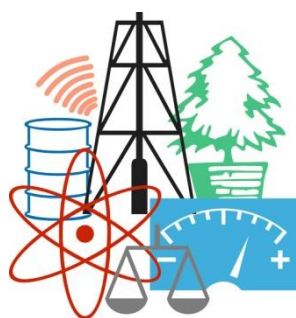


WASTE FORUM



RECENZOVANÝ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE
PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ

ROČNÍK 2015

číslo 1
strana 1 – 53

Patron čísla

CEMC ETVCZ

***jediný akreditační orgán v ČR a SR
pro ověřování inovativnosti environmentálních technologií
a dalších technologií přínosných pro životní prostředí***

OBSAH

Úvodní slovo šéfredaktora	3
Pro autory	3
Stabilization/solidification of selenium-containing waste	4
Stabilizace/solidifikace odpadu obsahujícího selen <i>Vratislav BEDNAŘÍK, Štěpán VINTER, Dana NOHÁLOVÁ</i>	
Optimalizace podmínek vodné extrakce antokyanů z révových výlisků pro účely ekologického barvení textilií	11
Optimizing conditions for aqueous extraction anthocyanins from blue grape pomace for ecological textile dyeing <i>Hana KŘÍŽOVÁ</i>	
Možnosti využití odpadu z výroby bramborových lupínků k výrobě bioplynu	20
Possibilities of using waste from the production of potato chips to produce biogas <i>Kateřina CHAMRÁDOVÁ, Jiří RUSÍN</i>	
Možnosti využití odpadu z výroby instantních polévek	26
Possible use of the waste from the instant soup production <i>Barbora GRÝCOVÁ, Kateřina CHAMRÁDOVÁ, Jiří RUSÍN, Adrian PRYSZCZ</i>	
Laboratorní studie pyrolýzy farmaceutického odpadu	33
Laboratory study of pyrolysis of pharmaceutical waste <i>Barbora GRÝCOVÁ, Ivan KOUTNÍK, Adrian PRYSZCZ, Miroslav KALOČ</i>	
Pyrolýza dehtových úsad	39
Pyrolysis of tar deposits <i>Adrian PRYSZCZ, Ivan KOUTNÍK, Barbora GRÝCOVÁ, Veronika BLAHŮŠKOVÁ, Pavel VDOVIČÍK</i>	
Technologie pro udržování čistoty teplosměnných ploch ve spalovacích zařízeních	45
Technology for maintaining the cleanliness of heat transfer surfaces in combustion plants <i>Veronika BLAHŮŠKOVÁ, Adrian PRYSZCZ, Kateřina KAŠÁKOVÁ</i>	
Ověřování environmentálních technologií v České a Slovenské republice – příležitost pro inovátory	53
<i>Evžen ONDRÁČEK</i>	

WASTE FORUM – recenzovaný časopis pro výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství

ISSN: 1804-0195; www.WasteForum.cz. Vychází čtvrtletně.

Časopis je na Seznamu neimpaktovaných recenzovaných periodik vydávaných v ČR. Vychází od roku 2008.

Ročník 2015, číslo 1

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

Adresa redakce: CEMC, ul. 28. pluku 25, 100 00 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: Doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D., doc. Ing. Vladimír Čablík, CSc., prof. Ing. Tomáš Havlík, DrSc., prof. Ing. František Hrdlička, CSc., Ing. Slavomír Hredzák, Ph.D., prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D., prof. Ing. František Kaštánek, CSc., doc. RNDr. Jana Kotovicová, Ph.D., doc. Dr. Ing. Martin Kubal, prof. Ing. Mečislav Kuraš, CSc., prof. Mgr. Juraj Ladomerský, CSc., prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc., Ing. Miroslav Punčochář, CSc., DSc., doc. Ing. Miroslav Škopán, CSc., prof. Ing. Lubomír Šooš, PhD.

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 1. 2015. **Vychází:** 16. 3. 2015

Patronem tohoto čísla je CEMC ETV CZ – jediný akreditační orgán v ČR a SR pro ověřování inovativnosti environmentálních technologií a dalších technologií, výrobků a inženýrských řešení a služeb přínosných pro životní prostředí



Úvodní slovo šéfredaktora, tentokrát zvláště důležité

Začátkem března se v sídle vydavatele sešla na svém jednání redakční rada tohoto časopisu. Na programu bylo zhodnocení současné situace časopisu a jednání, jak dál.

