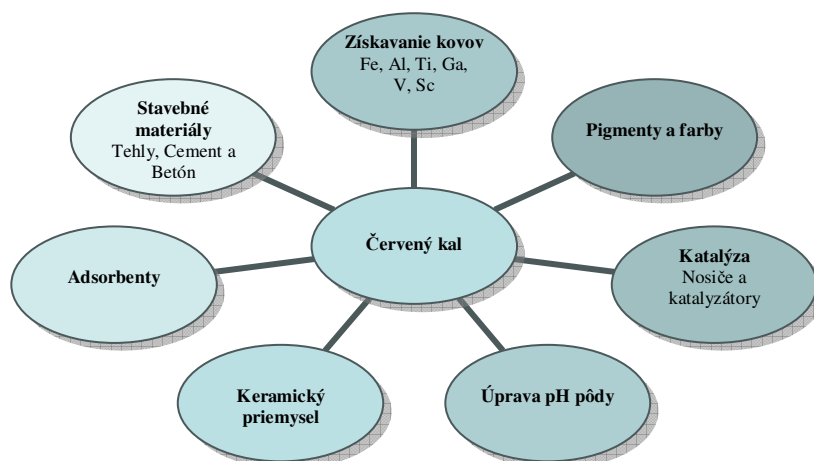
Odkalisko červeného kalu má v súčasnosti rozlohu vyše 40 hektárov. Dosahuje výšku 42 – 45 metrov nad okolitým terénom a množstvo uloženého kalu predstavuje 8 – 8,5 mil. ton. Objem voľných a viazaných alkalických vôd je približne milión kubických metrov.

Tabuľka 1: Zloženie červeného kalu z výroby Al_2O_3 z bauxitovej rudy v hmot. %

Oblasť/Zloženie	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Turecko	2,50	14,10	38,30	–	4,10	–	–	–
India	9,64	17,28	38,80	18,80	–	–	–	6,86
Austrália	17,06	25,45	34,05	4,90	3,69	1,86	0,20	2,74
Španielsko	6,10	20,10	31,80	22,60	4,78	0,20	0,03	4,70
Taliansko	9,58	17,19	30,45	8,61	7,77	0,86	0,30	12,06
Čína	19,14	6,93	12,76	3,43	46,02	1,15	1,20	2,37
Francúzsko	4,98	15,00	26,62	15,76	22,21	0,95	0,02	1,02
Maďarsko	9–15	16–18	33–48	4–6	0,5–3,5	0,3–1	–	8–12
Slovensko	13,0	15,0	45,0	6,0	2,0	0,7	–	7,5

Prvé snahy využitia kalu boli zamerané na jeho využitie pri úprave kyslých poľnohospodárskych pôd, výrobu železa a na prísadu do stavebných hmôt. Žiadny z týchto pokusov nebol úspešne realizovaný. Hľadala sa možnosť využitia kalu ako prídavku do aglomeračnej vsádzky vysokých pecí, ale z dôvodu nárokov na neustále znižovanie energetickej náročnosti v čiernej metalurgii sa od využitia kalu v tejto oblasti upustilo. Červený kal bol testovaný pre rôzne aplikácie (obrázok 1), ktoré zahŕňajú:

- **úpravu vody:** napr. odstraňovanie fenolov z vodnej fázy, ťažkých kovov, dusičnanov, fosfátov a dekontamináciu kyslých výluhov,
- **remediáciu pôdy,**
- **výrobu stavebných a konštrukčných materiálov** napr. cementu a keramických materiálov,
- **d ďalšie použitie** napr. vytesňovanie kovov, úprava zlatej rudy, ako sorbent pre SO_2 , ako sorbent pre H_2S z dymových plynov, alebo inhibítor korózie na uhlíkovej oceli⁷.



Obrázok 1: Možné aplikácie červeného kalu

Katalytické procesy sa v priemyselných procesoch používajú vo veľkej miere. Kľúčovým problémom ich aplikácie je nájdenie efektívneho, dostupného a lacného katalyzátora. Keďže zloženie červeného kalu ho predurčuje na takéto použitie, boli realizované viaceré výskumy v tejto oblasti. Červený kal bol použitý napr. pri katalytickej oxidácii prchavých organických zlúčenín. Katalytická aktivita tohto odpadu je porovnateľná s Fe_2O_3 pri oxidácii toluénu⁸.

Ďalšie použitie v tejto oblasti bolo zamerané na prípravu katalyzátora na báze červeného kalu zrážacou metódou v kombinácii s kalcináciou⁹. Takto pripravený katalyzátor sa používa pri katalytickej oxidácii metánu.

Katalytické vlastnosti červeného kalu sú dané predovšetkým veľkosťou častíc, plochou povrchu, schopnosťou adsorbovať látky, distribúciou pórov a kryštalickou formou. Červený kal je silne alkalický s pH v rozmedzí od 10 do 12¹⁰. Kvôli jeho vysoko žieravému charakteru je považovaný za nebezpečný pre životné prostredie, vyžaduje neutralizáciu. Špecifická hodnota BET povrchu červeného kalu obvykle leží medzi 20 – 30 m²/g. Komerčné katalyzátory majú hodnotu špecifického povrchu vyššiu, preto sa povrch červeného kalu aktivuje za účelom jeho zvýšenia¹¹.

Experimentálna časť

Postup prípravy aktivovaného kalu:

K 10 g kalu sme pridali 190 ml destilovanej vody a 18 ml 31% HCl. Vzniknutú suspenziu sme zahrievali 20 minút pri 100 °C a následne doplnili destilovanou vodou na objem 800 ml. Roztokom 22% NH_3 sme upravili prostredie na pH = 8. Takto upravenú suspenziu sme zahrievali 10 minút pri 50 °C, trikrát dekantovali 40°C destilovanou vodou a potom prefiltrovali. Upravený kal sme sušili pri 110 °C v sušiarňi Hekaust-Instrument HS 62A a následne žihali pri 550 °C v muflovej peci typu LM 312-11/2 po dobu 2 hodín⁹. Z dôvodu získať adsorbent s rovnakou veľkosťou zŕn, sme ho následne preosiali cez sito s veľkosťou ôk 50 µm.

Postup prípravy neaktivovaného kalu:

Návažok 10 g kalu sme doplnili na objem 100 ml destilovanou vodou. Suspenziu sme premiešali, trikrát dekantovali 40 °C destilovanou vodou a potom prefiltrovali. Vzniknutý filtračný koláč sme vysušili v sušiarňi Hekaust-Instrument HS 62A pri 110 °C a následne

2 hodiny žíhali v muflovej peci typu LM 312-11/2 pri 550 °C. Takto získaný adsorbent sme následne preosiali cez sito s veľkosťou ôk 50 µm⁹.

Štruktúrne analýzy sa prístrojovo realizovali na riadkovacom mikroskope TESLA BS 500.

Experiment katalýzy pomocou skúmaných katalyzátorov bol realizovaný nasledovným postupom:

Pred začiatkom ozonizácie ozonizátorom DEZOSTER od firmy HIVUS Žilina bol do pripravenej vzorky 0,005% roztoku metylénovej modrej (0,005 g metylénovej modrej C₁₆H₁₈ClN₃S.xH₂O s M = 373,90 g.mol⁻¹ do 100 ml destilovanej vody) pridaný kal v odpovedajúcom množstve (0,1 g alebo 0,5 g). Pri spektrofotometrickom meraní boli získavané absorpčné spektrá vzorky v rozsahu vlnových dĺžok 450 až 800 nm použitím 1 cm kremennej kyvety oproti referenčnej vzorke (destilovaná voda) počas ozonizácie vzorky (t = 0 až 25 min).

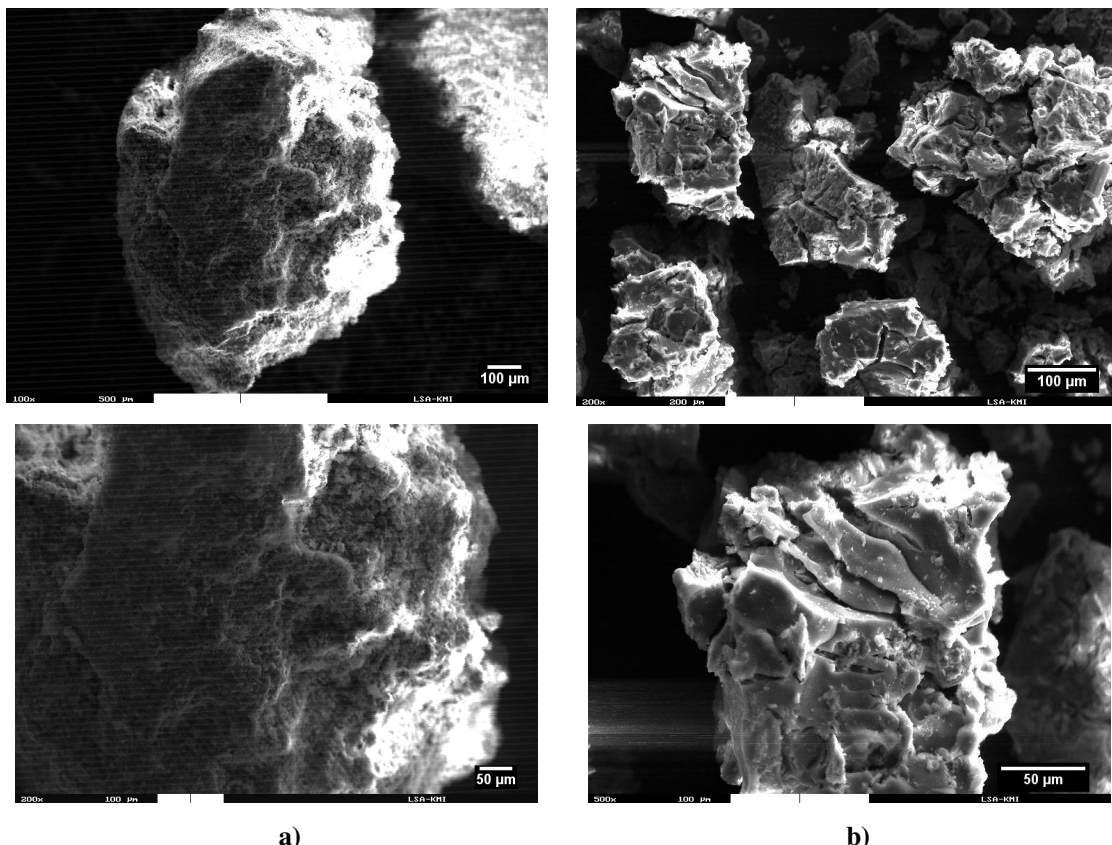
Z nameraných hodnôt absorpčného maxima pri 660 nm sa vypočítala účinnosť ozonizácie roztoku metylénovej modrej v príslušnom čase použitím nasledujúceho vzťahu:

$$\eta_t = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 [\%]$$

kde η_t – účinnosť reakcie za určitý čas,
 A_0 – absorbancia vzorky pred reakciou,
 A_t – absorbancia vzorky po reakcii.

Výsledky a diskusia

Z obrázku 2 je vidieť, že červený kal obsahuje častice rôznej veľkosti a tvaru, niekde je možné pozorovať aj kryštalické štruktúry. Pórovitá štruktúra je badateľná aj na vzorkách neaktivovaných vzoriek ale aktiváciou povrchu sa výrazne zvýši. Zatiaľ čo štruktúra neaktivovanej formy je v oboch prípadoch hladká a plochá, aktivácia silnou kyselinou vytvára povrch s novou štruktúrou. Vzorky aktivované kyselinou vykazujú prítomnosť nových dutín a hrubozrnnú štruktúru najmä z dôvodu rozpúšťania solí prítomných na povrchu použitou HCl.

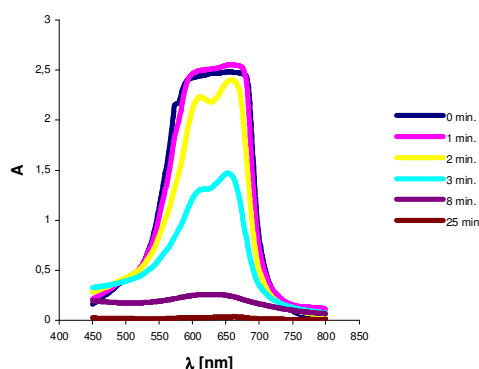


Obrázok 2: Povrch vzorky červeného kalu a) neaktivovaného b) aktivovaného

Aktiváciou povrchu použitím kyseliny sa zvyšuje pórovitosť a veľkosť špecifického povrchu, čo vedie k urýchleniu reakcie. Pri červenom kale sa však neutralizujú hydroxidové ióny na jeho povrchu, čo znižuje adsorpčnú schopnosť katalyzátora pri adsorpcii molekúl farby, preto je vplyv aktivácie pri červenom kale menej výrazný. Z obrázkov 3 – 5 však vyplýva, že aktiváciou povrchu použitím chemických činidiel sa výrazné zvýšenie účinnosti katalyzovanej ozonizácie metylénovej modrej nedosiahlo.

Tabuľka 2: Účinnosť degradácie metylénovej modrej ozonizáciou bez prídavku katalyzátora

t [min]	A	η [%]
0	2,479	0
1	2,551	0
2	2,398	4,25
3	1,437	39,92
8	0,239	89,40
25	0,036	89,40



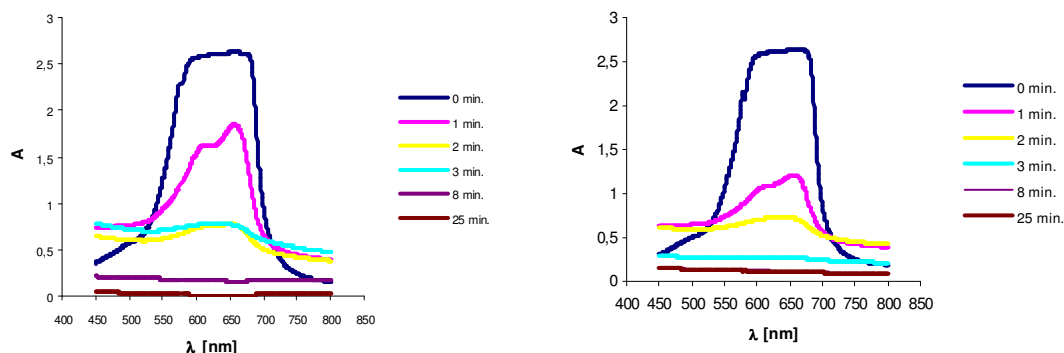
Obrázok 3: Absorpčné spektrá 0,005% roztoku metylénovej modrej v rôznych časoch ozonizácie bez prídavku katalyzátora

Tabuľka 3: Porovnanie účinnosti degradácie metylénovej modrej ozonizáciou s prídavkom 0,5 g aktivovaného a neaktivovaného ČK

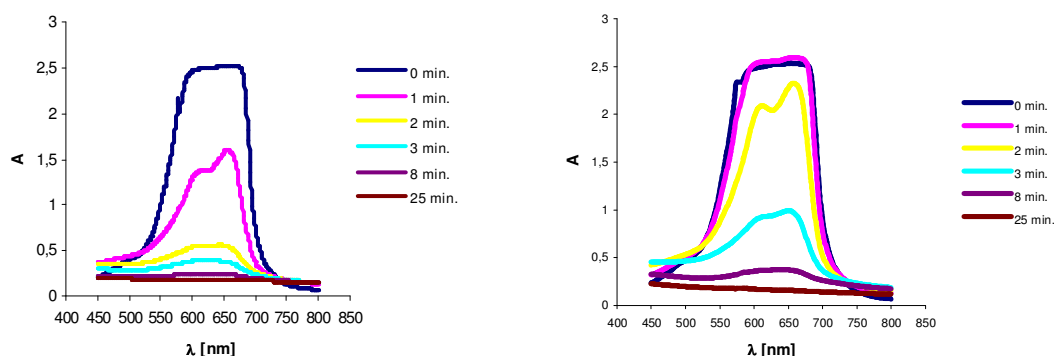
t [min]	Aktivovaný kal		Neaktivovaný kal	
	A	η [%]	A	η [%]
0	2,626	0	2,637	0
1	1,838	29,65	1,2	54,05
2	0,758	70,58	0,71	72,52
3	0,754	70,69	0,272	88,86
8	0,157	92,16	0,116	93,90
25	0	94,70	0,107	94,00

Tabuľka 4: Porovnanie účinnosti degradácie metylénovej modrej ozonizáciou s prídavkom 0,1 g aktivovaného a neaktivovaného ČK

t [min]	Aktivovaný kal		Neaktivovaný kal	
	A	η [%]	A	η [%]
0	2,534	0	2,523	0
1	2,594	0	1,586	36,67
2	2,323	8,32	0,532	77,86
3	0,959	60,88	0,364	84,56
8	0,362	85,29	0,237	90,00
25	0,155	91,17	0,168	90,00

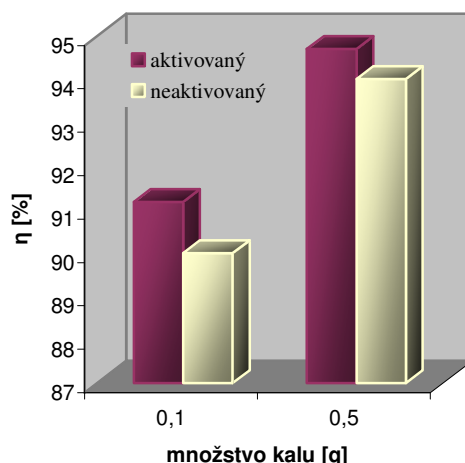


a) b)
Obrázok 4: Absorpčné spektrá 0,005 % roztoku metylénovej modrej v rôznych časoch ozonizácie s prídavkom 0,5g a) neaktivovaného a b) aktivovaného ČK



a) b)
Obrázok 5: Absorpčné spektrá 0,005 % roztoku metylénovej modrej v rôznych časoch ozonizácie s prídavkom 0,1g a) neaktivovaného a b) aktivovaného ČK

Zistilo sa, že so stúpajúcim množstvom katalyzátora vzrastá rýchlosť ozonizácie metylénovej modrej a skracuje sa čas potrebný na jej úplne odstránenie (obrázok 6). Možno ho vysvetliť zvýšením počtu dostupných aktívnych centier na povrchu katalyzátora, kde reakcia prebieha. Tým sa zvyšuje aj počet reaktívnych kyslíkových radikálov (hydroxylový, superoxidový), ktoré účinne degradujú organickú zlúčeninu. Pri vyšších prídavkoch katalyzátora však možno v dôsledku agregácie jeho molekúl očakávať pokles katalytickej aktivity, pretože sa zníži počet dostupných aktívnych centier na jeho povrchu.



Obrázok 6: Vplyv množstva červeného kalu na účinnosť ozonizácie roztoku metylénovej modrej po 25 minútach

Záver

Účinnosť katalyzovanej ozonizácie roztoku metylénovej modrej bez použitia katalyzátorov bola nižšia ako pri ich použití, použitie červeného kalu ako katalyzátora má kladný vplyv na priebeh ozonizácie. Ak porovnáme vplyv úpravy katalyzátora na priebeh reakcie zistíme, že účinnosť odstraňovania metylénovej modrej sa po úprave zmenila len nepatrne. Z ekonomického a environmentálneho hľadiska preto nie je potrebné upravovať uvedené katalyzátory chemickými činidlami, pretože sa tým zvyšuje zaťaženie životného prostredia.

Podakovanie

Ďakujeme grantovej agentúre VEGA za finančnú podporu výskumu (projekt VEGA 1/0352/09)

Literatúra

1. PIRKANNIEMI, K., SILLANPÄÄ, M.: Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review., *Chemosphere*.25, 2002, str.1047 – 1060
2. ORDÓÑEZ, S., DÍEZ, F. V., SASTRE, H.: Hydrodechlorination of tetrachloroethylene over sulfided catalysts: kinetic study., *Catalysis Today*, 18, 2002, str. 325 – 331.
3. LEGUBE, B., KARPEL VEL LEITNER, N.: Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment., *Catalyst Today*, 14, .1999, str. 61 – 72.
4. XU, Z., ZHANG, Q., CHEN, J., WANG, L., ANDERSON, G. K.: Adsorption of naphthalene derivatives on hypercrosslinked polymeric adsorbents, *Chemosphere* 38, 1999, str. 2003–2011
5. LI, A., ZHANG, Q., CHEN, J., FEI, Z., LONG, C., LI, W.: Adsorption of phenolic compounds on Amberlite XAD-4 and its acetylated derivative MX-4., *React. Funct. Polym.* 49, 2001, str. 225–233
6. SHAOBIN W., ANG, H.M., TADÉ, M.O.: Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes., *Chemosphere* 72, 11, 2008, str. 1621 – 1635

7. LAMONIER, J.F., WYRALSKI, F., LECLERCQ, G., ABOUKAIS, A.: Recycling of waste, red mud, as a catalyser for the elimination of VOC, Can. J. Chem. Eng. 83, 2005, str. 737–741
8. PAREDES, J.R., ORDÓÑEZ, S., VEGA, A., DÍEZ, F.V.: Catalytic combustion of methane over red mud-based catalysts. Appl. Catal. B 47, 2004, str. 37–45
9. WANG, S.B., BOYJOO, Y., CHOUËIB, A., ZHU, Z.H.: Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud., Water Res. 39, 2005. str. 129–138
10. TOR, A., ÇENGELÖGLÜ, Y.: Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud., J. Hazard. Mater. 138, 2006, str. 409–415
11. PRATT, K. C., CHRISTOVERSON, V.: Hydrogenation of a model hydrogen-donor system using activated red mud catalyst., Fuel 61, 1982.

Evaluation of catalytic properties of black mud in ozonization of dyes

Zuzana Soldánová, Maroš Soldán, Ľubomír Čaplovič^a

^a *Materiálovotechnologická fakulta STU, Paulínska 16, 917 24 Trnava, SR
e-mail: zuzana.soldanova@stuba.sk*

Summary

Many industries, such as paper, plastics, food, cosmetics, textile, etc., use dyes in order to colour their products. The presence of these dyes in water, even at very low concentrations, is highly visible and undesirable. Since some of these dyes are toxic in nature, their removal from the industrial effluents is a major environmental problem. The objective of this work is to verify the catalytic activity of waste from metal production namely waste from aluminium production – red mud for removal of methylene blue. This waste is still dumped on dumping ground and may be a potential environmental problem.

Keywords: *red mud, catalysis, methylene blue.*

Modelová studie anaerobní digesce hovězí kejdy

Karel OBROUČKA*, Jiří RUSÍN, Kateřina CHAMRÁDOVÁ*****

*Prof. Ing. CSc., VŠB-TU Ostrava, Centrum environmentálních technologií-750,
17. listopadu 15, Ostrava Poruba 708 33, tel. +420 597 323 462,
e-mail: karel.obroučka@vsb.cz

**Ing. Ph.D., VŠB-TU Ostrava, Centrum environmentálních technologií-750,
17. listopadu 15, Ostrava Poruba 708 33, tel. +420 597 326 132,
e-mail: jiri.rusin@vsb.cz

***Ing., VŠB-TU Ostrava, Centrum environmentálních technologií-750,
17. listopadu 15, Ostrava Poruba 708 33, tel. +420 597 326 431,
e-mail: katerina.chamradova@vsb.cz

Souhrn

Príspevek predstavuje základní teze výzkumného projektu zaměřeného na kofermentační výrobu bioplynu z organických materiálů spolu s hovězí kejdou. Diskutovány jsou výsledky referenčního modelového procesu – mezofilní anaerobní fermentace hovězí kejdy při 40 °C v objemu 0,06 m³. Při zatížení reakčního prostoru fermentoru 1,032 kg organických látek na m³ a den (při době zdržení 69 dnů) byla zjištěna produkce methanu 0,287 m_N³ na metr krychlový reakčního prostoru a den. Průměrně bylo získáno 0,278 m_N³ methanu z 1 kg přivedených organických látek respektive 0,64 m_N³ methanu z 1 kg procesem odstraněných organických látek.

Klíčová slova: organický materiál, odpad, hovězí kejda, anaerobní digestce, kofermentace, bioplyn

Úvod

Centrum environmentálních technologií VŠB-TU Ostrava ve spolupráci s firmou VÍTKOVICE POWER ENGINEERING, a. s. řeší v letech 2007 až 2010 projekt získaný ve veřejné soutěži IMPULS vyhlášené Ministerstvem průmyslu a obchodu ČR. Projekt s evidenčním číslem FI-IM4/215¹ je zaměřen na výzkum a vývoj nových technologií kofermentace zemědělských odpadů a dalších biogenních materiálů s cílem zvýšení energetické a ekonomické efektivity procesu. Řešitelé projektu mají za cíl ověření nových (nebo dosud jen výjimečně uplatňovaných) zdrojů organických materiálů (odpadů) vhodných pro výrobu bioplynu, sestavení databáze vlastností a složení těchto materiálů, provedení laboratorních modelových kofermentačních zkoušek s využitím hovězí kejdy jako inokula, ověření laboratorních poznatků o metanovém potenciálu na poloprovozním zařízení a postupně i na zkušebním (pilotním) fermentoru, vykazujícím zlepšenou technologickou funkci a efektivnější využití obnovitelných zdrojů energie.

Náplní projektu je výzkum procesu kofermentace zemědělských odpadů s odpady z potravinářského, lihovarnického, pivovarnického a jiných průmyslů. Projekt je zaměřen také na kafilerní odpady, biologicky rozložitelné podíly komunálních odpadů, fytomasu z údržby veřejné zeleně či záměrně pěstovanou energetickou biomasu.

Pro splnění vytyčených cílů jsou základním směrem řešení projektu laboratorní testy vlastností jednotlivých vstupních surovin a hledání procesních podmínek kofermentace (teplota, zatížení, doba zdržení, pH, homogenizace, přídavky mikroorganismů aj.) pro různé kombinace materiálů a různý obsah sušiny (respektive organických látek) ve vstupních směsích do modelových bioreaktorů. Vše ve vztahu k optimálním výtěžkům a vlastnostem vznikajícího výstupního produktu (bioplynu a digestátu). V případě bioplynu jde zejména o jeho měrnou produkci a složení (zejména obsah methanu).

K dosažení cílů projektu jsou využity následující postupy²:

- Rozbor vlastností kofermentovatelných materiálů a jejich směsí z hlediska anaerobní rozložitelnosti a z hygienického hlediska.
- Rozšíření a prohloubení databázovaných údajů o kofermentovatelných materiálech.
- Laboratorní modelový výzkum podmínek optimálního anaerobního zpracování vybraných biogenních materiálů, vedoucí k nalezení nejvýhodnějších kofermentačních směsí při vyloučení či omezení závadných vlastností rezultujících digestátů.
- Poloprovozní ověření poznatků laboratorního modelování.
- Vývoj počítačového programu pro optimalizaci vlastností vstupní směsi.
- Obecný průzkum možností alternativního využití digestátů mimo hnojení.

Firma VÍTKOVICE POWER ENGINEERING, a. s. v rámci projektu navrhla a uvedla v činnost poloprovozní fermentační zařízení (PPM) o reakčním objemu 2,0 m³, na němž v současné době provádíme první poloprovozní kofermentační zkoušku pivovarských odpadů.

Metodika

Modelová kontinuální anaerobní digestce v objemu 0,06 m³

Od října 2007 do současnosti probíhá modelová anaerobní kofermentace hovězí kejdy s dalšími organickými kosubstráty v šesti laboratorních fermentorech o shodném reakčním objemu 60 dm³. Cílem modelování je získání poznatků o možnostech zatížení fermentoru organickými látkami při dané teplotě, době zdržení a podmínkách míchání, a to při různě velkém přídávku vybraného kosubstrátu k hovězí kejdi. Sledován je nárůst měrné produkce bioplynu a methanu, vztaženo na objemovou jednotku reakčního prostoru a také na hmotnostní jednotku přivedených, respektive odstraněných organických látek. Modelování sestává z provedení referenční kontinuální zkoušky – mesofilní anaerobní fermentace referenční hovězí kejdy z Mléčné farmy Pustějov a z řady kofermentačních kontinuálních zkoušek s kosubstráty. Všechny zkoušky mají dlouhodobý charakter (doba trvání v řádu měsíců).

Referenční zkouška byla provedena na modelovém fermentoru označeném M1. Referenční hovězí kejda o průměrném obsahu celkové sušiny 7,9 % hm., obsahu organických látek v sušině 81 % hm. a pH 7,1, je materiál dlouhodobě úspěšně využíván jako nosný substrát v referenční zemědělské bioplynové stanici firmy VÍTKOVICE POWER ENGINEERING, a. s. v Pustějově. Laboratorní modelový fermentor M1 byl kontinuálně míchán a pravidelně denně doplňován čerstvou dávkou hovězí kejdy a odpovídající objem digestátu byl denně odpouštěn a pravidelně analyzován. Podrobně byla sledována především denní produkce a složení bioplynu (zejména obsah methanu a oxidu uhličitýho). Pravidelně bylo kontrolováno pH digestátu a v delších časových rozestupech byly zjišťovány koncentrace nižších organických kyselin.

Shodná aparatura a metodika zkoušky byla využita při navazujících modelových kofermentačních procesech ve fermentorech postupně až dosud značených M2 až M18. Při těchto zkouškách byly a dosud jsou dlouhodobě testovány významné zemědělské bioodpady, zbytková krmiva, odpady a materiály z průmyslu potravinářského, lihovarnického, pivovarnického, cukrovarnického, farmaceutického, geochemického a dalších. Rovněž některé odpady z provozu jídelen a velkokuchyní byly již zahrnuty do modelového programu. Kukuřičná siláž, jako potenciálně druhý možný základní substrát pro provoz zemědělských bioplynových stanic, byla testována ve zředěném stavu při fermentaci i bez podílu hovězí kejdy. U materiálů, jež by bylo možno teoreticky využít jako samostatnou surovinu pro výrobu bioplynu (bez kofermentace s nosným substrátem – hovězí kejdou nebo ředěnou kukuřičnou siláží) bylo cílem modelového procesu udržet fermentační proces i při úplném vypuštění nosného substrátu ze vstupní směsi. Z toho důvodu proběhly některé modelové zkoušky fermentace samostatného kosubstrátu. Naproti tomu byly testovány i materiály, které se pro kofermentaci hodí pouze při nízkých podílech (někdy pouze do 10 % obj. vstupní směsi), ať

již z důvodu nevhodného složení (například vysoký obsah organického dusíku), nebo z důvodu omezené čerpatelnosti vytvořené vstupní směsi. Výsledky modelových kofermentací byly již částečně publikovány^{3,4}, respektive budou zveřejněny v samostatných příspěvcích.

Výsledky

Referenční modelový proces (fermentace hovězí kejdy)

Modelový proces ve fermentoru M1 sestával z počátečního období zapracování a ze čtyř měřených období (a, b, c, d) s rozdílnou velikostí denní dávky vstupní kejdy – průměrné parametry za jednotlivá období viz tabulka 1. Po ukončení procesu byly vzhledem k nepříliš se lišícím hodnotám produkce bioplynu (vzhledem k různým dávkám kejdy) vypočteny průměrné parametry za celých 498 dnů procesu.

Průměrné denní dávce $0,95 \text{ dm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ hovězí kejdy o průměrné hodnotě CHSK_{Cr} $80\,000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 7,1, obsahu celkové sušiny 7,9 % hm., obsahu organických látek 81 % hm. sušiny odpovídá zatížení fermentoru $1,032 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ organických látek.

Průměrně (za celých 498 dnů procesu) měla hovězí kejda teoretickou hydraulickou dobu zdržení ve fermentoru 69 dnů. Reálná doba zdržení nebyla stanovena. Byly zjištěny následující průměrné parametry digestátu: pH 7,8, celkové sušina 4,9 % hm., organické látky 73 % hm. sušiny. Účinnost odstranění organických látek procesem (pokles organických látek vstup versus výstup) byla zjištěna 43 %.

V průběhu procesu bylo průměrně produkováno $29 \text{ dm}_N^3 \cdot \text{d}^{-1}$ suchého bioplynu o průměrném obsahu methanu 58 % obj. Měrná produkce suchého bioplynu na hmotnostní jednotku přivedené celkové sušiny byla zjištěna $0,41 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{TS}}^{-1}$. Tomu odpovídá zjištěná hodnota produkce bioplynu vzhledem k jednotce objemu vstupní kejdy ($32,4 \text{ m}_N^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). Produkce bioplynu na hmotnostní jednotku přivedených organických látek byla $0,50 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VS}}^{-1}$. Produkce bioplynu na hmotnostní jednotku odstraněných organických látek byla $1,07 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSO}}^{-1}$. Vzhledem k jednotce reakčního objemu byla procesem dosažena produkce bioplynu $0,48 \text{ m}_N^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ respektive produkce methanu $0,287 \text{ m}_N^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

Nejvyšší produkce methanu ($0,379 \text{ m}_N^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) byla na modelu M1 zjištěna při zatížení $0,790 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ a teoretické hydraulické době zdržení 80 dnů (období b). Při přibližně dvojnásobném zatížení a zároveň poloviční době zdržení byla produkce methanu průměrně $0,310 \text{ m}_N^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

Obrázek 1 ilustruje průběh modelové fermentace hovězí kejdy (referenčního substrátu) v modelu M1 pomocí denního záznamu reakční teploty, obsahu organických látek v sušině digestátu, produkce surového bioplynu za laboratorních podmínek a obsahu methanu v tomto bioplynu. Z grafu lze například vyčíst skutečnost, že produkce bioplynu vzrostla přibližně na trojnásobnou hodnotu poté, co bylo do nepřetržité činnosti uvedeno pomaloběžné míchadlo. V tabulce 1 jsou souhrnně uvedeny naměřené a vypočtené parametry v modelu M1 sledovaného procesu v jednotlivých obdobích a,b,c,d (při různých vysokých zatíženích fermentoru organickými látkami). Všechny hodnoty jsou uvedeny jako aritmetický průměr za dané období procesu.

Diskuze výsledků

Dosažené výsledky byly porovnány s dostupnými daty v literatuře. Například Chen⁵ a Habig⁶ uvádějí pro hovězí kejdu měrnou produkci methanu $0,133$ až $0,322 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{ZZ}}^{-1}$ (vztaženo na kilogram organických látek stanovených jako ztráta žiháním sušiny při 550°C). Schulz, Eder⁷ uvádějí pro hovězí kejdu měrnou produkci methanu $0,133$ až $0,322 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{ZZ}}^{-1}$. Námi zjištěná hodnota produkce methanu $0,287 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ organických látek se tedy jeví jako reálná, i s přihlédnutím k faktu, že se vztahuje na kilogram organických látek stanovených spálením sušiny při 800°C , tedy se započtením rozkladných jevů nad 550°C .

Byla rovněž potvrzena skutečnost, že pro účinně probíhající anaerobní proces je intenzita míchání rozhodujícím kritériem. Navíc i přes intenzivní kontinuální míchání není

jednoduché zamezit u anaerobního fermentoru postupnému snižování činného objemu, neboť nelze zcela zabránit usazování především anorganického podílu biomasy u dna fermentoru a tvorbě nánosů (i s organickým podílem) na topidlech a v případných mrtvých objemech fermentoru (včetně krusty u hladiny). Postupem času tak může docházet ke snížení plynového výkonu fermentoru.

Závěr

Byla stanovena měrná produkce bioplynu a methanu z hovězí kejdy při modelových mesofilních anaerobních podmínkách. Zjištěná hodnota poslouží jako referenční hodnota pro porovnávání výsledků dalších modelových procesů (v rámci projektu probíhajícího již třetím rokem bylo dosud uskutečněno přibližně 40 kontinuálních laboratorních modelových kofermentací v objemu 60 dm³). Byly provedeny souhrnné laboratorní rozborů vzorků všech využitých vstupních surovin, vstupních směsí a významných modelových digestátů a jejich separátů či fugátů (procesních vod). Modelové laboratorní zkoušky budou pokračovat až do konce projektu (konec roku 2010), přičemž Centrum environmentálních technologií VŠB-TU Ostrava předpokládá návazné využití vybudované laboratoře anaerobní digesce pro provádění obdobných modelových zkoušek komerčním způsobem.

Od září 2009 byl do činnosti uveden poloproduční modelový fermentor (v projektu značený zkratkou PPM) o činném reakčním objemu 2,0 m³. Na tomto poloprodučním zařízení probíhají první ověřovací zkoušky kofermentace perspektivních bioplynových kosubstrátů (aktuálně pivovarské vedlejší komodity – mláto, kvasnice, sladový prach ve směsi s pivovarskou odpadní vodou). Na základě praktických poznatků z laboratorního a poloprodučního výzkumu je zpracovávána technologie kofermentace jednotlivých kosubstrátů. Tyto souhrnné poznatky budou uvedeny v závěrečné zprávě projektu¹.

Laboratorní a poloproduční modelový výzkum je ovšem jen částí výzkumného projektu, v rámci něhož je sestavována *Databáze vlastností anaerobně fermentovatelných materiálů*, jež obsahuje již 500 druhů materiálů (odpadů) a jejich významné parametry měřené jednotnou metodikou. Doplnění databáze je prací, jež bude na Centru environmentálních technologií pokračovat i po ukončení tohoto výzkumného projektu.

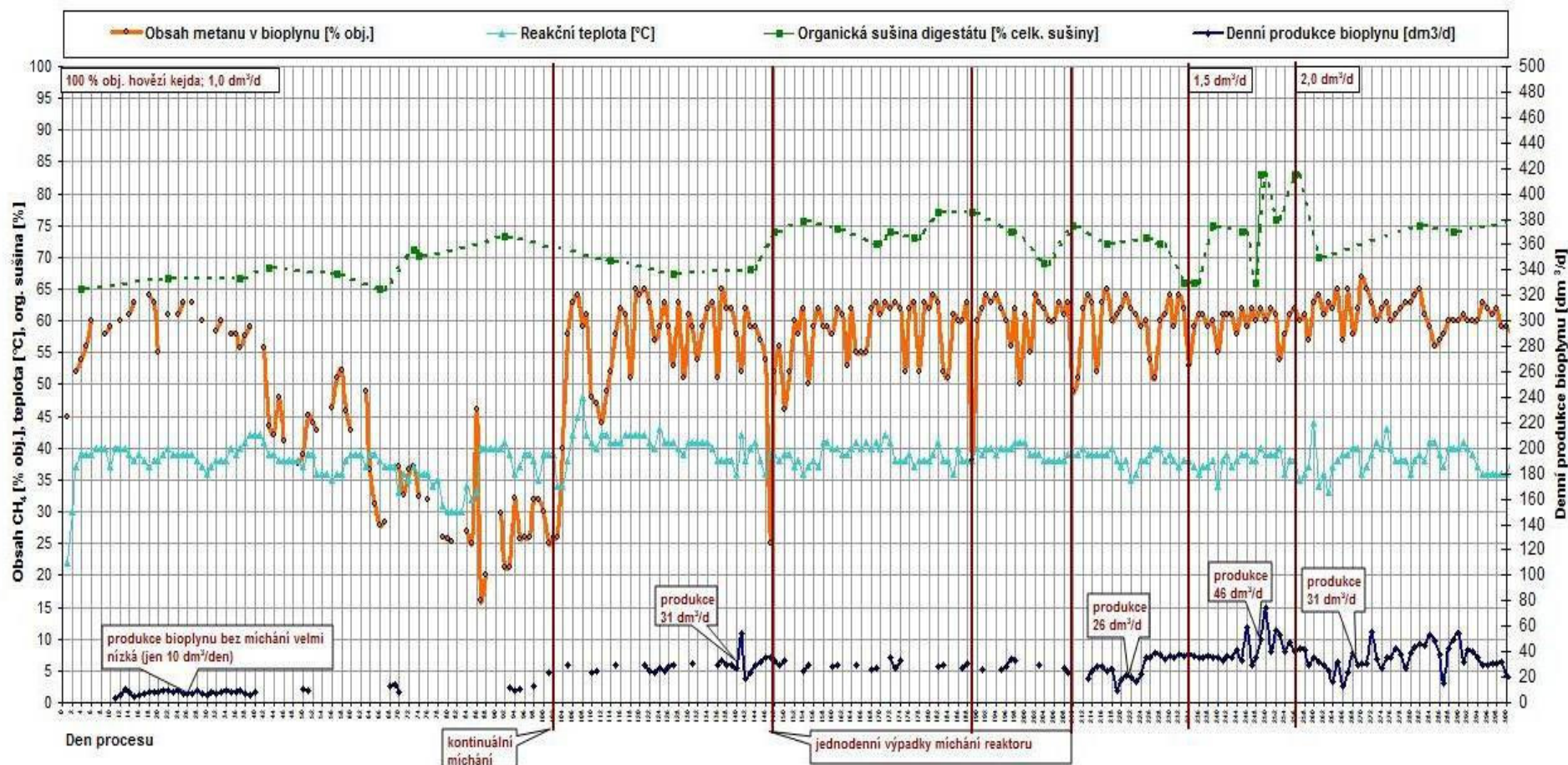
Výzkumný projekt umožnil rovněž vývoj počítačového programu *KOFORM*, který řeší otázku mísicích poměrů kosubstrátů při požadavku konstantního nebo bez významných skoků se měnícího složení vstupní směsi, tedy jednoho z hlavních požadavků pro plynule pracující anaerobní fermentor. *Databáze vlastností anaerobně fermentovatelných materiálů* zde posloužila jako soubor vstupních dat PC programu. Jsou hledány možnosti uplatnění určité zpětné vazby do tohoto počítačového programu tak, aby program bylo možno využít jako řídicí software pro provozovanou bioplynovou stanici. K tomuto účelu bude sloužit především on-line sledování obsahu vodíku v kapalně i plynné fázi.

Výsledky získané v rámci výše diskutovaného výzkumného projektu budou v následujících letech uplatněny především při návrhu nových bioplynových stanic firmou VÍTKOVICE POWER ENGINEERING, a. s.

PROCES UKONČEN

Anaerobní digestce v modelu M1

Fermentace hovězí kejdy z mléčné farmy Pustějov (referenční substrát)



Obrázek 2: Průběh anaerobní digesce hovězí kejdy v modelu M1 (referenční proces)

Tabulka 2 Parametry modelové mezofilní anaerobní digesce hovězí kejdy v modelu M1

Období a: Fermentace hovězí kejdy, zatížení 0,95 kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹ , doba zdržení 64 d																										
PROCES			VSTUPNÍ SMĚS								DIGESTÁT				Produkce bioplynu						η	CH ₄	Produkce methanu			
Stav	Dny	t	D		ρ	Z	HRT	pH	TS	VS	VS _{TS}	pH	TS	VS	VS _{TS}	B _N	B _{TS}	B _O	B _{VSp}	B _{VSo}			B _r	M _N	M _r	M _{VSp}
ukončeno	131	°C	dm ³ .d ⁻¹	%d ⁻¹	kg.dm ⁻³	kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹	d	-	%hm	-	%hm	-	%hm	dm ³ .d ⁻¹	m ³ .kg _{TS} ⁻¹	m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m ³ .kg _{VSp} ⁻¹	m ³ .kg _{VSo} ⁻¹	m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	%	%obj	dm ³ .d ⁻¹	m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m ³ .kg _{VSp} ⁻¹	m ³ .kg _{VSo} ⁻¹	
PRŮMĚR	39	0,94	1,57	1,014	0,954	64	7	7	6	80	8	5	4	72	26	0,36	27,3	0,45	1,08	0,43	41	58	15,39	0,257	0,269	0,65
Období b: Fermentace hovězí kejdy, zatížení 0,79 kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹ , doba zdržení 80 d																										
PROCES			VSTUPNÍ SMĚS								DIGESTÁT				Produkce bioplynu						η	CH ₄	Produkce methanu			
Stav	Dny	t	D		ρ	Z	HRT	pH	TS	VS	VS _{TS}	pH	TS	VS	VS _{TS}	B _N	B _{TS}	B _O	B _{VSp}	B _{VSo}			B _r	M _N	M _r	M _{VSp}
ukončeno	22	°C	dm ³ .d ⁻¹	%d ⁻¹	kg.dm ⁻³	kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹	d	-	%hm	-	%hm	-	%hm	dm ³ .d ⁻¹	m ³ .kg _{TS} ⁻¹	m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m ³ .kg _{VSp} ⁻¹	m ³ .kg _{VSo} ⁻¹	m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	%	%obj	dm ³ .d ⁻¹	m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m ³ .kg _{VSp} ⁻¹	m ³ .kg _{VSo} ⁻¹	
PRŮMĚR	38	0,75	1,25	1,014	0,790	80	7	8	6	81	8	6	5	73	37	0,63	49,4	0,78	2,81	0,62	28	60	22,77	0,379	0,480	1,73
Období c: Fermentace hovězí kejdy, zatížení 1,60 kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹ , doba zdržení 41 d																										
PROCES			VSTUPNÍ SMĚS								DIGESTÁT				Produkce bioplynu						η	CH ₄	Produkce methanu			
Stav	Dny	t	D		ρ	Z	HRT	pH	TS	VS	VS _{TS}	pH	TS	VS	VS _{TS}	B _N	B _{TS}	B _O	B _{VSp}	B _{VSo}			B _r	M _N	M _r	M _{VSp}
ukončeno	185	°C	dm ³ .d ⁻¹	%d ⁻¹	kg.dm ⁻³	kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹	d	-	%hm	-	%hm	-	%hm	dm ³ .d ⁻¹	m ³ .kg _{TS} ⁻¹	m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m ³ .kg _{VSp} ⁻¹	m ³ .kg _{VSo} ⁻¹	m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	%	%obj	dm ³ .d ⁻¹	m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m ³ .kg _{VSp} ⁻¹	m ³ .kg _{VSo} ⁻¹	
PRŮMĚR	39	1,45	2,42	1,014	1,604	41	7	8	7	81	8	5	3	74	31	0,27	21,7	0,33	0,70	0,52	47	57	18,58	0,310	0,193	0,41
Období d: Fermentace hovězí kejdy, zatížení 0,78 kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹ , doba zdržení 90 d																										
PROCES			VSTUPNÍ SMĚS								DIGESTÁT				Produkce bioplynu						η	CH ₄	Produkce methanu			
Stav	Dny	t	D		ρ	Z	HRT	pH	TS	VS	VS _{TS}	pH	TS	VS	VS _{TS}	B _N	B _{TS}	B _O	B _{VSp}	B _{VSo}			B _r	M _N	M _r	M _{VSp}
ukončeno	160	°C	dm ³ .d ⁻¹	%d ⁻¹	kg.dm ⁻³	kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹	d	-	%hm	-	%hm	-	%hm	dm ³ .d ⁻¹	m ³ .kg _{TS} ⁻¹	m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m ³ .kg _{VSp} ⁻¹	m ³ .kg _{VSo} ⁻¹	m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	%	%obj	dm ³ .d ⁻¹	m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m ³ .kg _{VSp} ⁻¹	m ³ .kg _{VSo} ⁻¹	
PRŮMĚR	40	0,67	1,11	1,014	0,780	90	7	8	7	82	8	4	3	72	21	0,37	31,3	0,45	0,80	0,35	56	57	12,28	0,205	0,263	0,47
PRŮMĚRNÉ HODNOTY ZA OBDOBÍ a, b, c, d (zatížení 1,03 kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹ , doba zdržení 69 d)																										
PROCES			VSTUPNÍ SMĚS								DIGESTÁT				Produkce bioplynu						η	CH ₄	Produkce methanu			
	Dny	t	D		ρ	Z	HRT	pH	TS	VS	VS _{TS}	pH	TS	VS	VS _{TS}	B _N	B _{TS}	B _O	B _{VSp}	B _{VSo}			B _r	M _N	M _r	M _{VSp}
	498	°C	dm ³ .d ⁻¹	%d ⁻¹	kg.dm ⁻³	kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹	d	-	%hm	-	%hm	-	%hm	dm ³ .d ⁻¹	m ³ .kg _{TS} ⁻¹	m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m ³ .kg _{VSp} ⁻¹	m ³ .kg _{VSo} ⁻¹	m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	%	%obj	dm ³ .d ⁻¹	m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m ³ .kg _{VSp} ⁻¹	m ³ .kg _{VSo} ⁻¹	
PRŮMĚR	39	0,95	1,59	1,014	1,032	69	7,1	7,9	6,4	81	7,8	4,9	3,6	73	29	0,41	32,4	0,50	1,07	0,48	43	58	17,21	0,287	0,278	0,64
Vysvětlivky značení:																										
t - průměrná reakční teplota v průběhu modelové anaerobní fermentace												pH - záporně vzatý logaritmus koncentrace oxoniových iontů H ₃ O ⁺														
D - průměrná denní dávka vstupní směsi (směsi kosubstrátů se základním substrátem); % objemu reaktoru za den												TS - obsah celkové sušiny stanovený sušením v TGA analyzátoru při 105 °C														
p - průměrná hodnota měrné hmotnosti vstupní směsi												VS - obsah organické sušiny stanovený spalováním v TGA analyzátoru při 800 °C														
Z - objemové zatížení reakčního prostoru přivedenými organickými látkami												VS _{TS} - obsah organických látek v celkové sušině														
HRT - teoretická hydraulická doba zdržení substrátu v reakčním prostoru												η - účinnost odstranění přivedených organických látek														
B _N - denní produkce suchého bioplynu přepočtená na normální podmínky (0 °C; 101,325 kPa)												CH ₄ - obsah metanu ve vlhkém bioplynu (laboratorní podmínky 25 °C; 101,350 kPa)														
B _{TS} - denní produkce suchého bioplynu na hmotnostní jednotku přivedené celkové sušiny (normální podmínky)												M _N - denní produkce methanu přepočtená na normální podmínky (0 °C; 101,325 kPa)														
B _O - denní produkce suchého bioplynu na objemovou jednotku spotřebované vstupní směsi (normální podmínky)												M _r - denní produkce methanu na objemovou jednotku reakčního prostoru (normální podmínky)														
B _{VSp} - produkce suchého bioplynu na hmotnostní jednotku přivedených organických látek (normální podmínky)												M _{VSp} - produkce methanu na hmotnostní jednotku přivedených organických látek (normální podmínky)														
B _{VSo} - produkce suchého bioplynu na hmotnostní jednotku odstraněných organických látek (normální podmínky)												M _{VSo} - produkce methanu na hmotnostní jednotku odstraněných organických látek (normální podmínky)														
B _r - denní produkce suchého bioplynu na objemovou jednotku reakčního prostoru (normální podmínky)																										

Patronem tohoto čísla je 5. česko-slovenské symposium Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství
ODPADOVÉ FÓRUM 2010, 21. – 23. 4. 2010, Kouty nad Desnou, Jeseníky. Více na www.odpadoveforum.cz/symposium2010.