Přestože v poslední době značně poklesl zájem zde publikovat (netýká se zrovna tohoto čísla, ale hlavně druhého pololetí roku minulého), panuje jednoznačná shoda časopis zachovat a naopak se snažit pozvednout dále jeho úroveň tak, aby byla šance na jeho zařazení do databáze Scopus a později i na získání impakt-faktoru.

Dobu mezi tím je nutné překlénout tím, že členové redakční rady budou cíleně působit na své kolegy a studenty, aby publikovali ve WF, i když zatím za to žádné body nemají. Se stejnou žádostí se tímto obracím na všechny čtenáře. Cíl za to stojí. Rovněž je třeba články dosud publikované ve WF (celkem jich za roky 2008 – 2014 bylo 202) citovat v pracích publikovaných jinde. Za tímto účelem jsem vytvořil seznam všech publikovaných článků s odkazy na konkrétní čísla a také autorský rejstřík. Tyto budou veřejnosti k dispozici na stránkách časopisu.

Nejdůležitějším rozhodnutím redakční rady je, že od čísla 3 tohoto ročníku (uzávěrka 8. 7.) bude jediným publikačním jazykem angličtina. Autorům, kteří by s tím měli případně problém, nabídne redakce za příplatek překlad nebo jazykovou revizi. Povinný souhrn v českém nebo slovenském jazyce na konci zůstává a může být rozsáhlejší.

Tato i další novinky, které z nedostatku místa zde neuvádím, zvýší pracnost při přípravě každého čísla a tato bude tedy časově náročnější. Proto tedy jménem vydavatele apeluji na zainteresované organizace a firmy, aby finančně podpořily vydávání tohoto časopisu, abychom my nemuseli zvyšovat publikační poplatek.

Ondřej Procházka

Pro autory

České ekologické manažerské centrum (CEMC) na vydávání časopisu WASTE FORUM nedostává žádnou podporu z veřejných zdrojů. Proto je časopis vydáván pouze v elektronické podobě a čísla jsou zveřejňována na volně přístupných internetových stránkách www.WasteForum.cz.

Do redakce se příspěvky zasílají 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** ve WORDu jsou uvedeny na [www](http://www.wasteforum.cz)-stránkách časopisu v sekci **Pro autory**. Ve snaze dále rozšiřovat okruh možných recenzentů žádáme autory, aby současně s příspěvkem napsali tři tipy na možné recenzenty, samozřejmě z jiných pracovišť než je autor či spoluautoři. Je vždy dobré mít rezervu.

Publikační jazyk je zatím čeština, slovenština a angličtina. U článků v českém či slovenském jazyce je samozřejmou součástí na konci název, kontakty a souhrn v anglickém jazyce. Avšak **POZOR, od letošního čísla 3 bude jediným publikačním jazykem angličtina**. Je to kvůli zvýšení šance časopisu pro zařazení do mezinárodních vědeckých databází a získání impakt-faktoru. V tomto případě je nezbytnou součástí článku na konci název, kontakty a abstrakt v českém či slovenském jazyce, přičemž je doporučeno, aby byl obsáhlejší. U autorů z jiného jazykového okruhu tento souhrn doplní redakce.

Uveřejnění příspěvků v časopisu WASTE FORUM je v zásadě bezplatné. Nicméně abychom příjmově pokryli alespoň nezbytné externí náklady spojené s vydáváním časopisu (poplatky za webhosting, softwarová podpora atd.), vybíráme symbolický poplatek za uveřejnění poděkování grantové agentuře či konstatování, že článek vznikl v rámci řešení určitého projektu. Tento poplatek činí 200 Kč za každou stránku u příspěvků v anglickém jazyce, u ostatních je 500 Kč za stránku.

Uzávěrka dalšího čísla časopisu WASTE FORUM je 8. dubna 2015, další pak 8. července 2015.