(Patronem příštího čísla může být i vaše firma!)

Literatura

1. Projekt Ministerstva průmyslu a obchodu programu IMPULS ev. č. FI-IM4/215 „Výzkum a vývoj nových technologií kofermentace zemědělských odpadů a dalších biogenních materiálů s cílem zvýšení energetické a ekonomické efektivity procesu“, řešeno Centrem environmentálních technologií VŠB – TU Ostrava ve spolupráci s firmou Vítkovice – ENVI, a.s., 2007.
2. Obroučka K. a kol: Závěrečná zpráva o řešení veřejné zakázky v programu IMPULS ev. č. FI-IM4/215 u spolupříjemce VŠB – TU Ostrava za rok 2007. „Výzkum a vývoj nových technologií kofermentace zemědělských odpadů a dalších biogenních materiálů s cílem zvýšení energetické a ekonomické efektivity procesu“. Centrum environmentálních technologií VŠB-TUO, Ostrava leden 2008.
3. Obroučka K., Rusín J., Chamrádová K.: Využití modelových a poloprovozního fermentoru ke studiu procesů anaerobní kofermentace zemědělských a dalších organických odpadů. Sborník konference „Výstavba a provoz bioplynových stanic“. Construction and operation of biogas plants. 9 – 10. října 2008, Třeboň. ISBN-978-80-254-2827-6.
4. Obroučka K., Rusín J., Chamrádová K.: Modelové ověření procesů anaerobní kofermentace hovězí kejdy s dalšími organickými odpady. „Životní prostředí hutnictví železa a hutní průmyslu v roce 2008“, Zaječín, sborník přednášek, ISBN 978-80-248-1817-7, září 2008.
5. Chen Y. R.: Biogas Digester Design in Fuel Gas Systems, (Ed. Wise D.L.) CRC Ser. Bioenergy Systems, pp. 23 – 59, CRC Press Inc., Boca Raton, FL USA, 1983.
6. Habig C., Ryther J. H.: Some Correlations Between Substrate Compositions and Biogas Yields, Proc. Symp. IGT Energy from Biomass and Waste VIIIth., pp. 817 – 832, Lake Buena Vista, FL, USA, 30.1. – 3.2. 1984.
7. Schulz H., Eder B.: Bioplyn v praxi. HEL Ostrava, 2004.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl v rámci řešení a s podporou veřejné zakázky v programu IMPULS zadavatele MPO ČR, ev. č. FI-IM4/215 s názvem „Výzkum a vývoj nových technologií kofermentace zemědělských odpadů a dalších biogenních materiálů s cílem zvýšení energetické a ekonomické efektivity procesu“.

Model Study of Anaerobic Digestion of Bovine Slurry

Karel OBROUČKA, Jiří RUSÍN, Kateřina CHAMRÁDOVÁ

Centre of environmental technologies at VSB - Technical University Ostrava

Summary

The contribution explains base thesis of research project from public competition IMPULS pronounced by Ministry of Industry and Trade in the Czech Republic no. FI-IM4/215. The project is specialized in anaerobic co-fermentation of bovine slurry with wide scale of organic materials and waste with the aim of increasing energetic and economical effect of the process. The laboratory-scale model anaerobic digestion of bovine slurry in volume of $0,06 \text{ m}^3$ at 40°C is discussed. With the organic load of $1,032 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (hydraulic retention time 69 d) the $0,287 \text{ m}_\text{N}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ methane production from inducted organics and $0,640 \text{ m}_\text{N}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ methane production from removed organics was identified.

Key words: organic material, waste, bovine slurry, anaerobic digestion, co-fermentation, biogas

Možnosti využití lihovarských výpalků k výrobě bioplynu

Karel OBROUČKA*, Jiří RUSÍN, Kateřina CHAMRÁDOVÁ*****

*Prof. Ing. CSc., VŠB-TU Ostrava, Centrum environmentálních technologií-750, 17. listopadu 15, Ostrava Poruba 708 33, tel. +420 597 323 462, e-mail: karel.obroučka@vsb.cz

**Ing. Ph.D., VŠB-TU Ostrava, Centrum environmentálních technologií-750, 17. listopadu 15, Ostrava Poruba 708 33, tel. +420 597 326 132, e-mail: jiri.rusin@vsb.cz

***Ing., VŠB-TU Ostrava, Centrum environmentálních technologií-750, 17. listopadu 15, Ostrava Poruba 708 33, tel. +420 597 326 431, e-mail: katerina.chamradova@vsb.cz

Souhrn

Příspěvek uvádí výsledky modelové kofermentace hovězí kejdy s lihovarskými výpalky z ovoce a ze směsného asanačního odpadu z cukrářské výroby. Modelové zkoušky byly provedeny v rámci řešení projektu z veřejné soutěže IMPULS vyhlášené Ministerstvem průmyslu a obchodu ČR, ev. č. FI-IM4/215. Byly použity modelové fermentory o reakčním objemu 0,06 m³. Provedenými experimenty bylo potvrzeno, že lihovarské výpalky z odpadních cukrovinek jsou hodnotnějším bioplynovým substrátem než lihovarské výpalky ze směsi ovoce. Při fermentaci 100 % lihovarských výpalků z ovoce byla zaznamenána produkce methanu až 0,48 m_N³.kg_{VSO}⁻¹ (na jednotku odstraněných organických látek). Při fermentaci 100 % lihovarských výpalků z odpadních cukrovinek byla zaznamenána produkce methanu až 1,00 m_N³.kg_{VSO}⁻¹ (na hmotnostní jednotku odstraněných organických látek).

Klíčová slova: ovoce, cukrářský odpad, lihovarské výpalky, hovězí kejda, kofermentace, bioplyn

Úvod

Centrum environmentálních technologií VŠB-TU Ostrava a firma VÍTKOVICE POWER ENGINEERING, a. s. řeší projekt získaný ve veřejné soutěži IMPULS vyhlášené Ministerstvem průmyslu a obchodu ČR. Projekt s evidenčním číslem FI-IM4/215¹ je zaměřen na výzkum a vývoj nových technologií kofermentace zemědělských odpadů a dalších biogenních materiálů s cílem zvýšení energetické a ekonomické efektivity procesu. Projekt je řešen v letech 2007 až 2010. Níže diskutované laboratorní modelové kofermentační zkoušky byly provedeny v rámci 1. etapy projektu, v rámci níž bylo dosud s hovězí kejdou kofermentováno přibližně 20 biologicky rozložitelných materiálů (odpadů)².

Mezi anaerobně zpracovatelné materiály (odpady), jejichž roční produkce v ČR v současné době stoupá až ke 2 milionům tun³, patří například lihovarské výpalky, produkované při výrobě bioethanolu pro potravinářské účely a do biopaliv. Lihovarské výpalky mají vzhledem k původní surovině až trojnásobné obsahy živin (kromě sacharidů), proto jsou uplatňovány jako krmivo a náhražka masokostní moučky v krmných směsích. Většina lihovarských výpalků ovšem může být uplatněna při výrobě bioplynu, čemuž nahrává především nízký obsah sušiny (běžně do 10 % hm.). Lihovary a pěstelské pálenice prozatím řeší otázku nakládání s přebytečnými výpalky (odpad s katalogovým číslem 02 07 02), většinou pomocí energeticky náročného odvodnění a následného kompostování.

Pro modelové experimenty byly získány lihovarské výpalky z podniku Lihovar a likérka Velká Polom, s. r. o., a to ze dvou druhů surovin (ze směsi ovoce a ze směsného asanačního odpadu z výroby cukrovinek). Využití ovocných výpalků k výrobě bioplynu není dosud příliš časté, problémem je především relativně malé množství, sezónní charakter a měnící se složení.

Metodika

Modelová kontinuální anaerobní digestce v objemu 0,06 m³

K ověření příspěvku lihovarských výpalků na tvorbu bioplynu byly využity modelové procesy vedené kontinuálně v nepřetržitě míchaných modelových fermentorech o objemu 60 dm³, temperovaných na 40 °C. Jako referenční zkouška byla provedena fermentace hovězí kejdy ve fermentoru označeném M1 (viz články^{4,5}). Takto získaná referenční data (zejména účinnost odstranění organických látek a produkce bioplynu respektive methanu) byla porovnávána s výsledky modelových zkoušek kofermentace lihovarských výpalků.

Při kofermentační zkoušce byl modelový fermentor (zpracovaný na hovězí kejdu) denně doplňován dávkou vstupní směsi, tvořenou hovězí kejdou a kosubstrátem, přičemž podíl kosubstrátu byl zvolen 10, 30, 50, 70 a 100 % obj. Výpalky byly dováženy z lihovaru dvakrát za týden, přičemž jejich složení se vždy mírně lišilo.

Tomu při kofermentaci odpovídalo kolísání zatížení fermentoru organickými látkami v rozsahu od 0,7 do 1,9 kg_{VS}·m⁻³·d⁻¹. Velikost denní dávky vstupní směsi byla zvolena 1 dm³ (1,67 % reakčního objemu). Teoretická hydraulická doba zdržení substrátu ve fermentoru díky občasné vynechaným dávkám (o víkendech a svátcích) vyšla v jednotlivých obdobích kofermentace od 39 do 87 dnů, nejčastěji však 60 dnů.

Tabulka 1 Průměrné parametry modelových kosubstrátů

Ukazatel	Značka, jednotka	Hovězí kejda Pustějov	Lihovarské výpalky z ovoce	Lihovarské výpalky z odpadních cukrovin
Základní parametry				
Sušina celková	TS, % hm.	7,5	8,0	9,0
Spalitelné látky (ztráta žháním)	ZŽ, % v sušině	80,0	90,6	95,4
Celkový organický uhlík	TOC, % sušiny	35,1	29,8	28,5
Chemická spotřeba kyslíku	CHSK _{Cr} , mg/dm ³	79560	65350	115340
pH	–	6,9	3,6	3,7
Lipidy	g/kg v sušině	32,0	6,5	161,0
Škrob	g/kg v sušině	70,0	30,8	15,4
Vláknina	g/kg v sušině	146,7	106,1	21,8
Dusík celkový	N _C , % v sušině	5,83	1,31	3,15
Dusík amoniakální	N _{NH4+} , mg/kg v suš.	21427	1763	9820
Dusík dusičnanový	N _{NO3-} , mg/kg v suš.	732	152	1150
Fosfor	P _C , mg/kg v sušině	8112	1711	2625
Vápník	Ca, % hm.	4,0	0,3	0,4
Draslík	K, % hm.	3,4	1,8	0,7
Hořčík	Mg, % hm.	0,8	0,1	0,2
Síra celková	S _C , g/kg v sušině	4,6	0,6	1,8
Rizikové prvky				
Arsen	As, mg/kg v sušině	<0,5	0,68	<0,50
Kadmium	Cd, mg/kg v sušině	0,26	0,21	0,34
Chrom	Cr, mg/kg v sušině	8,34	<4,45	3,22
Měď	Cu, mg/kg v sušině	446	69,25	28,3
Rtuť	Hg, mg/kg v sušině	0,033	0,098	0,029
Nikl	Ni, mg/kg v sušině	4,71	3,78	3,45
Olovo	Pb, mg/kg v sušině	<2,5	2,63	<2,5
Zinek	Zn, mg/kg v sušině	323	127,1	48,6
Absorbovatelné org. halogeny	AOX, mg/kg v	22	<10	<10
Níže mastné kyseliny				
Kyselina octová	mg/kg pův. vzorku	2450	10180	360
Kyselina propionová	mg/kg pův. vzorku	1365	<100	<100
Kyselina máselná	mg/kg pův. vzorku	<100	<100	<100
Kyselina mléčná	mg/kg pův. vzorku	635	8365	<100
Indikátorové mikroorganismy				
Enterokoky	KTJ/g	4 × 10 ⁴	0	0
Termotolerantní koliformní bakterie	KTJ/g	1 × 10 ⁴	0	0
Salmonella	nález	Negativní	Negativní	Negativní
Celkový počet mikroorganismů	CPM, KTJ/g	–	252,5	0
Termofilní mikroorganismy	KTJ/g	1 × 10 ⁴	375	0
Mezofilní bakterie	KTJ/cm ³	9 × 10 ⁷	167,5	0
Psychrofilní bakterie	KTJ/cm ³	6 × 10 ⁶	110	0

Poznámka: Jsou uvedeny aritmetické průměry výsledků vždy nejméně z pěti analyzovaných vzorků materiálu.

Výsledky

V tabulce 1 jsou uvedeny analyticky stanovené parametry referenčního substrátu (hovězí kejdy) a obou druhů testovaných kosubstrátů. Prvním kosubstrátem jsou lihovarské výpalky sezónního charakteru – výpalky z ovoce (získány z destilace směsi ovoce – jablka, švestky, hrušky). Druhým kosubstrátem jsou lihovarské výpalky ze směsného odpadu z výroby cukrovinek (čokolády, oplatků, sušenek apod. z podniku Opávia – LU, a. s.) – dále jen lihovarské výpalky z odpadních cukrovinek.

Modelová kofermentace lihovarských výpalků z ovoce

V modelovém fermentoru (označen M2) byla po počáteční fázi zapracování na hovězí kejdu¹ kofermentována hovězí kejda s lihovarskými výpalky z ovoce. Naměřené a odpovídající dopočtené parametry jsou uvedeny v tabulce 2. Graficky je průběh zkoušky znázorněn v grafu na obrázku 1.

Nejprve byla denně dávkována vstupní směs s 10 % obj. ovocných výpalků a měrnou hmotností $1015 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Proces kofermentace byl při zatížení fermentoru $1,032 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ organických látek sledován 21 dnů. Rozdíl obsahu organických látek ve vstupní směsi a v digestátu byl v tomto období naměřen průměrně 1,9 % hm. vzorku, z čehož vychází účinnost odstranění organických látek procesem 32 %. Průměrně bylo denně produkováno $37 \text{ dm}_N^3 \cdot \text{d}^{-1}$ bioplynu, respektive $21,47 \text{ dm}_N^3 \cdot \text{d}^{-1}$ methanu.

Obsah sulfanu v bioplynu nepřesáhl 1000 ppm. Produkce methanu vztažená na jednotku objemu reaktoru byla průměrně $0,358 \text{ m}_N^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Produkce methanu vztažená na hmotnostní jednotku přivedených organických látek vyšla průměrně $0,347 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSp}}^{-1}$ a produkce methanu vztažená na hmotnostní jednotku odstraněných organických látek vyšla průměrně $1,09 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSo}}^{-1}$.

Poté byl podíl ovocných výpalků ve vstupní směsi navýšen na 30 % obj. Proces byl při zatížení přibližně $0,847 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ organických látek sledován 19 dnů. Došlo ke snížení produkce methanu z hmotnostní jednotky odstraněných organických látek na $0,82 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSo}}^{-1}$.

Po následném zvýšení podílu výpalků ve vstupní směsi na 50 % obj. byl proces při zatížení organickými látkami $0,724 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ sledován dalších 21 dnů. Produkce methanu vztažená na hmotnostní jednotku odstraněných organických látek byla zjištěna $1,53 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSo}}^{-1}$, bylo tedy přistoupeno k dalšímu navýšení podílu výpalků ve vstupní směsi na 70 % obj.

Při zatížení $1,110 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ organických látek byl proces kofermentace sledován 24 dnů. Produkce methanu vzhledem k jednotce objemu reaktoru dále narostla, ale vzhledem ke hmotnostní jednotce odstraněných organických látek došlo k poklesu (na $0,64 \text{ m}_N^3$ methanu z $1 \text{ kg}_{\text{VSo}}$).

V závěrečném období procesu byla hovězí kejda zcela vypuštěna ze vstupní směsi, byly fermentovány pouze lihovarské výpalky z ovoce, přičemž bylo zvýšeno jejich pH z přibližně 3,6 na 6,0 aplikací 4 g oxidu vápenatého na 1 dm^3 výpalků. Při zatížení $1,369 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ byl proces sledován 8 dnů. Poté bohužel došlo k výpadku dodávek výpalků (změně podmínek v lihovaru). Zaznamenána byla dosud nejvyšší produkce methanu vzhledem k objemové jednotce reakčního prostoru fermentoru ($0,478 \text{ m}_N^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$), což představuje 166 % odpovídající produkce methanu z referenční hovězí kejdy), ale zároveň nejnižší produkce methanu na jednotku odstraněných organických látek (pouze přibližně $0,48 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSo}}^{-1}$).

Modelová kofermentace lihovarských výpalků z odpadních cukrovinek

V modelovém fermentoru (označen M4) byla po počáteční fázi zapracování na hovězí kejdu¹ kofermentována hovězí kejda s lihovarskými výpalky z odpadních cukrovinek. Naměřené a odpovídající dopočtené parametry jsou uvedeny v tabulce 3. Graficky je průběh zkoušky znázorněn v grafu na obrázku 2.

Tabulka 2: Parametry modelové kofermentace hovězí kejdy s lihovarskými výpalky z ovoce

Období a: Kofermentace hovězí kejdy s 10% lihovarských výpalků z ovoce, zatížení $1,03 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, doba zdržení 60 d

PROCES			VSTUPNÍ SMĚS									DIGESTÁT				Produkce bioplynu						η	CH ₄	Produkce methanu			
Stav	Dny	t	D	ρ	Z	HRT	pH	TS	VS	VS _{TS}	pH	TS	VS	VS _{TS}	B _N	B _{TS}	B _o	B _{VSp}	B _{VSo}	B _r	M _N			M _r	M _{VSp}	M _{VSo}	
ukončeno	21	°C	dm ³ ·d ⁻¹	%·d ⁻¹	kg·dm ⁻³	kg _{VS} ·m ⁻³ ·d ⁻¹	d	-	%hm	%hm	%hm	-	%hm	%hm	%hm	dm ³ ·d ⁻¹	m ³ ·kg _{TS} ⁻¹	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	m ³ ·kg _{VSp} ⁻¹	m ³ ·kg _{VSo} ⁻¹	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	%	%obj	dm ³ ·d ⁻¹	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	m ³ ·kg _{VSp} ⁻¹	m ³ ·kg _{VSo} ⁻¹
PRŮMĚR	41		1.00	1.67	1.015	1.032	60	7	7	6	90	8	6	4	73	37	0.54	37.1	0.60	1.88	0.62	32	56	21.47	0.358	0.347	1.09

Období b: Kofermentace hovězí kejdy s 30% lihovarských výpalků z ovoce, zatížení $0,85 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, doba zdržení 60 d

PROCES			VSTUPNÍ SMĚS								DIGESTÁT				Produkce bioplynu						η	CH ₄	Produkce methanu				
Stav	Dny	t	D		ρ	Z	HRT	pH	TS	VS	VS _{TS}	pH	TS	VS	VS _{TS}	B _N	B _{TS}	B _o	B _{VSp}	B _{VSo}			B _r	M _N	M _r	M _{VSp}	M _{VSo}
ukončeno	19	°C	dm ³ ·d ⁻¹	%·d ⁻¹	kg·dm ⁻³	kg _{VS} ·m ⁻³ ·d ⁻¹	d	-	%hm	%hm	%hm	-	%hm	%hm	%hm	dm _N ³ ·d ⁻¹	m _N ³ ·kg _{TS} ⁻¹	m _N ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	m _N ³ ·kg _{VSp} ⁻¹	m _N ³ ·kg _{VSo} ⁻¹	m _N ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	%	%obj	dm _N ³ ·d ⁻¹	m _N ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	m _N ³ ·kg _{VSp} ⁻¹	m _N ³ ·kg _{VSo} ⁻¹
PRŮMĚR	39		1.00	1.67	1.016	0.847	60	7	6	5	83	8	4	3	71	30	0.49	29.7	0.59	1.46	0.50	40	54	16.69	0.278	0.329	0.82

Období c: Kofermentace hovězí kejdy s 50% lihovarských výpalků z ovoce, zatížení $0,72 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, doba zdržení 55 d

PROCES			VSTUPNÍ SMĚS								DIGESTÁT				Produkce bioplynu						η	CH ₄	Produkce methanu				
Stav	Dny	t	D	ρ	Z	HRT	pH	TS	VS	VS _{TS}	pH	TS	VS	VS _{TS}	B _N	B _{TS}	B _o	B _{VSp}	B _{VSo}	B _r			M _N	M _r	M _{VSp}	M _{VSo}	
ukončeno	21	°C	dm ³ ·d ⁻¹	%·d ⁻¹	kg·dm ⁻³	kg _{VS} ·m ⁻³ ·d ⁻¹	d	-	%hm	%hm	%hm	-	%hm	%hm	%hm	dm ³ ·d ⁻¹	m ³ ·kg _{TS} ⁻¹	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	m ³ ·kg _{VSp} ⁻¹	m ³ ·kg _{VSo} ⁻¹	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	%	%obj	dm ³ ·d ⁻¹	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	m ³ ·kg _{VSp} ⁻¹	m ³ ·kg _{VSo} ⁻¹
PRŮMĚR	39		1.08	1.81	1.017	0.724	55	6	5	4	80	8	4	3	72	30	0.56	27.7	0.69	2.38	0.50	29	62	19.25	0.321	0.443	1.53

Období d: Kofermentace hovězí kejdy se 70% lihovarských výpalků z ovoce, zatížení $1,11 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, doba zdržení 60 d

PROCES			VSTUPNÍ SMĚS								DIGESTÁT				Produkce bioplynu						η	CH ₄	Produkce methanu				
Stav	Dny	t	D	ρ	Z	HRT	pH	TS	VS	VS _{TS}	pH	TS	VS	VS _{TS}	B _N	B _{TS}	B _o	B _{Vsp}	B _{Vso}	B _r			M _N	M _r	M _{Vsp}	M _{Vso}	
ukončeno	24	°C	dm ³ .d ⁻¹	%d ⁻¹	kg.dm ⁻³	kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹	d	-	%hm	%hm	%hm	-	%hm	%hm	%hm	dm ³ .d ⁻¹	mN ³ .kg _{TS} ⁻¹	mN ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	mN ³ .kg _{Vsp} ⁻¹	mN ³ .kg _{Vso} ⁻¹	mN ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	%	%obj	dm ³ .d ⁻¹	mN ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	mN ³ .kg _{Vsp} ⁻¹	mN ³ .kg _{Vso} ⁻¹
PRŮMĚR	38	1.00	1.67	1.018	1.110	60	5	7	7	91	8	4	3	72	35	0.48	35.1	0.53	0.90	0.59	58	69	24.99	0.416	0.375	0.64	

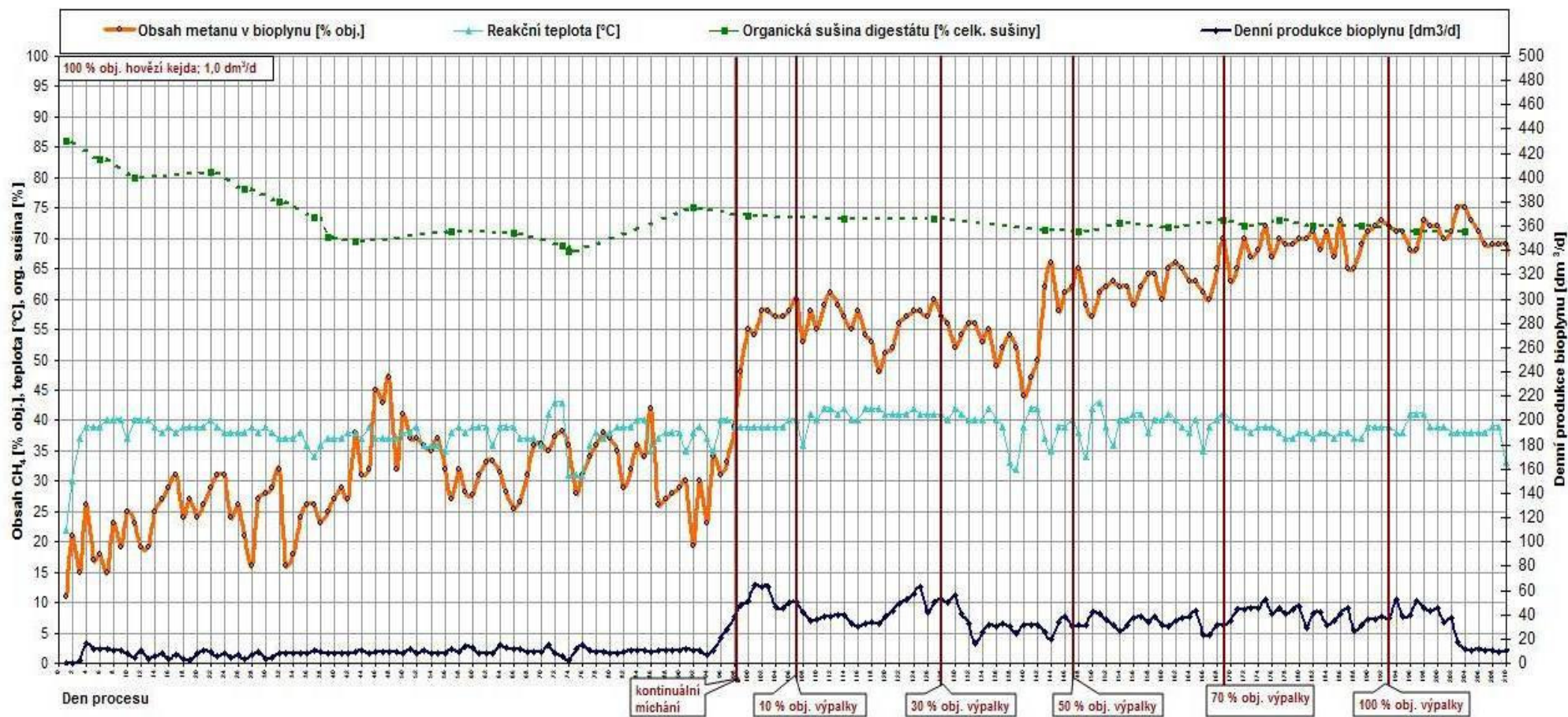
Období e: Fermentace 100 % lihovarských výpalků z ovoce, zatížení $1,37 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, doba zdržení 60 d

PROCES			VSTUPNÍ SMĚS								DIGESTÁT				Produkce bioplynu						η	CH ₄	Produkce methanu				
Stav	Dny	t	D	ρ	Z	HRT	pH	TS	VS	VS _{TS}	pH	TS	VS	VS _{TS}	B _N	B _{TS}	B _o	B _{VSp}	B _{VSo}	B _r			M _N	M _r	M _{VSp}	M _{VSo}	
ukončeno	8	°C	dm ³ ·d ⁻¹	%·d ⁻¹	kg·dm ⁻³	kg _{VS} ·m ⁻³ ·d ⁻¹	d	-	%hm	%hm	%hm	-	%hm	%hm	%hm	dm ³ ·d ⁻¹	mN ³ ·kg _{TS} ⁻¹	mN ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	mN ³ ·kg _{VSp} ⁻¹	mN ³ ·kg _{VSo} ⁻¹	mN ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	%	%obj	dm ³ ·d ⁻¹	mN ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	mN ³ ·kg _{VSp} ⁻¹	mN ³ ·kg _{VSo} ⁻¹
PRŮMĚR	40	1.00	1.67	1.020	1.369	60	4	9	8	88	8	3	2	71	39	0.42	39.2	0.48	0.66	0.65	73	71	28.66	0.478	0.349	0.48	

Vysvětlivky značení:

t - průměrná reakční teplota v průběhu modelové anaerobní fermentace	pH - záporně vzatý logaritmus koncentrace oxoniových iontů H_3O^+
D - průměrná denní dávka vstupní směsi (směsi kosubstrátů se základním substrátem); % objemu reaktoru za den	TS - obsah celkové sušiny stanovený sušením v TGA analyzátoru při 105 °C
p - průměrná hodnota měrné hmotnosti vstupní směsi	VS - obsah organické sušiny stanovený spalováním v TGA analyzátoru při 800 °C
Z - objemové zatížení reakčního prostoru přivedenými organickými látkami	VS _{TS} - obsah organických látek v celkové sušině
HRT - teoretická hydraulická doba zdržení substrátu v reakčním prostoru	η - účinnost odstranění přivedených organických látek
B _N - denní produkce suchého bioplynu přepočtená na normální podmínky (0 °C; 101,325 kPa)	CH ₄ - obsah metanu ve vlhkém bioplynu (laboratorní podmínky 25 °C; 101,350 kPa)
B _{TS} - denní produkce suchého bioplynu na hmotnostní jednotku přivedené celkové sušiny (normální podmínky)	M _N - denní produkce methanu přepočtená na normální podmínky (0 °C; 101,325 kPa)
B _O - denní produkce suchého bioplynu na objemovou jednotku spotřebované vstupní směsi (normální podmínky)	M _r - denní produkce methanu na objemovou jednotku reakčního prostoru (normální podmínky)
B _{VSp} - produkce suchého bioplynu na hmotnostní jednotku přivedených organických látek (normální podmínky)	M _{VSp} - produkce methanu na hmotnostní jednotku přivedených organických látek (normální podmínky)
B _{VSo} - produkce suchého bioplynu na hmotnostní jednotku odstraněných organických látek (normální podmínky)	M _{VSo} - produkce methanu na hmotnostní jednotku odstraněných organických látek (normální podmínky)
B _r - denní produkce suchého bioplynu na objemovou jednotku reakčního prostoru (normální podmínky)	

Kofermentace hovězí kejdy s lihovarskými výpalky ze směsi ovoce (jablka, hrušky, švestky)

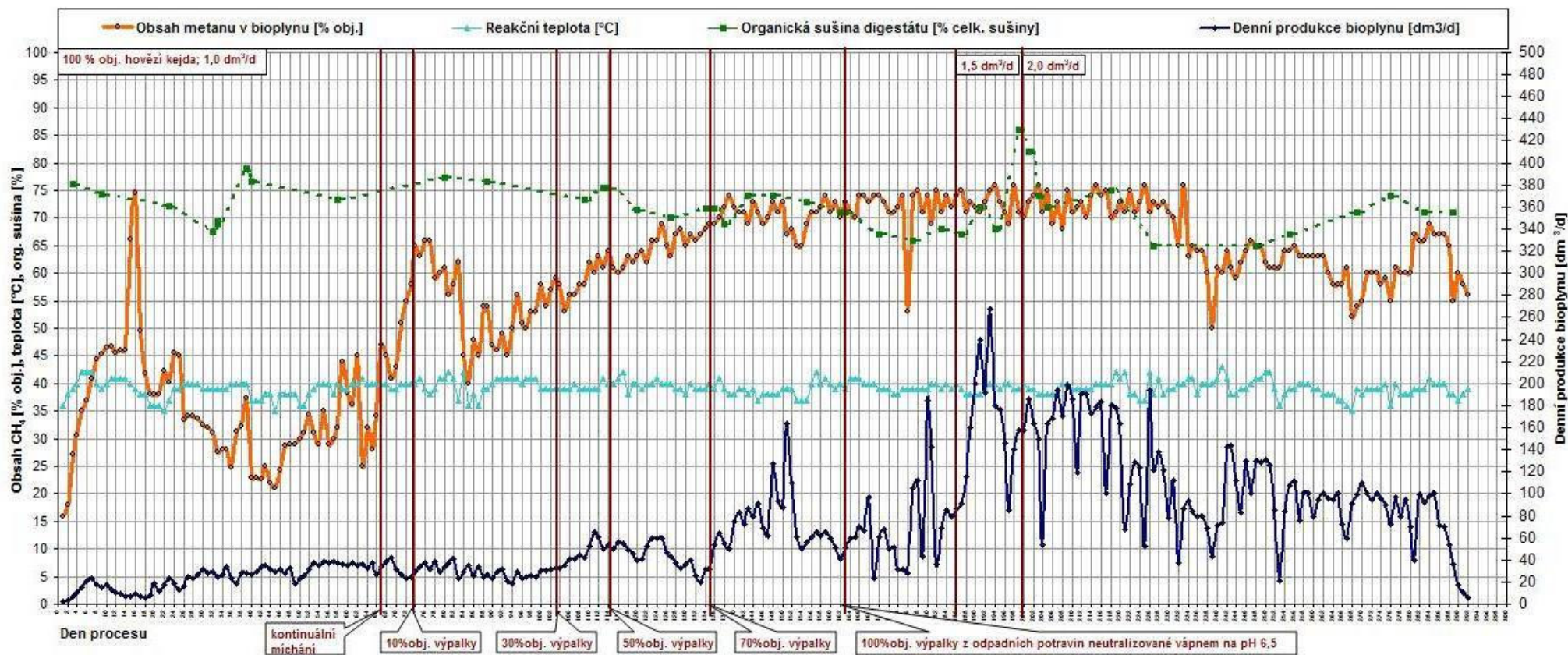


Obrázek 1: Grafický záznam modelové kofermentace lihovarských výpalků z ovoce

Tabulka 3 Parametry modelové kofermentace hovězí kejdy s lihovarskými výpalky z odpadních cukrovinek

Období a: Kofermentace hovězí kejdy s 10% lihovarských výpalků z cukrovinek, zatížení 0,91 kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹ , doba zdržení 60 d																											
PROCES			VSTUPNÍ SMĚS								DIGESTÁT				Produkce bioplynu						η	CH ₄	Produkce methanu				
Stav	Dny	t	D		ρ	Z	HRT	pH	TS	VS	VS _{TS}	pH	TS	VS	VS _{TS}	B _N	B _{TS}	B _o	B _{Vsp}	B _{Vso}			B _r	M _N	M _r	M _{Vsp}	M _{Vso}
ukončeno	31	°C	dm ³ .d ⁻¹	%d ⁻¹	kg.dm ⁻³	kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹	d	-		% hm		-		% hm		dm _N ³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{TS} ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vsp} ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vso} ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	%	% obj	dm _N ³ .d ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vsp} ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vso} ⁻¹
PRŮMĚR	40		1,00	1,67	1,015	0,905	60	7	7	5	81	8	4	3	76	27	0,41	27,3	0,50	1,33	0,45	38	53	14,99	0,250	0,276	0,73
Období b: Kofermentace hovězí kejdy s 30% lihovarských výpalků z cukrovinek, zatížení 0,78 kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹ , doba zdržení 60 d																											
PROCES			VSTUPNÍ SMĚS								DIGESTÁT				Produkce bioplynu						η	CH ₄	Produkce methanu				
Stav	Dny	t	D		ρ	Z	HRT	pH	TS	VS	VS _{TS}	pH	TS	VS	VS _{TS}	B _N	B _{TS}	B _o	B _{Vsp}	B _{Vso}			B _r	M _N	M _r	M _{Vsp}	M _{Vso}
ukončeno	10	°C	dm ³ .d ⁻¹	%d ⁻¹	kg.dm ⁻³	kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹	d	-		% hm		-		% hm		dm _N ³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{TS} ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vsp} ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vso} ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	%	% obj	dm _N ³ .d ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vsp} ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vso} ⁻¹
PRŮMĚR	39		1,00	1,67	1,018	0,781	60	7	6	5	81	8	5	3	74	41	0,71	41,3	0,88	3,24	0,69	27	59	24,93	0,415	0,532	1,96
Období c: Kofermentace hovězí kejdy s 50% lihovarských výpalků z cukrovinek, zatížení 0,89 kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹ , doba zdržení 55 d																											
PROCES			VSTUPNÍ SMĚS								DIGESTÁT				Produkce bioplynu						η	CH ₄	Produkce methanu				
Stav	Dny	t	D		ρ	Z	HRT	pH	TS	VS	VS _{TS}	pH	TS	VS	VS _{TS}	B _N	B _{TS}	B _o	B _{Vsp}	B _{Vso}			B _r	M _N	M _r	M _{Vsp}	M _{Vso}
ukončeno	20	°C	dm ³ .d ⁻¹	%d ⁻¹	kg.dm ⁻³	kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹	d	-		% hm		-		% hm		dm _N ³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{TS} ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vsp} ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vso} ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	%	% obj	dm _N ³ .d ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vsp} ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vso} ⁻¹
PRŮMĚR	40		1,08	1,81	1,021	0,886	55	7	6	5	82	8	4	3	72	40	0,63	37,1	0,76	2,09	0,67	36	64	26,72	0,445	0,503	1,39
Období d: Kofermentace hovězí kejdy se 70% lihovarských výpalků z cukrovinek, zatížení 1,40 kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹ , doba zdržení 60 d																											
PROCES			VSTUPNÍ SMĚS								DIGESTÁT				Produkce bioplynu						η	CH ₄	Produkce methanu				
Stav	Dny	t	D		ρ	Z	HRT	pH	TS	VS	VS _{TS}	pH	TS	VS	VS _{TS}	B _N	B _{TS}	B _o	B _{Vsp}	B _{Vso}			B _r	M _N	M _r	M _{Vsp}	M _{Vso}
ukončeno	28	°C	dm ³ .d ⁻¹	%d ⁻¹	kg.dm ⁻³	kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹	d	-		% hm		-		% hm		dm _N ³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{TS} ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vsp} ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vso} ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	%	% obj	dm _N ³ .d ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vsp} ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vso} ⁻¹
PRŮMĚR	39		1,00	1,67	1,024	1,400	60	6	9	8	92	8	4	3	72	64	0,71	64,3	0,77	1,17	1,07	66	70	46,79	0,780	0,557	0,85
Období e: Fermentace 100% lihovarských výpalků z cukrovinek, zatížení 1,05 kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹ , doba zdržení 87 d																											
PROCES			VSTUPNÍ SMĚS								DIGESTÁT				Produkce bioplynu						η	CH ₄	Produkce methanu				
Stav	Dny	t	D		ρ	Z	HRT	pH	TS	VS	VS _{TS}	pH	TS	VS	VS _{TS}	B _N	B _{TS}	B _o	B _{Vsp}	B _{Vso}			B _r	M _N	M _r	M _{Vsp}	M _{Vso}
ukončeno	23	°C	dm ³ .d ⁻¹	%d ⁻¹	kg.dm ⁻³	kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹	d	-		% hm		-		% hm		dm _N ³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{TS} ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vsp} ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vso} ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	%	% obj	dm _N ³ .d ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vsp} ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vso} ⁻¹
PRŮMĚR	39		0,69	1,15	1,028	1,051	87	6	11	9	81	8	4	2	68	62	0,80	90,2	0,98	1,35	1,03	73	72	45,96	0,766	0,729	1,00
Období f: Fermentace 100% lihovarských výpalků z cukrovinek, zatížení 1,89 kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹ , doba zdržení 39 d																											
PROCES			VSTUPNÍ SMĚS								DIGESTÁT				Produkce bioplynu						η	CH ₄	Produkce methanu				
Stav	Dny	t	D		ρ	Z	HRT	pH	TS	VS	VS _{TS}	pH	TS	VS	VS _{TS}	B _N	B _{TS}	B _o	B _{Vsp}	B _{Vso}			B _r	M _N	M _r	M _{Vsp}	M _{Vso}
ukončeno	107	°C	dm ³ .d ⁻¹	%d ⁻¹	kg.dm ⁻³	kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹	d	-		% hm		-		% hm		dm _N ³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{TS} ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vsp} ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vso} ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	%	% obj	dm _N ³ .d ⁻¹	m _N ³ .m ⁻³ .d ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vsp} ⁻¹	m _N ³ .kg _{Vso} ⁻¹
PRŮMĚR	39		1,52	2,53	1,028	1,894	39	6	8	7	93	7	4	3	72	101	0,82	66,3	0,89	1,46	1,68	61	66	69,07	1,151	0,608	1,00

Kofermentace hovězí kejdy s lihovarskými výpalky z odpadních cukrovinek (čokoláda, oplatky, sušenky)



Obrázek 2: Grafický záznam modelové kofermentace lihovarských výpalků z odpadních cukrovinek

Nejprve byla denně dávkována vstupní směs s 10 % obj. lihovarských výpalků z odpadních cukrovinek a měrnou hmotností 1015 kg.m^{-3} . Proces kofermentace byl při zatížení fermentoru $0,905 \text{ kg}_{\text{VS}}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ organických látek sledován 31 dnů. Rozdíl obsahu organických látek ve vstupní směsi a v digestátu byl v tomto období zjištěn průměrně 2,1 % hm. vzorku, z čehož vychází účinnost odstranění organických látek procesem 38 %. Průměrně bylo denně produkováno $27 \text{ dm}_N^3.\text{d}^{-1}$ bioplynu, respektive $15 \text{ dm}_N^3.\text{d}^{-1}$ methanu.

Obsah sulfanu v bioplynu nepřesáhl 1000 ppm. Produkce methanu vztažená na jednotku objemu reaktoru byla průměrně $0,250 \text{ m}_N^3.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Produkce methanu vztažená na hmotnostní jednotku přivedených organických látek vyšla průměrně $0,276 \text{ m}_N^3.\text{kg}_{\text{VSp}}^{-1}$ a produkce methanu vztažená na hmotnostní jednotku odstraněných organických látek vyšla průměrně $0,730 \text{ m}_N^3.\text{kg}_{\text{VSo}}^{-1}$.

Poté byl podíl lihovarských výpalků ve vstupní směsi navýšen na 30 % obj. Proces byl při zatížení přibližně $0,781 \text{ kg}_{\text{VS}}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ organických látek sledován 10 dnů. Došlo ke zvýšení produkce methanu z hmotnostní jednotky odstraněných organických látek na $1,96 \text{ m}_N^3.\text{kg}_{\text{VSo}}^{-1}$.

Po následném zvýšení podílu výpalků ve vstupní směsi na 50 % obj. byl proces při zatížení organickými látkami $0,886 \text{ kg}_{\text{VS}}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ sledován dalších 20 dnů. Produkce methanu vztažená na hmotnostní jednotku odstraněných organických látek byla zjištěna $1,39 \text{ m}_N^3.\text{kg}_{\text{VSo}}^{-1}$ bylo tedy přistoupeno k dalšímu navýšení podílu výpalků ve vstupní směsi na 70 % obj.

Při zatížení fermentoru $1,110 \text{ kg}_{\text{VS}}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ organických látek ze směsi tvořené ze 70 % výpalky a z 30 % hovězí kejdy byl proces kofermentace sledován 28 dnů. Produkce methanu vzhledem k jednotce objemu reaktoru narostla na $0,780 \text{ m}_N^3.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, ale vzhledem ke hmotnostní jednotce odstraněných organických látek došlo k poklesu (na $0,85 \text{ m}_N^3$ methanu z $1 \text{ kg}_{\text{VSo}}$).

Dále byl proces 23 dnů sledován při dávkování pouze samostatných výpalků (bez podílu hovězí kejdy). Hodnota pH výpalků byla zvýšena z přibližně 3,7 na 6,0 aplikací 4 g oxidu vápenatého na 1 dm^3 výpalků. Při zatížení fermentoru $1,051 \text{ kg}_{\text{VS}}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ organických látek byla zjištěna produkce methanu $0,766 \text{ m}_N^3.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, respektive $1,00 \text{ m}_N^3.\text{kg}_{\text{VSo}}^{-1}$.

V závěrečném období procesu byly rovněž fermentovány pouze samotné lihovarské výpalky z odpadních cukrovinek, ale zatížení fermentoru organikou bylo zvýšeno na $1,894 \text{ kg}_{\text{VS}}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Byl zjištěn nárůst produkce methanu na $1,151 \text{ m}_N^3.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ (to představuje přibližně 400 % oproti produkci z referenční hovězí kejdy), ale vzhledem ke hmotnostní jednotce odstraněných organických látek již k dalšímu navýšení produkce methanu nedošlo. Stále byl produkován přibližně 1 m_N^3 methanu z kilogramu odstraněných látek.