Patronem tohoto čísla je CEMC ETV CZ – jediný akreditační orgán v ČR a SR pro ověřování inovativnosti environmentálních technologií a dalších technologií, výrobků a inženýrských řešení a služeb přínosných pro životní prostředí

Stabilization/solidification of selenium-containing waste

Vratislav BEDNAŘÍK, Štěpán VINTER, Dana NOHÁLOVÁ

Tomas Bata University in Zlin, Faculty of Technology, Department of Environment Protection Engineering, 762 72 Zlin, Czech Republic, e-mail: bednarik@ft.utb.cz

Abstract

This paper deals with the stabilization/solidification of hazardous waste originating from the production of magnesium alloys. The waste contained high amounts of selenium and soluble inorganic salts, particularly chlorides. Stabilization/solidification of this waste using Portland cement alone was not sufficient because of high selenium levels in the extracts. The leachability of selenium was reduced by the addition of technical ferrous sulfate, known as green vitriol and originating as a by-product from titanium dioxide production. The proposed composition of the mixture for the waste stabilization/solidification comprised 50 % of the waste, 30 % of Portland cement and 20 % of green vitriol. The stabilized/solidified waste met the criteria for non-hazardous waste in the leaching tests. The cost estimation showed that the proposed treatment method was also effective in economic terms.

Key words: hazardous waste; stabilization/solidification; selenium; Portland cement; ferrous sulfate

1. Introduction

Although the selenium, in a small amount, is necessary for a number of biochemical processes, it is significantly toxic in higher concentrations, and the difference between the beneficial and harmful dose is relatively small¹⁻³. Lots of attention has been paid to the removal of selenium from the water on the basis of adsorption⁴⁻⁶, oxidation-reduction reactions⁷⁻⁹, electrochemical processes¹⁰, biochemical processes¹¹⁻¹² or ion-exchange mechanisms¹³. As the selenium is a metalloid, the soluble species of selenium found in water are primarily oxoanions - selenate and selenite^{1,14}. One of the most effective methods for removal of selenium is the chemical reduction of these oxoanions by compounds of Fe(II) to form elemental selenium, which is almost insoluble in water, significantly less toxic and is bound to the formed precipitate of iron hydroxides^{5,9,15-16}.

In hazardous waste streams, however, the selenium occurs relatively infrequently¹⁷, and therefore there are probably very few technologies for treatment of selenium contaminated waste. If such waste is solidified by using Portland cement or similar binders, then the oxoanions of selenium, which are highly soluble also in an alkaline environment, can be easily leached out from it¹⁷⁻²¹, in spite of the fact that the selenium can be partially bound in the ettringite²⁰⁻²¹.

The aim of this study was to develop and verify a simple, effective and above all cost-effective method for stabilization/solidification of hazardous waste with a high content of selenium. One of the options is to use similar processes that are used for the removal of selenium from the water, i.e. reduction by Fe(II) compounds. As a source of Fe(II), technical grade ferrous sulfate (so-called green vitriol), a byproduct of production of titanium dioxide, was used in this study. The green vitriol itself was a hazardous waste in the past and required appropriate treatment²²⁻²³. Although ferrous sulfate has a number of commercial applications today (for example, utilization in waste water treatment, production of pigments, agricultural applications, etc.)²⁴⁻²⁶, it is still a relatively inexpensive and widely available product²⁷. The basic requirement for the method of stabilization/solidification developed in this study was a conversion of the hazardous selenium-bearing waste to a non-hazardous material at a cost lower than the difference between the fees for the disposal of hazardous and non-hazardous waste.

2. Experimental

2.1. Materials

Waste used in this study originated from cleaning of gas emissions from the production of magnesium alloys (the producer did not wish to be named). The gas cleaning technique used so-called semi-dry washing employing an aqueous suspension of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The waste was a fine powder of gray-white color, with a bulk density of about 260 kg/m^3 and average particle size about $20 \text{ }\mu\text{m}$. The main components of the waste were CaCl_2 , CaSO_4 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$. This waste could not be disposed to any landfill without appropriate treatment due to its high solubility. The obtained sample of the waste was homogenized by intensive stirring and stored in an airtight container before using.

Portland cement CEM II/B-LL 32.5 R (classification according to EN 197-1) produced by Cement Hranice company (Czech Republic) was used as a binder for solidification.

Technical grade ferrous sulfate (green vitriol) produced by Precheza Inc. (Czech Republic) as a by-product from titanium dioxide production was used as an additive. It should contain at least 90 % of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and varying amounts of free sulfuric acid, water and other impurities.