Diskuze výsledků

Provedené kontinuální modelové zkoušky potvrdily vhodnost lihovarských výpalků k výrobě bioplynu. Oba testované druhy lihovarských výpalků bylo po přechodné fázi kofermentace s hovězí kejdou (adaptací mikroorganismů) možno fermentovat i samostatně, přičemž uplatněnou korekci pH z hodnoty 3,6 na 6,0 (pomocí 4 g oxidu vápenatého na 1 dm^3 výpalků) pravděpodobně nebylo nutné provádět. Lihovarské výpalky z ovoce (jablek, švestek a hrušek) produkovaly při kontinuálním testu výrazně méně bioplynu respektive methanu než lihovarské výpalky z odpadních cukrovinek (z výroby čokolády, oplatků a pečených cukrovinek v podniku Opávia – LU, a. s.). Je to dáno především o 1 % hm. vyšším průměrným obsahem celkové sušiny a především vyšším obsahem organických látek v sušině u lihovarských výpalků z odpadních cukrovinek (až 95 % hm sušiny).

Zatímco výpalky z ovoce obsahovaly méně lipidů než například hovězí kejda (pouze 0,6 % hm. sušiny), obsah lipidů v lihovarských výpalcích z odpadních cukrovinek byl přibližně pětinasobný proti obsahu v hovězí kejdě (16 % hm. sušiny). Lihovarské výpalky z odpadních cukrovinek naopak obsahovaly v sušině méně vlákniny a škrobu. Z pohledu obsahu dusíku, fosforu a rizikových prvků typu arsen, kadmium, rtuť apod. se oba druhy výpalků příliš neliší a nevzdalují se ani od hodnot zjištěných u hovězí kejdy.

Lihovarské výpalky z ovoce dle očekávání obsahovaly vysokou koncentraci kyseliny octové (přibližně 1 % hm.) a dokonce i 0,8 % hm. kyseliny mléčné. U výpalků z odpadních cukrovinek nebyly zjištěny výrazné koncentrace organických kyselin.

Naměřené produkce methanu z jednotky hmotnosti anaerobním procesem odstraněných organických látek naznačují, že k nejkvalitnějšímu vlivu výpalků na anaerobní rozkladný proces docházelo při 50 % obj. ovocných výpalků ve vstupní směsi s kejdou, respektive při 30 % obj. lihovarských výpalků z odpadních cukrovinek ve vstupní směsi s kejdou (viz poslední sloupec tabulek 2 a 3). Zvolíme-li měrné zatížení jednostupňového mezofilního fermentoru organickými látkami přibližně $1,0 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, lze kofermentací ovocných výpalků s hovězí kejdou při 50%ním podílu výpalků ve vstupní směsi dosáhnout přibližně 12%ního zvýšení produkce methanu (vztaženo na jednotku objemu reaktoru a den) oproti digesci samotné hovězí kejdy. V případě obdobné kofermentace 50 % výpalků z odpadních cukrovinek lze očekávat přibližně 55%ní zvýšení produkce methanu (opět vztaženo na jednotku objemu reaktoru a den).

Dosažené výsledky byly porovnány s daty v literatuře. Selly⁶ uvádí pro lihovarské výpalky měrnou produkci bioplynu 0,870 až 1,000 $\text{m}_\text{N}^3 \cdot \text{kg}_{\text{ZZ}}^{-1}$ (vztaženo na ztrátu žháním výpalků). Námi naměřená produkce bioplynu při fermentaci 100 % výpalků z ovoce činí nízkých 0,480 $\text{m}_\text{N}^3 \cdot \text{kg}_{\text{VS}}^{-1}$ (vztaženo na organické látky výpalků, stanovené spálením při 800 °C), ale pro lihovarské výpalky z odpadních cukrovinek byla naměřena maximální produkce bioplynu 0,980 $\text{m}_\text{N}^3 \cdot \text{kg}_{\text{VS}}^{-1}$. Das⁷ a Sales⁸ uvádějí, že energetický obsah bioplynu z mezofilní digesce lihovarských výpalků je vyšší než energie potřebná pro destilaci, při níž výpalky vznikají. Lze předpokládat, že výpalky z ovoce budou vždy spíše na spodní mezi rozsahu produkce bioplynu (oproti například výpalkům ze pšenice, kukuřice či brambor).

Závěr

Výsledky získané v rámci výše diskutovaných modelových kontinuálních testů prokazují vhodnost lihovarských výpalků z ovoce a z odpadních cukrovinek k výrobě bioplynu v kofermentačních bioplynových stanicích. Lze doporučit i fermentaci samotných lihovarských výpalků například v místě vzniku, problémem ovšem bude měnící se skladba surovin lihovaru, kdy běžná surovina (obilí, brambory) je sezónně či občasné doplňována ovocem, melasou nebo sacharidovými a tukovými odpady z potravinářského průmyslu. Uvedené zkoušky byly provedeny v počáteční fázi řešení výzkumného projektu¹. Ověření měrné produkce methanu z lihovarských výpalků vyrobených z nejčastěji používaných surovin bude provedeno v rámci dalšího řešení výzkumného projektu s důrazem na delší dobu trvání kofermentační zkoušky.

Literatura

1. Projekt Ministerstva průmyslu a obchodu programu IMPULS ev. č. FI-IM4/215 „*Výzkum a vývoj nových technologií kofermentace zemědělských odpadů a dalších biogenních materiálů s cílem zvýšení energetické a ekonomické efektivity procesu*“, řešeno Centrem environmentálních technologií VŠB – TU Ostrava ve spolupráci s firmou Vítkovice – ENVI, a.s., 2007.
2. Obroučka K. a kol: Závěrečná zpráva o řešení veřejné zakázky v programu IMPULS ev. č. FI-IM4/215 u spolupříjemce VŠB – TU Ostrava. „*Výzkum a vývoj nových technologií kofermentace zemědělských odpadů a dalších biogenních materiálů s cílem zvýšení energetické a ekonomické efektivity procesu*“. Centrum environmentálních technologií VŠB-TUO, Ostrava leden 2008.
3. Váňa J., Usták S.: Nutriční obohacení statkových hnojiv vhodnými druhy odpadů ze zpracování rostlinných surovin. Metodika pro praxi. Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i. ve spolupráci s EnviBio – sdružení pro rozvoj technologií trvale udržitelného života. Dostupné z <http://www.vurv.cz/files/Publications/ISBN978-80-87011-72-0.pdf>, 2008. ISBN 978-80-87011-72-0

4. Obroučka K., Rusín J., Chamrádová K.: Modelová studie anaerobní digesce hovězí kejdy. Waste forum 2010, č. 1, ISSN 1804-0195
5. Obroučka K., Rusín J., Chamrádová K.: *Modelové ověření procesů anaerobní kofermentace hovězí kejdy s dalšími organickými odpady*. „Životní prostředí hutnictví železa a hutní druhovýroby v roce 2008“, Zaječín, sborník přednášek ISBN 978-80-248-1817-7, září 2008.
6. Selly R. J.: Komparative Anaerobic Digestion of Organic Residues, (Ed. Wise D.L.), CRC Ser. Bioenergy Systems, pp. 157 – 170, CRC Press Inc., Boca Raton, Fl. USA, 1983.
7. Das D. a sp.: Treatment of Distillery Waste by a Two Phase Biomethanation Process, Proc. Symp. IGT Energy from Biomass and Waste VIII., pp. 601 – 626, Lake Buena Vista, FA, USA, 1983.
8. Sales D. a sp.: Anaerobic Digestion Kinetics of Wine-Distilleries Wastewaters, J. Chem. Tech. Biotechnology. 45, pp. 147 – 162, 1989.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl v rámci řešení a s podporou veřejné zakázky v programu IMPULS zadavatele MPO ČR, ev. č. FI-IM4/215 s názvem „Výzkum a vývoj nových technologií kofermentace zemědělských odpadů a dalších biogenních materiálů s cílem zvýšení energetické a ekonomické efektivity procesu“.

Utilization Possibilities of Distiller Slops for Biogas Production

Karel OBROUČKA, Jiří RUSÍN, Kateřina CHAMRÁDOVÁ

Centre of environmental technologies at VSB – Technical University Ostrava

Summary

The contribution deals with the laboratory-scale model verification of anaerobic co-fermentation technologies for bovine slurry and distillery slops from fruit and confectionery waste. The model anaerobic processes performed in research project from public competition IMPULS pronounced by Ministry of Industry and Trade in the Czech Republic no. FI-IM4/215 were carried in model fermenters with identical volumes of 0,06 m³. It was confirmed that distillery slops from confectionery waste is more valuable biogas substrate than distillery slops from fruit. During anaerobic fermentation of 100% distillery slops from fruit the 0,48 m_N³ methane production per 1 kg of removed organic matter was measured. During anaerobic fermentation of 100% distillery slops from confectionery waste the 1,00 m_N³ methane production per 1 kg of removed organic matter was measured.

Key words: *fruit, confectionery waste, distillery slops, bovine slurry, co-fermentation, biogas*

Využití problematických organických odpadů k anaerobní digesci z hlediska vlastností digestátu

Karel OBROUČKA, Roman KUČA, Michaela MICHNOVÁ

VŠB-TU Ostrava, Centrum environmentálních technologií, 17. listopadu 15,
708 33 Ostrava Poruba, e-mail: karel.obroucka@vsb.cz,
roman.kuca@vsb.cz, michaela.michnova@vsb.cz

Souhrn

Článek uvádí dílčí výsledky výzkumného projektu získaného ve veřejné soutěži MŽP ev. č. SP/3g4/103/07 s názvem „Výzkum vlastností a využití digestátu z anaerobních procesů kofermentace zemědělských a dalších, zejména obtížně využitelných organických odpadů“¹. Projekt je zaměřen především na možnosti posuzování a ověřování technologií anaerobní kofermentace hovězí kejdy s jinými druhy organických odpadů, jejichž další využití v jiných technologiích nebo jinými postupy se jeví jako problematické. Výzkum klade důraz zejména na posouzení kvality a možnosti využití zbytku po anaerobní digesci (digestátu). Ze škály biologických materiálů (bioodpadů), které byly v rámci projektu¹ prozatím experimentálně ověřeny v laboratorních fermentorech, jsou v příspěvku prezentovány výsledky kofermentace odpadního zasoleného glycerolu s hovězí kejdou. Výsledky experimentu prokázaly, že bylo možno kofermentovat odpadní glycerol ve směsi s hovězí kejdou až v množství do 20 % obj. s příznivými dopady na množství a kvalitu vzniklého bioplynu a bez nepříznivých vlivů na digestát hodnocený dle současné legislativy.

Klíčová slova: anaerobní digesce, kofermentace, digestát, bioplyn, odpadní glycerol, kejda

Úvod

Anaerobní digesce (nebo též anaerobní fermentace) znamená kontrolovanou mikrobiální přeměnu organických látek bez přístupu vzduchu za vzniku plynného podílu (bioplynu) a digestátu².

Bioplyn je směs dvou hlavních plynných složek, metanu a oxidu uhličitého. Poměr těchto hlavních složek závisí na konkrétních podmínkách vzniku a kvalitě substrátu³. Nejčastěji činí součet objemových podílů metanu a oxidu uhličitého 92 až 94 % obj.⁴. Vedle metanu a oxidu uhličitého může bioplyn rovněž v závislosti na složení fermentované biomasy a podmínkách procesu obsahovat malá množství kyslíku, vodíku, dusíku, oxidu uhelnatého, sirovodíku, amoniaku, vodní páry atd.

V souvislosti s rozšiřujícím se sortimentem využitelných organických odpadů i jejich množstvím se do popředí zájmu jejich možného využití dostává proces anaerobní digesce, resp. kofermentace vybraných organických odpadů ve směsi s kejdou (obvykle hovězí, vepřovou). Přidané odpady však mohou tento proces poznamenat ve více směrech. Může dojít ke změnám množství a složení vznikajícího bioplynu, ale i k ovlivnění dynamiky procesu. Některé přísady se jen neochotně účastní procesu, případně jej zpomalují. Dostávají se tak vlastně ve větším či menším měřítku do digestátu, i když kofermentací prošly; mají tudíž na celý transformační proces negativní vliv. Jestliže tato transformace přidaných komponent probíhá s rozdílnou intenzitou, nepochybně se to projeví i na složení a jakosti digestátu. Digestátem jsou nazývány zbytky po anaerobní fermentaci (či kofermentaci) na bioplynové stanici⁵.

Na digestáty jsou z hlediska legislativního kladeny zejména hygienické požadavky. Jedná se o splnění procesních hygienizačních parametrů, splnění limitních hodnot rizikových prvků a indikátorových organismů. Legislativní opatření týkající se nakládání s digestáty jsou součástí několika zákonů, vyhlášek, nařízení apod.. Ve stručnosti současná legislativa nahlíží na digestát dle následujících požadavků:

- požadavky na digestáty používané jako hnojivo na zemědělské půdě (zákon č. 156/1998 Sb.⁶, resp. zákon č. 9/2009 Sb.⁷, vyhláška č. 474/2000 Sb.⁸, resp. vyhláška č. 271/2009 Sb.⁹ atd.),
- požadavky na digestáty z bioodpadů používané na nezemědělské půdě (vyhláška č. 341/2008 Sb.¹⁰, atd.),
- požadavky na digestáty vzniklé biozplyňováním vedlejších živočišných produktů (Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1774/2002¹¹, atd.).

Experimentální část

Podstatná část experimentálních prací byla realizována na fyzikálním laboratorním modelu fermentoru (viz obr. 1) v laboratoři Centra environmentálních technologií VŠB-TU Ostrava. Získané výsledky z experimentu v laboratorním fermentoru je rovněž možno ověřit na poloprovozním anaerobním reaktoru o objemu 2 m³ (viz obrázek 2).

Laboratorní model se skládal ze základního reakčního článku, tvořeného anaerobním fermentorem o objemu 60 dm³, k němuž byly přiřazeny pomocné aparatury (laboratorní plynoměr, teploměry, plynojem atd.). Analýza složení bioplynu byla realizována analyzátozem Binder Combimass Ga-m s infračerveným senzorem pro měření obsahu CH₄, CO₂, O₂ a H₂S v % obj. Kofermentace probíhala v tzv. mezofilní oblasti teplot, tzn. substrát v reaktoru byl ohříván na cca 40 °C a kontinuálně promícháván pomocí nízkootáčkového elektrického motoru (cca 24 ot.min⁻¹).

Vznikající digestát byl pravidelně odebírán a testován na obsah celkové sušiny, obsah organických látek, obsah celkového organického uhlíku, obsah celkového dusíku, obsah amoniakálního dusíku, obsah dusičnanového dusíku, Ca, Mg, K, P, S, těžké kovy, nižší mastné kyseliny, termotolerantní koliformní bakterie, enterokoky, Salmonella spp., důkazový test Salmonella, počty mikroorganismů atd. Analýzy byly prováděny jak v laboratořích našeho pracoviště, tak zejména v akreditované Laboratoři Morava, s. r. o. Uvedené parametry byly sledovány jak z hlediska současné legislativy, tak z hlediska procesního.



Obrázek 1: Laboratorní fermentory



Obrázek 2: Poloprovozní fermentor

V rámci výzkumného projektu¹ proběhla v laboratorních fermentorech kofermentace hovězí kejdy s odpadními materiály z různých průmyslových odvětví (potravinářský, farmaceutický, oleochemický průmysl apod.) V tomto příspěvku je podrobněji prezentován experiment kofermentace odpadního glycerolu s hovězí kejdou. Experimentální ověření modelové kofermentace jednotlivých materiálů (odpadů) s hovězí kejdou probíhá obvykle po dobu několika měsíců. Během procesu kofermentace je sledován vliv postupně navyšovaného podílu kosubstrátů (odpadů) ve směsi s hovězí kejdou jak na množství a kvalitu bioplynu (koncentrace metanu), tak především na výslednou kvalitu digestátu.

Popis a průběh experimentu modelové kofermentace odpadního glycerolu

Jedním z odpadních materiálů, u kterého bylo předpokládáno možné využití procesem anaerobní digesce (kofermentace), byl odpadní zasolený glycerol z rektifikace surového glycerolu. Vzorek odpadního glycerolu vznikl a byl odebrán ve společnosti Glycona, s. r. o., Otrokovice, která se zabývá výrobou surového glycerolu, mastných kyselin, metanolu z glycerinové fáze apod. Odpadní glycerol je zde produkován v množství cca 5 t za den. Dále je za tepla gravitačně rozdělen na spodní solnou vrstvu (cca 3 t za den), která je odstraňována spolu s odpadními vodami na ČOV, a horní vrstvu, která je využívána do směsných krmiv (cca 2 t za den). Jiné odpadní vody s oleochemickými anaerobně rozložitelnými produkty (včetně glycerolu), vznikající ve společnosti Glycona, jsou běžně dodávány do bioplynových stanic. Z tohoto důvodu bylo cílem provedeného experimentu ověřit, zda a za jakých podmínek by bylo možno procesem anaerobní digesce využít odpadní glycerol bez jeho předchozích úprav. Výsledky základních analýz odpadního glycerolu jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Tabulka 1: Základní fyzikální a chemické parametry odpadního glycerolu

C celkový	C organický	N celkový	N amoniakální	S celková	Sušina celková	Spalitelné látky	pH
% _{TS}	% _{TS}	% _{TS}	mg.kg _{TS} ⁻¹	mg.kg _{TS} ⁻¹	%	% _{TS}	–
36,1	32,2	0,08	134	1210	97,6	88,24	7,88

Tabulka 2: Koncentrace těžkých kovů v odpadním glycerolu

As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
mg.kg _{TS} ⁻¹	mg.kg _{TS} ⁻¹	mg.kg _{TS} ⁻¹	mg.kg _{TS} ⁻¹	mg.kg _{TS} ⁻¹	mg.kg _{TS} ⁻¹	mg.kg _{TS} ⁻¹	mg.kg _{TS} ⁻¹	mg.kg _{TS} ⁻¹
<0,50	<0,10	9,48	<2,50	0,002	<0,50	10,4	<2,50	15,9

Samotný modelový experiment kofermentace odpadního glycerolu probíhal následujícím způsobem. Celý objem reaktoru (60 dm³) byl nejprve naplněn pouze hovězí kejdou. Po několikátýdenním „zapracování“ reaktoru hovězí kejdou (po ustálení procesu), se začal spolu s čerstvou hovězí kejdou přidávat do reaktoru odpadní glycerol v množství 2 – 20 % obj.. Substrát hovězí kejdy s glycerolem v daných poměrech byl do reaktoru dávkován denně s výjimkou víkendu. Reaktor byl provozován při mezofilních teplotních podmínkách (cca 40 °C). Základní informace o průběhu procesu anaerobní kofermentace odpadního glycerolu s hovězí kejdou jsou uvedeny v tabulce 3. Výsledné hodnoty uvedené v tabulce 3 jsou průměrné za období kofermentace substrátu o daném poměru.

Tabulka 3: Průběh anaerobní kofermentace při postupném navyšování odpadního glycerolu ve vstupním substrátu

Kofermentace hovězí kejdy s 2 % odpadního zasoleného glycerolu										
Proces		Vstupní substrát (HK 9,8 : GL 0,2)						Denní produkce bioplynu		CH ₄
Dny procesu	HRT	Denní dávka	ρ	pH	TS	VS	VS _{TS}	dm _N ³ .d ⁻¹	dm _N ³ .kg _{TS} ⁻¹	% obj
d	d	dm ³ .d ⁻¹	kg.dm ⁻³	–	% hm	% hm	% hm	dm _N ³ .d ⁻¹	dm _N ³ .kg _{TS} ⁻¹	% obj
60	86	0,70	1,020	6,7	9,7	8,0	82,4	29	420	56
Kofermentace hovězí kejdy s 5 % odpadního zasoleného glycerolu										
Proces		Vstupní substrát (HK 9,5 : GL 0,5)						Denní produkce bioplynu		CH ₄
Dny procesu	HRT	Denní dávka	ρ	pH	TS	VS	VS _{TS}	dm _N ³ .d ⁻¹	dm _N ³ .kg _{TS} ⁻¹	% obj
d	d	dm ³ .d ⁻¹	kg.dm ⁻³	–	% hm	% hm	% hm	dm _N ³ .d ⁻¹	dm _N ³ .kg _{TS} ⁻¹	% obj
58	89	0,67	1,028	5,8	9,8	8,1	82,0	35	520	59

Kofermentace hovězí kejdy s 10 % odpadního zasoleného glycerolu										
Proces		Vstupní substrát (HK 9,0 : GL 1,0)						Denní produkce bioplynu		CH ₄
Dny procesu	HRT	Denní dávka	ρ	pH	TS	VS	VS _{TS}			
d	d	dm ³ .d ⁻¹	kg.dm ⁻³	–	% hm	% hm	% hm	dm _N ³ .d ⁻¹	dm _N ³ .kg _{TS} ⁻¹	% obj
51	83	0,73	1,057	4,9	17,0	14,6	85,3	64	490	60

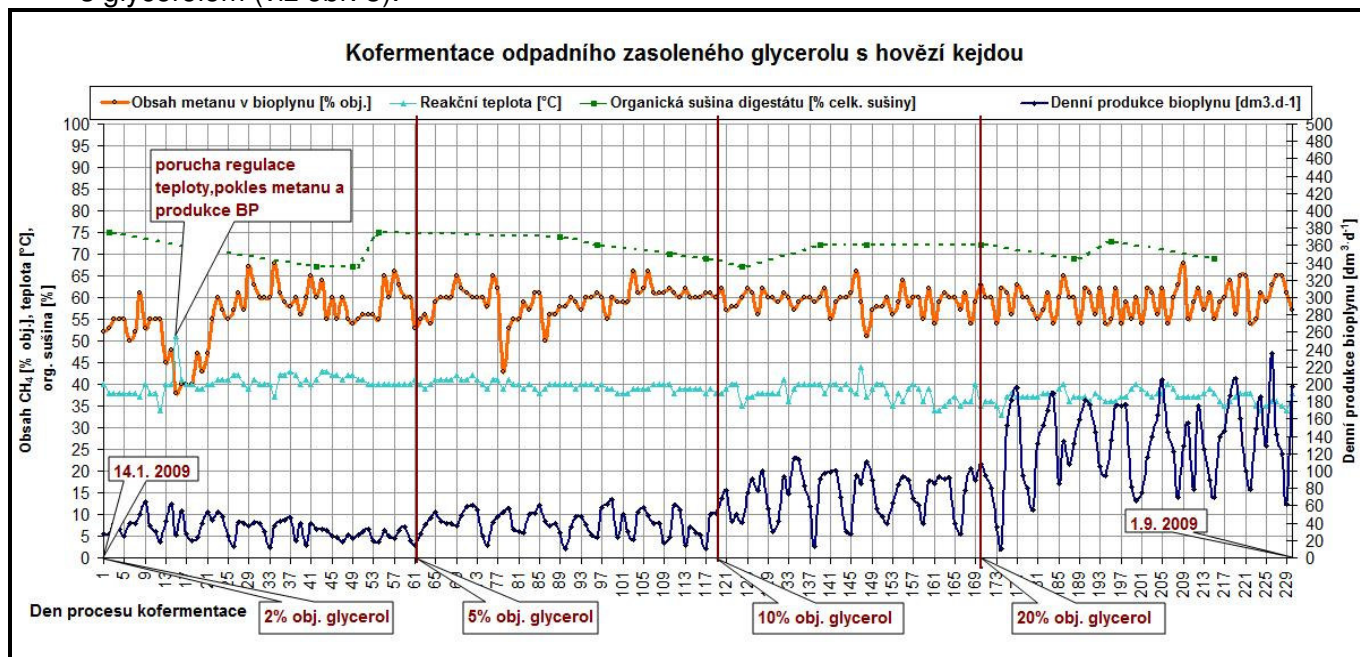
Kofermentace hovězí kejdy s 20 % odpadního zasoleného glycerolu										
Proces		Vstupní substrát (HK 8,0 : GL 2,0)						Denní produkce bioplynu		CH ₄
Dny procesu	HRT	Denní dávka	ρ	pH	TS	VS	VS _{TS}			
d	d	dm ³ .d ⁻¹	kg.dm ⁻³	–	% hm	% hm	% hm	dm _N ³ .d ⁻¹	dm _N ³ .kg _{TS} ⁻¹	% obj
61	87	0,69	1,080	4,8	27,4	23,8	87,0	116	570	59

Poznámka: HRT – teoretická hydraulická doba zdržení substrátu v reakčním prostoru, TS-celková sušina, VS-org.sušina, VS_{TS}-obsah organických látek v celkové sušině, HK-hovězí kejda, GL-odpadní glycerol

Výsledky a diskuse

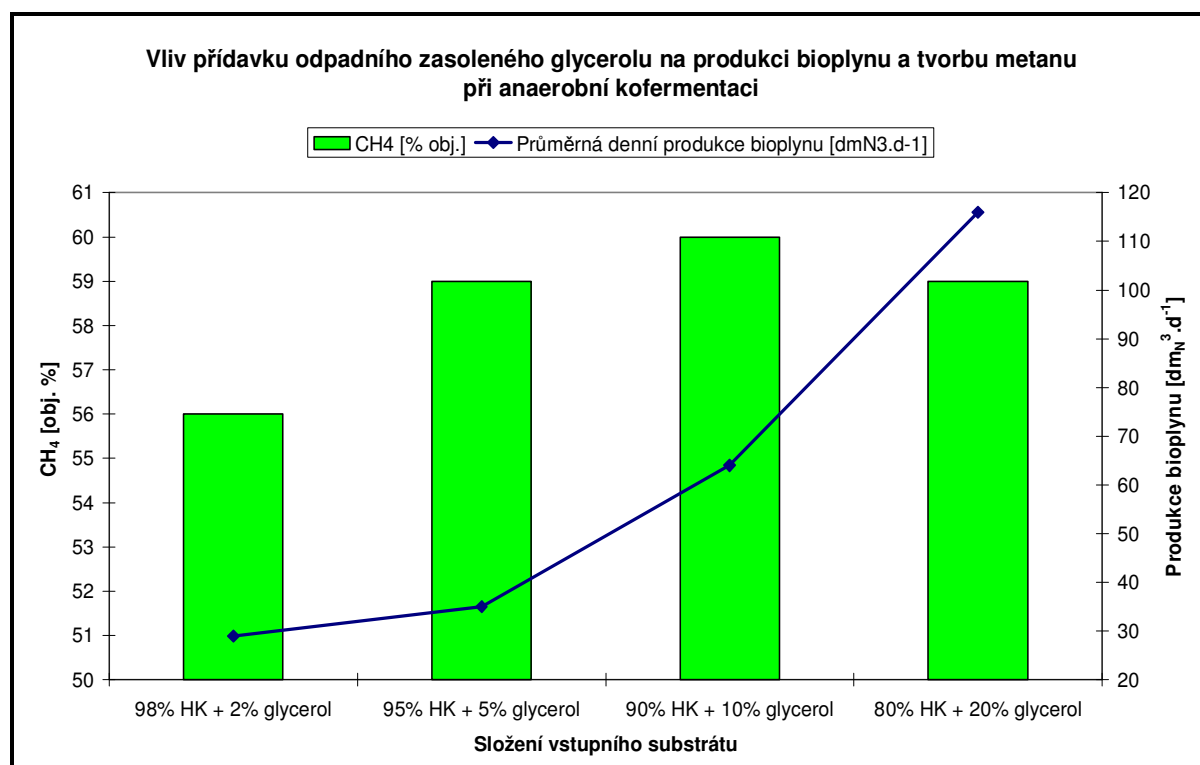
Vyhodnocení procesu z hlediska produkce a kvality bioplynu

Na základě pravidelných denních laboratorních měření koncentrací metanu v bioplynu (% obj.), produkce bioplynu (dm³.d⁻¹), reakčních teplot (°C) a organické sušiny v digestátech (% celkové sušiny) byly graficky zpracovány průběhy anaerobní kofermentace hovězí kejdy s glycerolem (viz obr. 3).



Obrázek 3: Kofermentace hovězí kejdy a odpadního glycerolu

Na obrázku 4 je graficky znázorněn vliv přídavků odpadního glycerolu na produkci bioplynu a tvorbu metanu při anaerobní kofermentaci. Uvedené hodnoty koncentrací metanu a produkci bioplynu jsou průměrem denních naměřených hodnot za období kofermentace vstupní směsi o daném poměru (přepočtené na normální podmínky).



Obrázek 4: Vliv přidavku odpadního zasoleného glycerolu na produkci bioplynu a tvorbu metanu při anaerobní kofermentaci

Z grafů na obrázku 3 a 4 je patrné, jak s pozvolným navyšováním odpadního glycerolu ve vstupním substrátu rostla produkce bioplynu. Koncentrace metanu v bioplynu se s navyšováním glycerolu ve vstupním substrátu výrazněji neměnila. Kolísavý trend produkce bioplynu a koncentrací metanu patrný v grafu na obr. 3, byl způsoben především víkendovými pauzami dávkování substrátu.

Vyhodnocení procesu z hlediska kvality digestátu

Digestát byl hodnocen především z hlediska současné legislativy, a to dle jeho možné aplikace na půdy využívané v zemědělství podle vyhlášky MZe č. 474/2000 Sb.⁸ (resp. dle novely č. 271/2009 Sb.⁹) a aplikace digestátu na půdy nezemědělské dle vyhlášky MŽP č. 341/2008 Sb.¹⁰.

Pokud je výstup z BPS aplikován na zemědělskou půdu za účelem hnojení v souladu se zákonem č. 156/1998 Sb.⁶ (resp. zákonem č. 9/2009 Sb.⁷), o hnojivech, pomocných látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd, případně je-li dále zpracováván jako organické hnojivo a následně aplikován na zemědělskou půdu, nejedná se v tomto případě o odpad, ale o hnojivo a je třeba dále postupovat podle příslušných předpisů MZe. Dle zákona⁶ byla rovněž zavedena povinnost registrace pro veškeré digestáty vyráběné s použitím odpadů (např. kaly, vedlejší živočišné zbytky apod.), včetně těch, které nejsou uváděny do oběhu. V srpnu 2009 vešla v platnost novela vyhlášky č. 474/2000 Sb.⁸, vyhláška č. 271/2009 Sb.⁹, o stanovení požadavků na hnojiva. Dle této vyhlášky je digestát organické hnojivo typ 18.1 e) a musí splňovat limitní hodnoty rizikových prvků uvedených v příloze č. 1, tabulka č. 2 b) nebo c) této vyhlášky⁹.

Digestáty vzniklé kofermentací bioodpadů a používané mimo zemědělskou a lesní půdu se nazývají rekultivační digestáty. Tuto problematiku řeší vyhláška č. 341/2008 Sb.¹⁰, upravující podrobnosti nakládání s biologicky rozložitelnými odpady (bioodpady). Tato vyhláška uvádí seznam bioodpadů využitelných v různých zařízeních pro jejich zpracování (příloha č. 1 této vyhlášky). Výstupy z BPS se v této vyhlášce dělí do 4 skupin a 2. skupina ještě na 3 třídy podle způsobu jejich použití. Rekultivační digestáty je možno použít např. na

povrchu terénu u rekreačních a sportovních zařízení, v městských parcích, při rekultivaci v průmyslových zónách nebo pro rekultivační vrstvy skládek^{10, 12}.

Tabulka 4: Výsledky analýz odebraných vzorků digestátu (včetně hovězí kejdy)

Ukazatel	Jednotka	Hovězí kejda	Digestát (100 % HK)	Digestát (2 % GL)	Digestát (5 % GL)	Digestát (10 % GL)	Digestát (20 % GL)
Sušina celková	%	7,91	4,74	4,39	5,08	5,88	7,67
Spalitelné látky	% _{TS}	78,4	74,9	70,2	71,1	68,9	65,4
pH	–	7,67	7,96	8,08	8,02	7,93	8,16
Kyselina octová	mg.kg ⁻¹	213	327	454	424	478	478
Kyselina propionová	mg.kg ⁻¹	1090	426	428	667	975	374
Kyselina máselná	mg.kg ⁻¹	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Kyselina valerová	mg.kg ⁻¹	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Kyselina mléčná	mg.kg ⁻¹	397	580	1030	661	636	1357
Celkový uhlík	% _{TS}	38,0	34,9	33,4	34,7	32,2	32,0
Celkový org. uhlík	% _{TS}	37,4	34,3	30,6	34,3	31,6	31,2
Dusík celkový	% _{TS}	5,24	6,56	8,58	7,24	6,01	4,9
Dusík amoniakální	mg.kg _{TS} ⁻¹	23800	38943	57300	53500	36300	21733
Dusík dusičnanový	mg.kg _{TS} ⁻¹	818	652	531	695	484	383
Síra celková	mg.kg _{TS} ⁻¹	3970	5610	5460	4920	5350	3830
Arsen	mg.kg _{TS} ⁻¹	<0,50	0,89	0,66	0,88	2,14	1,21
Kadmium	mg.kg _{TS} ⁻¹	0,67	0,43	0,74	0,68	0,44	0,53
Chrom	mg.kg _{TS} ⁻¹	<2,50	10,27	10,59	9,27	13,17	18,5
Měď	mg.kg _{TS} ⁻¹	696	649	582	408	314	179
Rtuť	mg.kg _{TS} ⁻¹	0,047	0,042	0,049	0,038	0,041	0,045
Molybden	mg.kg _{TS} ⁻¹	<0,50	1,30	<0,50	0,89	2,08	2,43
Nikl	mg.kg _{TS} ⁻¹	12,6	21,6	18,7	17,4	19,2	18,3
Olovo	mg.kg _{TS} ⁻¹	<2,50	4,25	<2,50	2,87	3,56	7,22
Zinek	mg.kg _{TS} ⁻¹	400	409	438	351	310	262
Vápník	mg.kg _{TS} ⁻¹	28500	30900	29500	22600	27000	15600
Draslík	mg.kg _{TS} ⁻¹	20800	42400	60600	49800	53700	61100
Hořčík	mg.kg _{TS} ⁻¹	7900	11800	13100	11800	8900	5000
Fosfor	mg.kg _{TS} ⁻¹	7600	9500	15300	6800	10700	13900
Lipidy	% _{TS}	2,96	2,38	1,86	1,45	1,27	1,41
Škrob	% _{TS}	0,99	0,83	1,36	0,59	0,46	0,66
Vláknina	mg.kg ⁻¹	17230	7170	5190	7160	7280	10150
Enterokoky	KTJ.g _{TS} ⁻¹	2,2x10 ⁶	1,8x10 ⁴	<5x10 ¹	2,3x10 ⁴	7,1x10 ⁵	3,6x10 ³
Termotolerantní koliformní bakterie	KTJ.g _{TS} ⁻¹	1,1x10 ⁶	7,3x10 ²	<5x10 ¹	2,5x10 ³	1,2x10 ⁴	4,1x10 ³
Salmonella	-	negativní	negativní	negativní	negativní	negativní	negativní
Důkazové testy Salmonella	-	negativní	negativní	negativní	negativní	negativní	negativní
Psychrofilní mikroorganismy	KTJ.g ⁻¹	9,2x10 ⁶	10,1x10 ⁷	1,7x10 ⁵	1,1x10 ⁶	6,3x10 ⁶	3,1x10 ⁵
Mezofilní mikroorganismy	KTJ.g ⁻¹	7,8x10 ⁶	3,9x10 ⁶	2x10 ⁵	1,6x10 ⁶	4,3x10 ⁶	1,1x10 ⁶
Termofilní mikroorganismy	KTJ.g ⁻¹	3,7x10 ⁶	2,4x10 ⁵	1x10 ⁶	1,5x10 ⁶	3,8x10 ⁵	3,7x10 ⁵

Tabulka 4 uvádí výsledky analýz pravidelně odebíraných digestátů z kofermentace odpadního glycerolu s hovězí kejdou v daném poměru. Za dané období kofermentace odpadního glycerolu v určitém poměru byly provedeny vždy tři odběry digestátu, hodnoty uvedené v tabulce 4 jsou jejich průměrem. Tabulka 4 rovněž uvádí pro porovnání analýzu hovězí kejdy a digestátu, jenž vznikl fermentací pouze hovězí kejdy bez přídavku odpadního glycerolu. Čerstvá hovězí kejda pro experiment byla odebírána jedenkrát týdně z hovězí farmy, její složení se během experimentu měnilo, v tabulce 4 jsou uvedeny průměrné hodnoty pěti odebraných vzorků hovězí kejdy.

Dle vyhlášky č. 474/2000 Sb.⁸ nesplňovala většina digestátů limitní hodnoty rizikových prvků v ukazateli měď. I přes navýšení limitní hodnoty pro měď ze 100 mg.kg⁻¹ sušiny (vyhláška č. 271/2009 Sb.⁹) na současných 250 mg.kg⁻¹ sušiny⁸, nesplňují digestáty v ukazateli měď požadavky této vyhlášky⁸ (viz tabulka 4). Měď však byla obsažena ve zvýšených koncentracích již v samotné hovězí kejdě a nebyla tedy vnášena do procesu kofermentovaným odpadním glycerolem. Naopak s navýšováním podílu odpadního glycerolu ve směsi docházelo k postupnému snižování koncentrací mědi v digestátu (viz tabulka 4). Digestát odebraný v období kofermentace substrátu s obsahem 20 % odpadního glycerolu již obsahoval měď v podlimitních hodnotách. Koncentrace ostatních rizikových prvků (těžké kovy) naměřených v digestátech nepřekročily limitní hodnoty určené vyhláškou⁸. Dle vyhlášky⁸ musí digestáty jako organická hnojiva typu 18.1. e) obsahovat minimálně 25 % spalitelných látek a 0,6 % celkového dusíku, tyto požadavky byly pro veškeré odebrané vzorky digestátů splněny.

Porovnáním naměřených hodnot v digestátech s limitními hodnotami koncentrací vybraných rizikových prvků a látek dle vyhlášky č. 341/2008 Sb.¹⁰ (příloha č. 5, tabulka 5.1) nevyhověl digestát odebraný v období kofermentace substrátu s obsahem 2 % odpadního glycerolu ani jedné ze tří tříd pro nakládání s rekultivačním digestátem v ukazateli měď (třída I-170 mg.kg_{TS}⁻¹, třída II-400 mg.kg_{TS}⁻¹, třída III-500 mg.kg_{TS}⁻¹). Vyhláška č. 341/2008 Sb.¹⁰ (příloha č. 5, tabulka 5.4) určuje také účinnosti hygienizace na základě sledování indikátorových mikroorganismů (*Salmonella* spp., termotolerantní koliformní bakterie, enterokoky). Kritéria pro kontrolu účinnosti hygienizace splnil pouze digestát odebraný v období kofermentace 2 % odpadního glycerolu. Pro ostatní analyzované digestáty byly problematické indikátorové mikroorganismy termotolerantní koliformní bakterie a enterokoky (limit < 10³, resp. < 50 KTJ.g⁻¹)⁹. Rekultivační digestáty musí rovněž splňovat znaky jakosti⁹, jako je maximální vlhkost 98 % hm., obsah celkového N přepočteného na sušinu musí být vyšší než 0,3 % hm. a pH musí být v rozmezí 6,5 – 9,0 (příloha č. 5, tabulka 5.3)¹⁰. Odebrané vzorky digestátů splňují tyto požadavky vyhlášky¹⁰.

Vzniklý digestát nevykazoval výraznější známky zápachu a výsledky analýz digestátu nasvědčují kvalitnímu rozkladu organických látek. Během procesu naměřené koncentrace jednotlivých nižších mastných kyselin v digestátech, které mohou při vyšších koncentracích inhibičně působit na anaerobní mikroorganismy, nenaznačovaly významnější přetěžování reaktoru.

Hodnoty koncentrací amoniakálního dusíku v digestátu, který je ve vyšších koncentracích toxický pro anaerobní mikroorganismy, postupně klesaly s rostoucím podílem odpadního glycerolu ve vstupním substrátu. Přesto pravděpodobně vlivem amoniakálního dusíku byly naměřeny v digestátech mírně vyšší hodnoty pH, než je optimum pro metanogenní bakterie (pH 6,5 až 7,8). Hodnota pH, která je jedním ze základních údajů poskytující informaci o stavu a stabilitě procesu, se při kofermentaci odpadního glycerolu pohybovala v rozmezí 7,9 až 8,2.

S rostoucím zatížením a zdržením odpadního glycerolu v reaktoru během experimentu postupně narůstala celková sušina digestátu (se zvyšujícím se obsahem odpadního glycerolu v substrátu, rostl rovněž podíl anorganické fáze v digestátu).

Závěr

Modelový experiment anaerobní kofermentace odpadního glycerolu prokázal, že při pozvolném zatěžování reaktoru a dostatečně dlouhé době zdržení substrátu v reakčním prostoru, může být odpadní glycerol vhodnou surovinou pro kofermentaci v bioplynových stanicích. Velmi pozvolné zatěžování reaktoru odpadním glycerolem bylo velmi důležitým aspektem bezproblémového chodu procesu. Při experimentu, který předcházel testu popsanému v tomto článku, byla nevhodně zvolená příliš vysoká úvodní dávka odpadního glycerolu (10 % obj.) příčinou naprostého přetížení reaktoru, a to i přes následné postupné snižování obsahu glycerolu ve vstupním substrátu.

Nejlepších výsledků, co se týče množství a kvality bioplynu, bylo dosaženo při kofermentaci glycerolu v množství 20 % obj. Během kofermentace odpadního glycerolu v tomto množství dosáhla průměrná denní produkce bioplynu hodnoty $570 \text{ dm}_N^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ celkové sušiny o průměrném obsahu metanu 59 % obj. Jedná se o hodnoty srovnatelné, resp. lepší než při kofermentaci některých zemědělských či odpadních biologicky rozložitelných materiálů^{1, 13, 14}. K navýšení glycerolu ve vstupním substrátu nad 20 % obj. již nedošlo, vzhledem již k tak značnému zatížení reaktoru organickými látkami.

Z pohledu současné legislativy využití digestátů na zemědělských či nezemědělských půdách se ukázal problematický především zvýšený obsah mědi v digestátu. Nadlimitní koncentrace mědi byla však dle provedených analýz zjištěna již v samotné hovězí kejďe. Měď se do kejdy dostává ze skalice modré, která se používá k dezinfekci kopyt dobytka. Rovněž byly u většiny digestátů překročeny limity indikátorových organismů účinnosti hygienizace. Po otevření a vyprázdnění modelového reaktoru po ukončení procesu byla v reaktoru zaznamenána vrstva zatvrdlé sušiny substrátu kolem topidel reakční směsi, což při modelové kofermentaci jiných kosubstrátů nebylo pozorováno. Není zcela vyloučeno, že by tato skutečnost mohla působit obtíže i v průmyslovém reaktoru (ovšem vzhledem k způsobu ohřevu a míchání reakční směsi průmyslových reaktorů to není příliš pravděpodobné).

Poděkování

Tento příspěvek vznikl v rámci řešení a s podporou veřejné zakázky zadavatele MŽP ČR, VaV ev. č. SP/3g4/103/07 s názvem „Výzkum vlastností a využití digestátu z anaerobních procesů kofermentace zemědělských a dalších, zejména obtížně využitelných organických odpadů“.

Literatura

1. OBROUČKA, K. a kol.: Výzkum vlastností a využití digestátů z anaerobních procesů kofermentace zemědělských a dalších, zejména obtížně využitelných organických odpadů. *Projekt VaV ev. č. SP/3g4/103/07, VŠB – TU Ostrava, Centrum environmentálních technologií, 2007 – 2010.*
2. DOHÁNYOS, M. a kol.: Anaerobní čistírenské technologie. *NOEL 2000 s.r.o. Brno, 1998.*
3. STRAKA, F. a kol.: Bioplyn. *Gas s.r.o., Říčany, 2003.*
4. SCHULZ, H.; EDER B.: Bioplyn v praxi. Teorie-projektování-stavba zařízení-příklady. *HEL, 2. české vydání, Ostrava 2004*
5. Váňa J.: Nakládání s digestátem rozhoduje o trvalé udržitelnosti bioplynové stanice. *Sborník mezinárodní konference: Bioplyn – České Budějovice 2008.*, ISBN 978-80-1328-167-0.
6. Zákon č. 156/1998 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech). Sbírka zákonů ČR, částka 54, ročník 1998.
7. Zákon č. [9/2009 Sb.](#), kterým se mění zákon č. [156/1998 Sb.](#), o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech), ve znění pozdějších předpisů, a další související zákony. Sbírka zákonů ČR, částka 3, ročník 2009.

8. Vyhláška Ministerstva zemědělství č. 474/2000 Sb. o stanovení požadavků na hnojiva, ve znění pozdějších předpisů. Sbírka zákonů České republiky, částka 137, ročník 2000.
9. Vyhláška č. 271/2009 Sb., kterou se mění vyhláška Ministerstva zemědělství č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva, ve znění pozdějších předpisů. Sbírka zákonů České republiky, částka 82, ročník 2009.
10. Vyhláška č. 341/2008 Sb., o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady a o změně vyhlášky č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, (vyhláška o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady). Sbírka zákonů ČR, částka 110, ročník 2008.
11. Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1774/2002 o hygienických pravidlech pro vedlejší produkty živočišného původu, které nejsou určeny pro lidskou spotřebu.
12. MARADA, P. a kol.: Příručka pro nakládání s digestátem a fugátem. *Zpráva číslo MZe/MZLU/IPPC/25092008. MZLU Brno 2008.*
13. DROBNÝ, K. a kol.: Výzkum a vývoj nových technologií kofermentace zemědělských odpadů a dalších biogenních materiálů s cílem zvýšení energetické a ekonomické efektivity procesu. *Projekt VaV ev. č. FI-IM4/215. VÍTKOVICE POWER ENGINEERING a.s., VŠB – TU Ostrava, Centrum environmentálních technologií. 2007 – 2010.*
14. SLEJŠKA, A.; VÁŇA, J.: Energie z bioodpadů. *ODPADY 1/2000, s.15. Dostupné na WWW: <http://stary.biom.cz/clen/as/a_odpady99.html>*

Utilization of problematic organic waste to anaerobic digestion from the point of view digestate properties

Karel OBROUČKA, Roman KUČA, Michaela MICHNOVÁ

VŠB-TU Ostrava, Centre of Environmental Technologies, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava Poruba, e-mail: karel.obroucka@vsb.cz, e-mail: roman.kuca@vsb.cz, e-mail: michaela.michnova@vsb.cz

Summary

This article presents partial results of the research project produced in the tender Ministry of the Environment no. SP/3g4/103/07 "Research of properties and usage of digestate from anaerobic co-fermentation processes agricultural and other, particularly difficult usable organic waste". The project focuses primarily on the possibility of assessment and verification technologies, anaerobic co-fermentation of bovine liquid manure with other organic waste, which further use in other technologies or other procedures appear to be problematic. Research is focused mainly on assessing the quality and potential uses of residue after anaerobic digestion (digestate). Range of biological materials (biological waste), which were in the project experimentally verified in laboratory fermenters are presented in this paper the results of co-fermentation waste glycerol with bovine liquid manure. Experiment results show that it was possible to co-fermentation waste glycerol mixed with bovine liquid manure in quantities to 20 % vol., with a positive impact on the quantity and quality of the generated biogas and without adverse effects to digestate.

Keywords: anaerobic digestion, co-fermentation, digestate, biogas, glycerol waste, liquid manure

Kofermentace přebytečného aktivovaného kalu a masokostní moučky

Josef Máca, Jana Zábranská, Pavel Jeníček

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice

e-mail: josef.maca@vscht.cz

Souhrn

V posledních letech výrazně stoupl zájem o anaerobní zpracování biopadů v bioplynových stanicích. Nejenže se jedná o vhodný způsob odstraňování takových odpadů, ale zároveň lze tímto procesem získat energeticky cenný bioplyn.