2.2. Methods

Solidification procedure: The waste was mixed with a selected amount of binder, water and other ingredients and homogenized using a laboratory kneader for about 5 minutes. The resulting mixture was transferred into airtight sealable plastic containers of cylindrical shape (diameter of 25 mm, height of 50 mm), where was allowed to solidify and harden for 28 days. Then, the resulting solids were removed from the molds and subjected to leaching tests.

Leaching tests: The water leaching test was derived from standard DIN 38414-S4. The sample of waste or solidified waste was leached with deionized water, in liquid/solid ratio 10:1 mL/g, for 24 hours. The acid leaching test was derived from the TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, US EPA Method 1311). The sample of waste or solidified waste was leached with an aqueous solution of acetic acid with the initial pH of 2.88, in liquid/solid ratio 20:1 mL/g, for 18 hours.

Nitric Acid Digestion of the waste sample was carried out in accordance with ASTM D5198-09²⁸.

Analytical methods: Qualitative X-ray fluorescence (XRF) analysis of solid samples was performed using spectrometer ElvaX (Elvatech Ltd., Ukraine). The concentrations of chemical elements in liquid samples (dissolved waste, leaching tests extracts) were determined by atomic absorption spectroscopy (AAS) using spectrometer GBC 933AA (GBC Scientific Equipment Pty Ltd., Australia). The contents of total dissolved solids in the extracts were determined by drying of 10 mL samples at $105 \text{ }^\circ\text{C}$ to the constant weight. The chloride contents in the extracts were determined by the argentometric titration with a 0.05 mol/L AgNO_3 volumetric solution using potassium chromate indicator, after previous neutralization of the sample with a 1 mol/L HNO_3 solution to the phenolphthalein. Determination of fluorides was performed using the zirconium-alizarin method²⁹. Sulfates were determined gravimetrically by precipitating with barium chloride. Dissolved organic carbon was determined using TOC 5000A Total Organic Carbon Analyzer (Shimadzu Corporation, Japan).

3. Results and Discussion

3.1. Untreated Waste

A sample of the waste was subjected to XRF analysis, which revealed that it contains S, Cl, K, Ca, Fe, Zn, Se, Rb, Sr and Pb. The contents of selected elements in the waste, which are presented in Table 1, were determined by chemical analysis of the digested sample of the waste. These results confirmed that the major constituent of waste were calcium salts. The content of magnesium in the digested waste sample was determined for the reason that the waste originated from the production of magnesium

alloys and the presence of magnesium in the waste was expected, but XRF analysis was unable to identify its presence with regard to the low sensitivity for light elements. However, the magnesium content in the waste has proven to be almost negligible. The potentially toxic elements contained in the waste were Pb, Zn and Se. The content of selenium could be probably even higher than 2.1 mg/g, because hydride-forming elements, such as arsenic and selenium, may be partially lost during the digestion procedure²⁸.

Table 1: Contents of selected elements in the untreated waste

Element	Content [mg/g]
Ca	300
Mg	0.5
Pb	0.3
Zn	0.1
Se	2.1

To assess the potential toxicity of the waste, leaching tests were carried out whose results are shown in Table 2, in which the highlighted values exceed the permissible limit values. The limit values for the water leaching are prescribed by Decree No. 294/2005 Coll.³⁰, which is a national transposition of the European Council Decision 2003/33/EC³¹ specifying waste acceptance criteria in landfills. The criteria for the acceptance of waste at landfills are mostly identical, however, different physical units for concentrations are used in both mentioned legislations. The limit values for the TCLP are adopted from the USA Code of Federal Regulations, Title 40 - Protection of Environment, Subchapter I—SOLID WASTES³².

Table 2: Results of leaching tests of the untreated waste

Parameter	Water leaching	Limit value ^a	TCLP	Limit value ^b
Pb (mg/L)	3.9	5	2.2	5
Zn (mg/L)	1.3	20	0.5	N/A
Se (mg/L)	52	0.7	18	1
Cl ⁻ (mg/L)	4300	2500	-	N/A
TDS (g/L) ^c	43.7	10.0	-	N/A
pH	13.0	N/A	12.8	N/A

^a Limit value for landfill disposal of hazardous waste according Decree No. 294/2005 Coll.³⁰