V zájmu provozovatelů bioplynových stanic tak logicky je zpracovávat organické materiály s co nejlepšími vlastnostmi pro anaerobní rozklad. Důležité je však také vzájemné ovlivňování těchto materiálů při společném anaerobním zpracování – při kofermentaci. Jedná se zejména o dobrou rozložitelnost materiálu a co nejvyšší specifickou produkci bioplynu. Jedním z takových materiálů může být i masokostní moučka. Ta je pro svou dobrou rozložitelnost a vysokou produkci plynu pro anaerobní zpracování optimální. Nevýhodou však je velké množství dusíku, k jehož uvolňování během rozkladu moučky dochází. Takto uvolněný dusík se v anaerobních podmínkách transformuje na formu amoniakálního dusíku, která ve vyšších koncentracích působí jako inhibitor rozkladu a dochází tak k jeho brzdění nebo až k úplnému zastavení. Optimální je proto její zpracování v kombinaci s jinými vhodnými bioodpady.

Cílem této práce je zhodnotit účinky masokostní moučky na proces anaerobního rozkladu, porovnat její pozitiva, negativa a pokusit se nastínit optimální podmínky pro provoz systémů využívajících tento substrát společně s přebytečným kalem z čistíren odpadních vod (ČOV).

Klíčová slova: Anaerobní rozklad, bioplyn, inhibice amoniakálním dusíkem, masokostní moučka.

Úvod

Anaerobní zpracování biologických odpadů je dnes běžnou a z energetického pohledu velmi výhodnou technologií, která patří v našich podmínkách k nejperspektivnějším cestám k obnovitelným zdrojům energie. Častou charakteristikou různých typů biomasy a biologických odpadů je však vysoká koncentrace dusíkatých látek, která může komplikovat průběh procesu transformace organických látek na bioplyn.

Jedním z materiálů s vysokým obsahem dusíkatých látek je masokostní moučka. Tato její nevýhoda je však kompenzována velmi dobrou biologickou rozložitelností a vysokou produkcí bioplynu. To vyplývá i z práce Kutíla a spol.¹, kteří na základě praktických zkušeností s provozem bioplynové stanice potvrzují vhodnost využití masokostní moučky jako přídavného substrátu při fermentaci hovězí kejdy. Vliv masokostní moučky na objemovou produkci bioplynu byl při průměrné dávce hovězí kejdy 138 m³/d a dávce masokostní moučky 1,2 – 1,5 t/d až 50 %.

Pro anaerobní stabilizaci kalů a čištění odpadních vod zemědělských, farmaceutických, potravinářských apod. jsou charakteristické vysoké koncentrace dusíku řádově v jednotkách gramů na litr. To jsou již koncentrace, které mohou brzdit aktivitu anaerobních mikroorganismů a způsobovat provozní problémy. Řešením těchto problémů pak může být „naředění“ vstupního materiálu jinými materiály s nízkou koncentrací dusíku, nebo dvoustupňový proces s odstraněním dusíku mezi prvním a druhým stupněm, přičemž první stupeň je pak provozován jako převážně acidogenní a druhý jako methanogenní.

Nejběžnější, ale také nejrizikovější forma dusíku v anaerobních systémech je amoniakální dusík (tj. suma $N-NH_4^+$ a $N-NH_3$), protože většina dusíkatých látek je v průběhu anaerobních

procesů přeměněna na zmíněný amoniakální dusík. Je produktem rozkladu bílkovin a dalších organických látek obsahujících dusík, vzniká také redukcí NO_2^- a NO_3^- . Jako pro řadu podobných látek i zde platí, že v nízkých koncentracích je dusík nezbytný pro optimální funkci mikroorganismů, ve vyšších koncentracích však inhibuje jejich činnost.

Stejně důležitou roli jako koncentrace amoniakálního dusíku hraje i hodnota pH ovlivňující rovnováhu $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, protože mnohem toxičtější je volný nedisociovaný NH_3 . Se vzrůstajícím pH tedy prudce stoupá toxicita N_{amon} . Některé práce uvádějí, že k inhibici methanogeneze stačí 0,1 až 0,2 g/l dusíku z volného nedisociovaného amoniaku. Je-li pH v reaktoru dostatečně nízké, může být tolerována koncentrace 5 – 8 g/l N_{amon} ².

Speece a Parkin³ testovali inhibici amoniakálním dusíkem v semikontinuálních systémech v rozsahu koncentrací 4 – 14 g/l. Reaktor s koncentrací 10 g/l N_{amon} měl deset dnů produkci plynu téměř nulovou, ale pak došlo velice rychle k jejímu návratu na původní hodnotu. Mechanismem amoniakální inhibice se zabývali také Wiegant a Zeeman⁴. Zjistili, že NH_3 působí jako inhibitor tvorby methanu z CO_2 a H_2 a má minimální vliv na jeho tvorbu z acetátu, což potvrzuje nezávislost specifické růstové rychlosti methanogenů rozkládajících acetát na koncentracích do 4,5 g/l N_{amon} . Na základě termodynamických úvah došli k závěru, že inhibice spotřeby vodíku vede ke zvýšení jeho parciálního tlaku a k inhibici rozkladu propionátu. Propionát se v systému začíná akumulovat a inhibuje acetotrofní methanogeny, tedy methanogeny tvořící methan z acetátů. Tato teorie vysvětluje rozpor mezi pozorovanou akumulací acetátu v anaerobních systémech s vysokou koncentrací NH_3 a nezávislostí methanogenů rozkládajících acetát na vysokých koncentracích NH_3 , jež byla laboratorně prokázána.

V tabulce 1 jsou uvedena vybraná literární data týkající se inhibičního působení nedisociované formy amoniaku.

Tabulka 1: Inhibiční působení nedisociovaného NH_3 v g/l.

c(N- NH_3)	Stupeň inhibice	Teplotní režim	Citace
0,08	počátek	mezofilní	McCarty, McKinney ⁵
0,15	počátek	mezofilní	Braun a kol. ⁶
0,1 – 0,2	počátek	mezofilní	Henze, Harremoes ²
0,215	50 %	mezofilní	El Hadj a kol. ⁷
0,39	počátek	termofilní	Hashimoto ⁸
0,215	50 %	termofilní	El Hadj a kol. ⁷
0,56	50 %	termofilní	Gallert, Winter ⁹
0,7	provozní problémy	termofilní	Angelidaki, Ahring ¹⁰
do 1,1	udržitelný inhibovaný provoz	termofilní	Hansen a kol. ¹¹

Pro inhibiční působení amoniakálního dusíku je charakteristická reversibilita. Tedy anaerobní bakterie inhibované vysokou koncentrací amoniakálního dusíku neztrácejí svou aktivitu trvale, ale je možno ji po určitém čase obnovit. „Znovuoživení“ anaerobních bakterií je možné urychlit vhodným zásahem, naředěním kalu vedoucím ke snížení koncentrace amoniakálního dusíku, nebo přidavkem čerstvého inokula vedoucím ke zvýšení N_{Lorg} .

Všechny výše uvedené informace lze shrnout do několika nejdůležitějších bodů:

- Údaje o koncentracích amoniakálního dusíku jsou bezcenné, není-li uvedena také hodnota pH, protože inhibiční vliv má zejména nedisociovaný NH_3 .
- Jako optimální rozmezí pH se v této souvislosti zmiňuje interval 7,0 – 7,5. Rovněž zde je velmi důležitý faktor adaptace biomasy, která může tento interval výrazně rozšířit.
- Vysoká koncentrace amoniakálního dusíku způsobuje inhibici hydrogenotrofních a sekundárně i acetotrofních methanogenů.
- Počátky inhibičního působení se objevují již při koncentracích 2 – 3 g/l, významnou roli zde však hraje aktuální hodnota pH (v tomto případě 8 a výše).

- Interakce mezi amoniakálním dusíkem, nižšími mastnými kyselinami a pH vede k tzv. „inhibovanému ustálenému stavu“, který představuje stav, při kterém je proces stabilní, ale funguje s nízkým výtěžkem methanu.
- Uváděné letální koncentrace amoniakálního dusíku (stoprocentní inhibice) pro methanogenní mikroorganismy jsou okolo 10 g/l (při neutrálním pH cca 7), bez ohledu na to na jakou původní koncentraci byla biomasa adaptována.
- Dlouhodobou a postupnou adaptací mikroorganismů lze výrazně posunout hranici počátečních příznaků i stupně inhibice.
- Pro inhibiční působení amoniakálního dusíku je charakteristická reversibilita.

Tato práce shrnuje výsledky testů anaerobní rozložitelnosti čistírenského kalu z biologické čistírny odpadních vod a masokostní moučky. V provedených testech jsme se soustředili především na koncentraci amoniakálního dusíku a její vliv na celý proces a na další aspekty, které budou ovlivňovat následné zpracování těchto materiálů např. aerobní dočištění kalové vody.

Experimentální část

Jednorázové testy

Testy probíhaly v plynotěsných, diskontinuálně míchaných nádobkách uzavřených septem. Do kultivačních nádobek bylo stanoveným způsobem nadávkováno anaerobní inokulum a testovaný substrát (masokostní moučka). Kvalita inokula byla charakterizována obsahem a vzájemnými poměry veškerých, rozpuštěných a nerozpuštěných látek. Kvalita substrátu byla vyjádřena pomocí CHSK. Základem pro vyhodnocení byl referenční pokus, který měl za úkol sledovat endogenní produkci inokula, tj. objem vyprodukovaného bioplynu inokulem bez přidaného substrátu. Test probíhal v mezofilních (37 °C) podmínkách a testovaný substrát byl dávkován při dvou různých počátečních zatíženích inokula (0,5, resp. 1,0 g/g [CHSK, NL_{zz}]). Test byl nasazen triplicitně, tj. tři reakční nádobky vedle sebe pro obě varianty testu.

Kontinuální test

Test probíhal v anaerobním kontinuálně míchaném reaktoru o objemu 11 l s možností kontinuálního měření objemu vznikajícího plynu. Reaktor byl provozován při mezofilních teplotních podmínkách (40 °C). Jako anaerobní inokulum byla použita směs mezofilně stabilizovaných kalů z městských čistíren odpadních vod. Testovaný materiál byl do reaktoru dávkován denně s výjimkou víkendu. Dávkování materiálu do reaktoru bylo prováděno ručně. V pravidelných intervalech byly prováděny analýzy reakční směsi, vznikající kalové vody a produkovaného bioplynu.

Výsledky a diskuse

Vstupní analýzy

Vstupní analýzy použitého anaerobního inokula a masokostní moučky jsou uvedeny v tabulce 2. Kromě základních analýz byly vzorky kalu z ČOV a masokostní moučky podrobeny také analýze prvkového složení. Vybrané nejdůležitější výsledky jsou uvedeny v tabulce 3 a jsou uvedeny v procentech vzorku vysušeného při 105 °C.

Tabulka 2: Parametry použitých materiálů.

	anaerobní inokulum [g/l]	masokostní moučka [g/g]
CHSK _n	–	1,382
CHSK _i	1,097	–
VL	26,58	0,965
VL _{zž}	15,11	0,671
RL	2,21	–
RL _{zž}	0,79	–
NL	24,37	–
NL _{zž}	14,32	–
N _{amon, f}	1,049	–
pH	7,59	–

Tabulka 3: Výsledky elementární analýzy (anorganická složka).

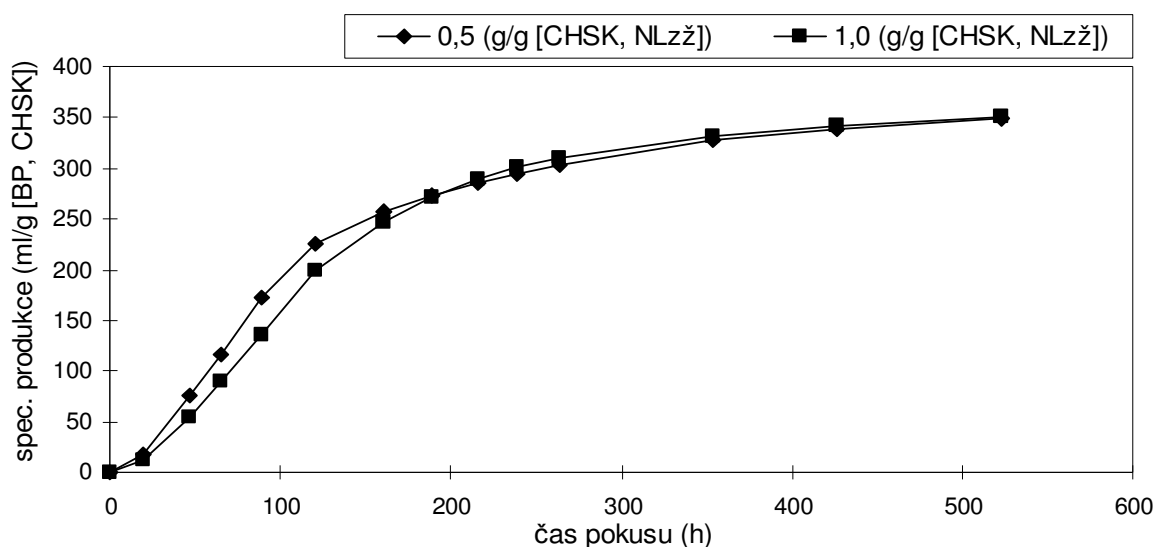
	kal [%]	masokostní moučka [%]
Al	3,51	–
Ca	9,38	25,46
Cl	3,53	1,21
Fe	10,79	0,27
K	1,65	1,60
P	3,39	5,28
S	4,39	1,51
Si	7,06	–

Jednorázové testy

Kultivace probíhala v inkubační místnosti při požadované konstantní teplotě. Produkce bioplynu byla měřena volumetricky a byla měřena zpočátku jednou denně a dále podle potřeby. Testy byly ukončeny, když se substrátová produkce plynu blížila nule. V průběhu testu byla chromatograficky sledována též kvalita vznikajícího bioplynu. Po ukončení testu bylo provedeno stanovení zbytkové CHSK a sušiny vzorku.

Testy byly uspořádány tak, aby bylo možné posoudit rychlost a stupeň rozkladu masokostní moučky a výtěžnost bioplynu vznikajícího jeho rozkladem. Jedním z cílů testů bylo určit také množství amoniakálního dusíku uvolněného rozkladem masokostní moučky. K inokulaci byl použit stejný anaerobní kal jako v případě kontinuálního testu.

Na následujícím obrázku 1 jsou uvedeny průběhy specifické produkce bioplynu pro obě počáteční zatížení. Produkce bioplynu byla vztažena na gram CHSK testovaného materiálu.



Obrázek 1: Specifická produkce bioplynu pro počáteční zatížení inokula 0,5 a 1,0 g/g [CHSK, NL_{zž}].

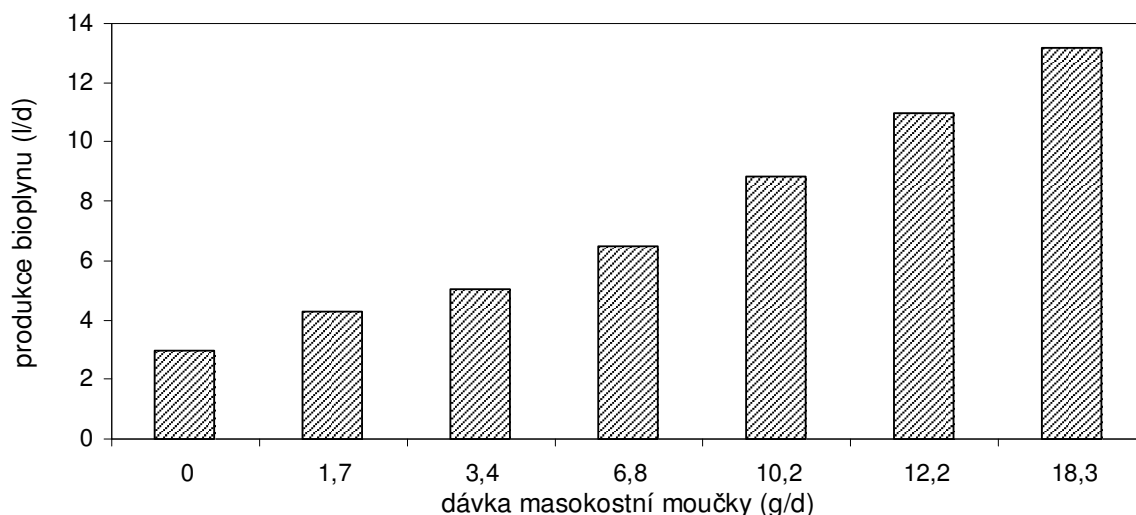
Výtěžnost bioplynu v mezofilních podmínkách pro obě zatížení inokula dosáhla hodnoty 0,35 l/g CHSK masokostní moučky, což představuje přibližně 70 % maximální teoretické výtěžnosti. Tato hodnota svědčí o dobré anaerobní rozložitelnosti materiálu.

Kontinuální test

Provoz experimentálního anaerobního reaktoru lze rozdělit na dvě etapy. V první etapě trávající 9 týdnů byl reaktor zapracováván a reaktor během ní zpracovával pouze kal z ČOV. Dávka kalu byla postupně zvyšována na konečnou stanovenou hodnotu. Výsledky této etapy umožňují vyhodnocovat vliv přidavku dalších organických materiálů, konkrétně masokostní moučky, která byla do reaktoru dávkována ve zbývajících době testu trávící přibližně čtyři měsíce. Její dávka byla stejně jako u kalu zvyšována postupně. Poměrně rychle, během šesti týdnů, byla dávka masokostní moučky zvýšena až na 12,2 g/d. Na této hodnotě byla dávka držena dalších osm týdnů do ustavení rovnováhy v reaktoru. Na poslední tři týdny testu bylo však ještě přistoupeno k dalšímu zvýšení dávky masokostní moučky na 18,3 g/d, díky čemuž bylo simulováno přetížení reaktoru.

Produkce a složení bioplynu

Produkce bioplynu byla průběžně zaznamenávána pomocí plynoměru. Na obrázku 2 je zachycen průběh závislosti produkce bioplynu na dávce masokostní moučky. Hodnoty odpovídají průměrům denní produkce bioplynu vždy pro danou dávku masokostní moučky. Dávka masokostní moučky 0 g/d odpovídá první etapě provozu, kdy reaktor zpracovával pouze 600 ml kalu z ČOV.



Obrázek 2: Produkce bioplynu v závislosti na dávce masokostní moučky.

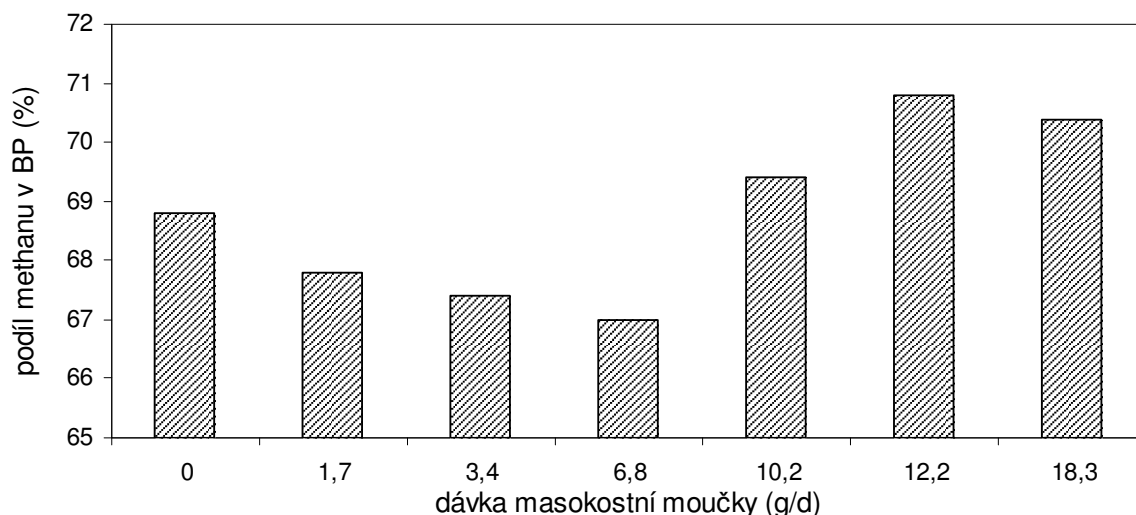
V prvních týdnech pokusu docházelo i přes zvyšování dávky kalu ke snižování produkce bioplynu. To bylo dáno rozkladem zbytkového substrátu přítomného v použitém anaerobním inokulu. Po vyčerpání tohoto substrátu se v závislosti na zvyšování dávky kalu úměrně zvyšovala také produkce bioplynu. Od počátku dávkování masokostní moučky došlo k výraznému navýšení denních produkcí bioplynu.

Denní produkce bioplynu nebyly v průběhu týdne stejné, ale docházelo ke změnám. Nejnižší hodnoty produkce byly zaznamenávány na začátku týdne, v pondělí. To je dáno tím, že páteční dávka materiálu byla prakticky beze zbytku zpracována již v průběhu víkendu, kal spotřeboval většinu pomaleji rozložitelných a zásobních látek a do pondělí tak došlo k poklesu denní produkce. Během týdne pak ovšem opět docházelo k postupnému navýšování produkce bioplynu.

Co se týče kumulativní týdenní produkce bioplynu, ta se v průběhu pokusu se zvyšující se dávkou masokostní moučky rovnoměrně zvyšovala. K poklesu týdenní produkce začalo

docházet od 19. týdne, což bylo pravděpodobně dáno zvýšením koncentrace amoniakálního dusíku. Hodnota týdenní produkce ve 24. týdnu se však opět dostala na úroveň před snižováním a opět docházelo k postupnému růstu. To se dá zřejmě přisoudit adaptaci anaerobních bakterií na vyšší koncentrace N_{amon} .

Na následujícím obrázku je uvedena závislost hodnot podílu methanu v bioplynu na dávce masokostní moučky. Analýza bioplynu byla prováděna zpočátku v pravidelných 14ti denních intervalech. Po započetí dávkování masokostní moučky byl tento interval zkrácen a analýzy byly prováděny 3krát týdně. Složení bioplynu závisí obecně na složení substrátu (podíl methanu klesá pro pořadí substrátů bílkoviny-tuky-cukry) a na podmínkách procesu. Stabilní podíl methanu je důkazem zdárného průběhu celého anaerobního rozkladu.



Obrázek 3: Podíl methanu v bioplynu v závislosti na dávce masokostní moučky.

Z obrázku vyplývá, že podíl methanu v bioplynu je na dávce masokostní moučky prakticky nezávislý. Během celého testu docházelo k minimálnímu kolísání hodnoty v intervalu 67,0 – 70,8 %.

Produkce bioplynu je dobrým ukazatelem stavu procesu. Pokud jsou její hodnoty stabilní a dostatečně vysoké, vypovídá to o dobrém průběhu anaerobního rozkladu. Obecně se pro ideálně rozložitelný substrát udává maximální měrná produkce bioplynu 0,35 l methanu na 1 g CHSK přidaného substrátu. V tomto případě byla maximální hodnota specifické produkce bioplynu 0,33 l BP/g CHSK. Podíl methanu v bioplynu se pohyboval okolo hodnoty 70 % a z toho tedy vyplývá specifická produkce methanu cca. 0,23 l/g (CH_4 , přivedená CHSK). Uvedený výsledek potvrzuje dobrou rozložitelnost testovaných materiálů a jejich vhodnost pro anaerobní zpracování. Při zvyšování dávky masokostní moučky se specifická produkce bioplynu, a tedy i methanu zvyšovala díky vyšší specifické rozložitelnosti tohoto materiálu, avšak jen do doby kdy se začala projevovat inhibice methanogenních bakterií způsobená rostoucí koncentrací amoniakálního dusíku (19. – 20. týden).

Kvalita výstupu z anaerobního reaktoru

Jedním z cílů testování bylo také sledovat kvalitu pevného zbytku a kalové vody jako dalších produktů anaerobního zpracování testovaných materiálů. Na základě tohoto sledování je poté možné optimalizovat technologii a podmínky dočištění kalové vody. Jako sledované parametry byly navrženy pH, VL, NL, NL_{zz} , $CHSK_f$, N_{amon} a $P-PO_4^{3-}$.

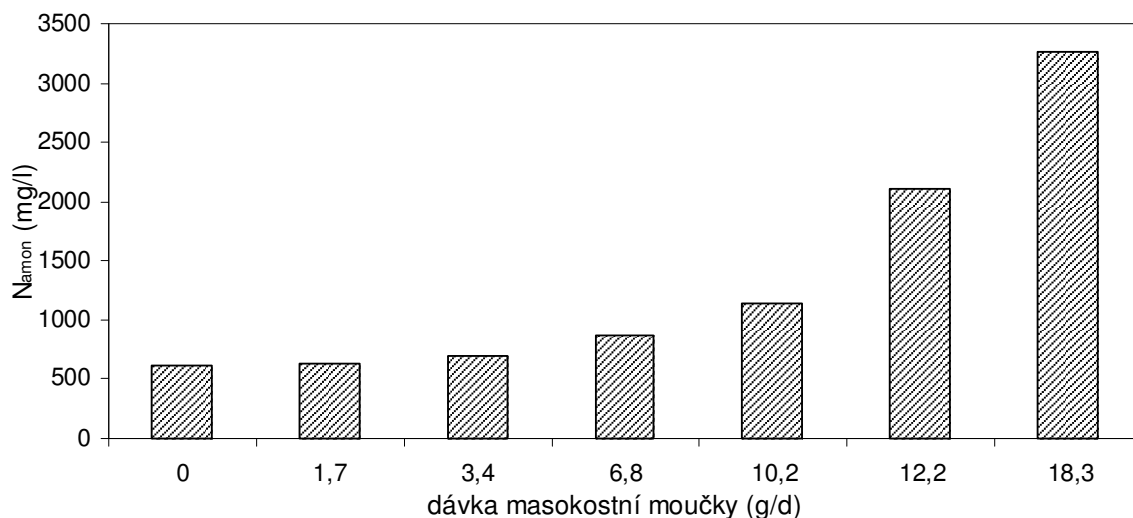
Hodnota pH může napovědět mnohé o stavu a stabilitě procesu. Optimum pro bakterie produkující methan se uvádí v rozmezí pH 6,5 – 7,8. V modelovém zařízení byla hodnota pH po celou dobu provozu vysoce stabilní a pohybovala v úzkém intervalu hodnot 7,1 – 7,6, což svědčí o dostatečné neutralizační kapacitě systému a stabilitě procesu. Hodnota pH mírně

rostla po začátku dávkování masokostní moučky (vliv N_{amon}). Na konci experimentů naopak došlo k poklesu pH vlivem akumulace nižších mastných kyselin.

Co se týče hodnot celkové sušiny v reaktoru, během celého testu docházelo k jejímu nárůstu. Přibližně od 130. dne pokusu již byl tento nárůst nepatrný a spíše šlo o kolísání. Podobný trend jako u koncentrace celkové sušiny se objevuje i u koncentrace sušiny organické. V tomto případě se ale jedná o mírnější nárůst. Vedle koncentrací samotných sušin, byl sledován také poměr NL_{zz}/NL . Jeho hodnota se během celého testu prakticky neměnila a docházelo k pouze nepatrným odchylkám. Nedochovalo tedy k nárůstu organického ani anorganického podílu sušiny na úkor druhé frakce. Největší odchylka byla zaznamenána po odstávce reaktoru během vánočních svátků, kdy došlo k poklesu organické frakce sušiny. Tento výsledek naznačuje, že při velmi nízkém zatížení reaktoru by bylo možné dosahovat nižšího podílu NL_{zz} , ovšem je nutno poznamenat, že by to bylo spojeno také s velmi nízkou produkcí bioplynu.

Vzhledem k tomu, že koncentrace fosforečnanového fosforu nepřestává parametr, který má na účinnost procesu anaerobního zpracování významný vliv, byly jeho koncentrace analyzovány v intervalu dvou týdnů. I zde byl patrný postupný nárůst koncentrace, ale obecně lze říci, že jeho koncentrace nejsou mimořádně vysoké – do 150 mg/l.

Na následujícím obrázku je uvedena závislost koncentrace amoniakálního dusíku na dávce masokostní moučky. Stejně jako u předcházejících parametrů docházelo i zde k postupnému nárůstu. V závěru experimentů jsme se rozhodli koncentraci amoniakálního dusíku uměle navýšit přidávkou chloridu amonného na hodnotu vypočítanou s výsledků jednorázového testu. Nejprve byla koncentrace navýšena na 2500 mg/l, po posledním zvýšení dávky masokostní moučky pak na 3500 mg/l. Účelem umělých navýšení bylo vysledovat chování anaerobního reaktoru při takto vysokém zatížení amoniakálním dusíkem a zaměřit se na případné změny v produkci bioplynu.

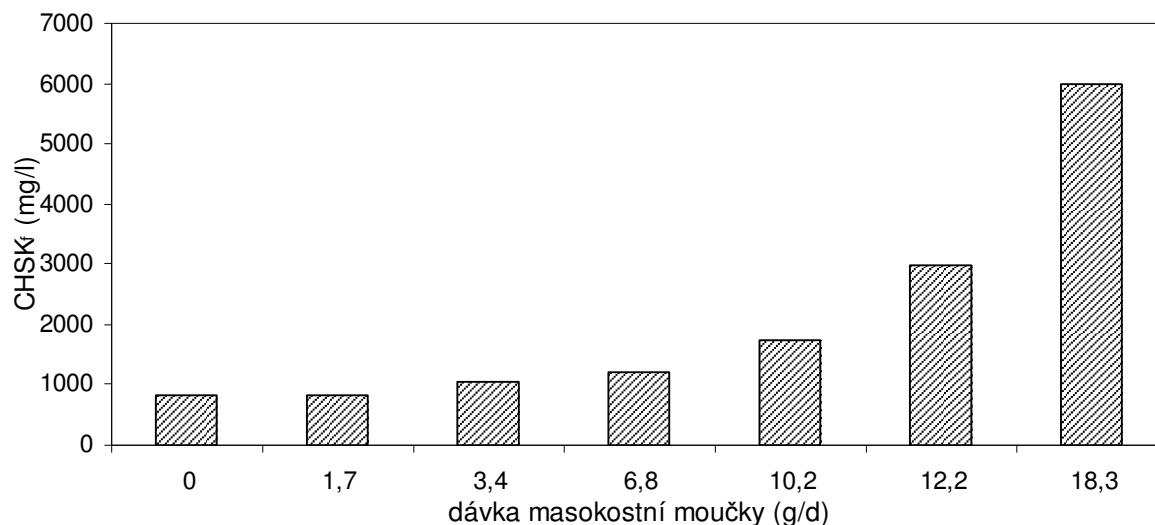


Obrázek 4: Závislost koncentrací amoniakálního dusíku v odstředěném vzorku na dávce masokostní moučky.

Po obou umělých navýšeních zůstaly již hodnoty koncentrace N_{amon} konstantní, proto lze tyto hodnoty považovat za správně vypočtené a pro dané dávky testovaného materiálu i konečné. Po prvním umělém navýšení byl sledován mírný pokles specifické produkce bioplynu, potvrdil se tedy inhibiční účinek vysokých koncentrací amoniakálního dusíku na anaerobní rozklad. Zároveň však došlo během dvoutýdenní přestávky způsobené vánočními svátky k adaptaci systému na vyšší koncentrace a po ní se vrátily specifické produkce bioplynu na původní hodnotu.

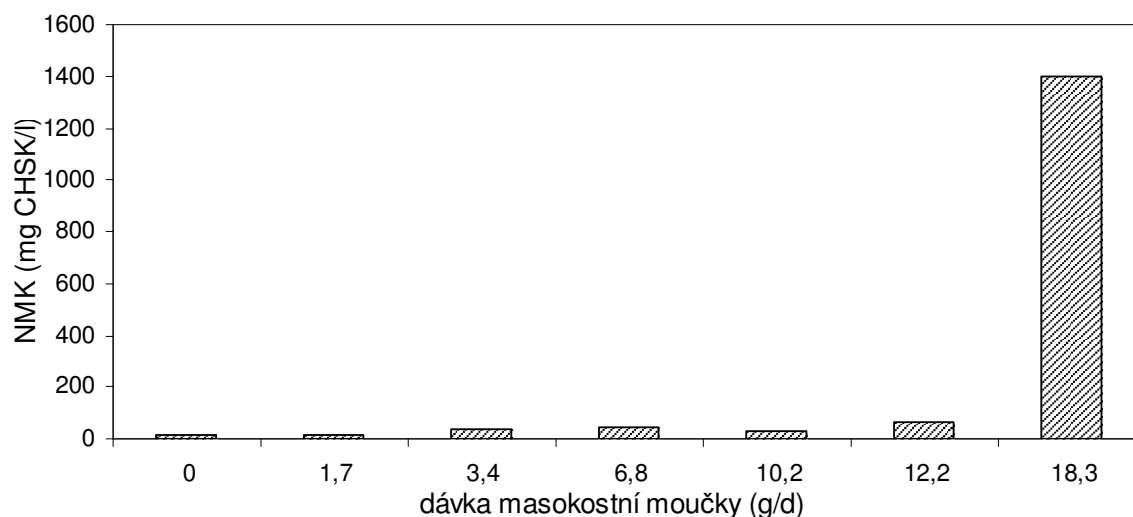
Na obrázku 5 je zachycen průběh koncentrace chemické spotřeby kyslíku odstředěného vzorku opět v závislosti na dávce masokostní moučky. Z grafu je zřejmé, že hodnota CHSK

průběžně stoupala se zvyšující se dávkou masokostní moučky. Vysoký nárůst koncentrací CHSK byl pravděpodobně způsoben přetížením reaktoru a hromaděním produktů inhibičního působení amoniakálního dusíku. Jednalo se zejména o nižší mastné kyseliny.



Obrázek 5: Závislost chemické spotřeby kyslíku v odstředěném vzorku na dávce masokostní moučky.

Během testu byly také sledovány koncentrace nižších mastných kyselin ($C_2 - C_6$), protože při vyšších koncentracích mohou mastné kyseliny působit inhibičně na anaerobní mikroorganismy a zejména na methanogenní bakterie. Na následujícím obrázku je uveden průběh součtu koncentrací nižších mastných kyselin pro jednotlivé dávky masokostní moučky.



Obrázek 6: Závislost koncentrace NMK na dávce masokostní moučky.

Z obrázku je patrné pouze mírné postupné navyšování koncentrací nižších mastných kyselin a také to, že po posledním navýšení dávky masokostní moučky došlo k velkému nárůstu koncentrací. To bylo zřejmě dáno vyšším zatížením reaktoru a vyšší koncentrací N_{amon} .

Závěr

Cílem experimentu bylo porovnat přednosti a rizika masokostní moučky jako substrátu v anaerobních reaktorech. Na základě získaných výsledků lze formulovat následující závěry:

- Přídavek masokostní moučky ke kalu z ČOV zvyšuje specifickou produkci bioplynu pouze do limitních dávek, kdy se již začíná projevovat inhibice systému amoniakálním dusíkem.
- Optimální dávku masokostní moučky je nutno volit v závislosti na celkovém zatížení anaerobního reaktoru a především s ohledem na koncentraci amoniakálního dusíku.
- Hodnota objemového zatížení reaktoru, při kterém nebyly pozorovány žádné problémy, byla $3,5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ (CHSK). Po navýšení zatížení na $4,0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ (CHSK) již začalo docházet k hromadění meziproductů anaerobního rozkladu, jednalo se především o nižší mastné kyseliny.
- První známky inhibičního působení se objevily v souladu s literárními daty již při koncentraci $2,5 \text{ g/l } N_{\text{amon}}$ pro hodnotu pH cca 7,5. Ty se projeví mírným poklesem specifické produkce bioplynu.
- Po dvou týdnech adaptace na vyšší koncentrace N_{amon} však došlo k opětovnému navýšení produkce na původní hodnotu. Jako důležité se tedy jeví postupné a pozvolné navýšování dávky masokostní moučky, aby byl systém schopen se přizpůsobit.
- Reaktor byl provozován i při koncentracích $3,5 \text{ g/l } N_{\text{amon}}$, ale za cenu snížené kvality stabilizovaného kalu i kalové vody a s rizikem nižší stability procesu. Tato koncentrace se tedy jeví jako limitní.

Seznam symbolů

ČOV	čistírna odpadních vod
$CHSK_f \text{ (mg/l)}$	chemická spotřeba kyslíku ve fugovaném vzorku
$CHSK_h \text{ (mg/l)}$	chemická spotřeba kyslíku v homogenizovaném vzorku
$N_{\text{amon}} \text{ (mg/l)}$	amoniakální dusík
NMK (mg/l)	nižší mastné kyseliny ($C_2 - C_6$)
NL (g/l)	nerozpuštěné látky
$NL_{zz} \text{ (g/l)}$	nerozpuštěné organické látky
RL (g/l)	rozpuštěné látky
$RL_{zz} \text{ (g/l)}$	rozpuštěné organické látky
VL (g/l)	veškeré látky
$VL_{zz} \text{ (g/l)}$	veškeré organické látky

Poděkování

Příspěvek byl vypracován v rámci výzkumného záměru MSM 6046137308.

Literatura

1. Kutil V., Horejš J., Čejka J.: Bioplynová stanice Vysoká, zkušenosti z projektování, realizace a provozu. *Konferencia Kaly a Odpady, Bratislava, 12. – 13. 3. 2008*. Zborník konferencie (Bodík, Hutňan), str. 102.
2. Henze M., Harremoës P.: Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors – A literature review. *Water Sci. Technol.* 15, 1 (1983).
3. Speece R.E., Parkin G.F.: The response of methane bacteria to toxicity. *Proc. of the Third Int. Symp. on Anaerobic Digestion*, Boston 1983.
4. Wiegant W.M., Zeeman G.: The mechanism of ammonia inhibition in the thermophilic digestion of livestock wastes. *Agric. Wastes* 16, 243 (1986).
5. McCarty P.L., Mc Kinney R.E.: Salt toxicity in anaerobic digestion. *J. Water Pollut. Control Fed.* 33, 399 (1961).

6. Braun R., Huber P., Meyrath J.: Ammonia toxicity in liquid piggery manure digestion. *Biotechnol. Lett.* 3, 159 (1981).
7. El Hadj T.B., Astals S, Gali A., Mace S., Mata-Alvarez J.: Ammonia influence in anaerobic digestion of OFMSW, *Water Sci. Technol.* 59, 6, 1153 (2009).
8. Hashimoto A.G.: Ammonia inhibition of methanogenesis from cattle wastes. *Agric.Wastes* 17, 241 (1984).
9. Gallert C., Winter J.: Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: Effect of ammonia on glucose degradation and methane production. *Appl Microbiol and Biotechnol* 48, 405 (1997).
10. Angelidaki I., Ahring B.K.: Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature. *Water Res.* 28, 727 (1994).
11. Hansen K.H., Angelidaki I., Ahring B.K.: Anaerobic digestion of swine manure: Inhibition by ammonia. *Water Res.* 32, 5 (1998).

Cofermentation of excess activated sludge and meat and bone meal

Josef Máca, Jana Zábranská, Pavel Jeníček

Institute of Chemical Technology Prague

*Department of Water Technology and Environmental Engineering,
Technická 5, 166 28 Prague 6 – Dejvice*

e-mail: josef.maca@vscht.cz

Summary

The interest in anaerobic treatment of biowaste in biogas plants increased rapidly in the last years. It is not only an appropriate method for disposal of such waste, but also biogas rich in energy can be gained by this process.

Treatment of organic material with the best possible characteristics for anaerobic degradation is logically in the interest of operators of biogas plants. Important is also the relationship between the materials at joint treatment – at so called co-fermentation. Good biodegradability of material and high specific biogas production are concerned mainly. The meat and bone meal can be one of these materials. It seems to be optimal for anaerobic treatment because of its high degradation efficiency and high production of gas. But the disadvantage is great amount of nitrogen, which releases during the degradation of the meat and bone meal. This released nitrogen is under anaerobic conditions transformed into ammonia nitrogen, which acts as inhibitor of methanogenic bacteria at high concentrations and can cause the deceleration or strong inhibition of the process. Therefore it is optimal the combined treatment of meat and bone meal with another suitable biowaste.

The aim of this work is to evaluate effects of the meat and bone meal on the process of anaerobic digestion, to compare its advantages, limitations and try to outline optimal conditions for the operation of systems using this substrate together with excess activated sludge from wastewater treatment plant.

Keywords: *Ammonia inhibition, anaerobic digestion, biogas, meat and bone meal.*



České ekologické manažerské centrum

ODPADOVÉ FÓRUM

Redakce odborného měsíčníku ODPADOVÉ FÓRUM

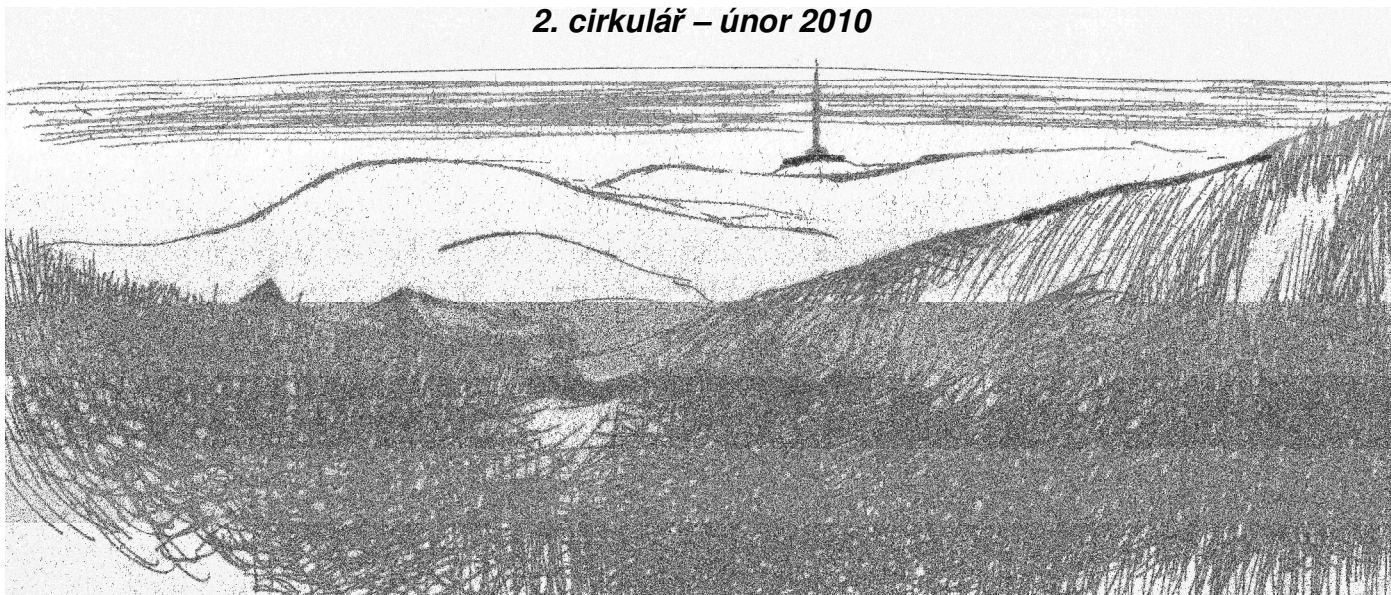
pořádají pod záštitou
Ministerstva průmyslu a obchodu,
Ministerstva životního prostředí
a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy

5. ročník česko-slovenského symposia

Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství **ODPADOVÉ FÓRUM 2010**

21. – 23. dubna 2010, Kouty nad Desnou, hotel Dlouhé stráně

2. cirkulář – únor 2010



Mediálními partnery symposia jsou

ODPADOVÉ FÓRUM

odborný měsíčník o odpadech
a druhotných surovinách

a

WASTE FORUM (www.wasteforum.cz)

recenzovaný elektronický časopis
pro výsledky VaV o odpadech

Generálním partnerem symposia je

dekonta

Symposium je součástí seriálu akcí



Termín pro předání plných textů do sborníku: 15. 3. 2010

Termín přihlášek účasti: 31. 3. 2010

Oba dokumenty a další dotazy adresujte na: symposium@cemc.cz

Osobní dotazy: tel.: +420/274 784 448, 723 950 237 (program); 274 784 447, 723 593 252 (ubytování, platby)

ODPADOVÉ FÓRUM

ODBORNÝ MĚSÍČNÍK O ODPADECH A DRUHOTNÝCH SUROVINÁCH

Odpady – nevyčerpatelný zdroj surovin

Odpady – nevyčerpatelný zdroj obnovitelné energie

ODPADOVÉ FÓRUM – nevyčerpatelný zdroj informací, rad a inspirace

Roční plné předplatné 880 Kč/11 čísel.

**Pro nepodnikatelské subjekty (školy, úřady apod.) a studenty
režijní předplatné 290 Kč/11 čísel.**

Redakce:

E-mail: forum@cemc.cz, www.odpadoveforum.cz

Distribuce:

ČR: DUPRESS, e-mail: dupress@seznam.cz

SR: Mediaperint-Kapa Pressegrasso, a. s., e-mail: předplatne@abompkapa.sk

České ekologické manažerské centrum ([CEMC](http://cemc.cz))
a časopis [ALTERNATIVNÍ ENERGIE](http://alternativnienergie.cz)
srdečně zvou na 1. ročník konference

Výsledky výzkumu, vývoje a inovací pro obnovitelné zdroje energie OZE 2010

Konference OZE 2010 bude probíhat na stejném místě a ve stejnou dobu jako symposium
ODPADOVÉ FÓRUM 2010, tedy 21. – 23. dubna v hotelu Dlouhé stráně v Koutech nad Desnou.
Účastníci přihlášení na symposium budou mít volný vstup i na jednání této konference.

Konference si klade za cíl rozšířit kontakty mezi výzkumnou sférou a praxí. A dále zprostředkovat
informace o výsledcích vědy a výzkumu pro podnikatelskou sféru a současně informovat výzkumné
pracovníky o potřebách praxe v oblasti OZE. Více o konferenci a formulář přihlášky přispěvku na:

<http://www.tretiruka.cz/energie/konference-oze/>

19. CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ KONFERENCE S MEZINÁRODNÍ ÚČASTÍ

APROCHEM 2010

TECHNOLOGIE • ROPA • PETROCHEMIE • POLYMERY • BEZPEČNOST • PROTŘEDÍ
19. – 21. 4. 2010 • KOUTY n. D. • JESENÍKY • HOTEL DLOUHÉ STRÁNĚ



PCHE • APROCHEM 2010 • Na Dračkách 13, 162 00 Praha 6
T/F: 220 518 698, M: 607 671 866, E: pche@csvts.cz, www.aprochem.cz

*APROCHEM 2010 se bude tradičně konat těsně před symposiem ODPADOVÉ FÓRUM 2010.
Účastníci symposia se mohou zúčastnit obou akcí bez úhrady dalšího vložného a jsou srdečně zváni.*