^b US-EPA regulatory level for TCLP according 40 CFR 261.24³²

^c Total Dissolved Solids

The results of both leaching tests showed that selenium was released from the untreated waste in a significant extent. A higher concentration of selenium in the aqueous extract was probably caused mainly by the lower solid/liquid ratio used in this leaching test, and possibly also by the higher pH value of the extract, because the most common species of selenium are selenite and selenate³³, which are more soluble in an alkaline environment. Similarly, the concentrations of Pb and Zn in the TCLP extract were lower than those in water extract, however, the limit values for these elements were not exceeded. In the case of the leaching test using deionized water, the parameters of concern were also chlorides and dissolved substances, which also exceeded the acceptable limit values. According to legislation valid in the Czech Republic³⁰, if any parameter of the water extract of the waste exceeds the mentioned limit value of the third leachability class, the waste cannot be deposited in any landfill (i.e. neither a hazardous waste landfill) without previous treatment.

3.2. Stabilization/solidification of waste

The results of a preliminary attempt to solidify the waste with Portland cement alone without other additives are summarized in Table 3. It is evident that the concentration of chlorides and the content of dissolved solids in the extract were reduced below the permissible limit values at a dose of 30 % of Portland cement. However, the concentration of selenium exceeded the limit value even if the dose of Portland cement was 50 %.

Table 3: Results of leaching tests of waste solidified by Portland cement only

Cement content (%) ^a	Waste content (%) ^a	Selenium (mg/L)	Chlorides (mg/L)	TDS (g/L) ²
10	90	14.2	3509	10.15
20	80	10.4	2216	6.99
30	70	5.6	1108	5.95
40	60	3.3	887	4.75
50	50	2.5	831	4.02
limit value ^b		0.7	1500	8.00

^a Contents of Portland cement and waste in dry mixture

^b Limit value for landfill disposal of inorganic non-hazardous waste according Decree No. 294/2005 Coll.³⁰

In order to reduce the leachability of selenium, technical grade ferrous sulfate (green vitriol) was added to the solidification mixture in the following experiments. An overview of the solidification mixtures prepared with different contents of waste, cement and green vitriol, together with the results of the leaching tests is shown in Table 4.

Table 4: Results of leaching tests of waste solidified by Portland cement and green vitriol

Cement content (%)	Green vitriol content (%)	Waste content (%)	Selenium (mg/L)	Chlorides (mg/L)	TDS (g/L) ^a
20	25	55	0.70	2308	9.00
20	30	50	0.02	1616	6.00
20	35	45	0.07	1523	5.04
20	40	40	0.01	1754	4.62
20	45	35	0.01	1200	4.16
20	50	30	0.08	1108	4.70
30	20	50	0.31	1154	4.80
30	25	45	0.13	1431	6.21
30	30	40	0.02	1015	4.52
30	35	35	0.10	1470	4.29
30	45	25	0.08	1200	4.67
30	50	20	0.20	1108	3.38
40	15	45	0.16	1062	5.70
40	20	40	0.14	831	5.13
40	25	35	0.01	1108	4.44
40	30	30	0.12	831	3.89
40	35	25	0.11	831	3.05
40	40	20	0.22	831	3.16
limit value ^b			0.7	1500	8.00

^a Total dissolved solids

^b Limit value for landfill disposal of inorganic non-hazardous waste according Decree No. 294/2005 Coll.³⁰

The results show that the limit value for the chloride concentration was exceeded in most cases at the Portland cement dose of 20 %, except the mixture with doses of green vitriol of 45 or 50 %, in which cases, however, it was rather caused by a dilution effect, because a high dose of green vitriol meant a lower final amount of waste in the mixture. In the extract of the mixture with 25 % of green vitriol and 20 % of Portland cement, the concentration of selenium reached the limit value and the acceptable content of dissolved solids was exceeded. In all other cases, these two parameters showed satisfactory values. The mixture containing 50 % of waste, 30 % of Portland cement and 20% of green vitriol was selected for more detailed testing. This mixture had the highest content of the waste while meeting limit values of all above mentioned parameters of the extract. Five independent leaching experiments were performed with the specimens prepared from this mixture and the least favorable result for each parameter is shown in Table 5, together with the relevant limit value.

Table 5: Detailed leaching test results of the selected solidified waste sample

Parameter	Result	Limit value ^a
TDS (g/L) ^b	4.80	8.00
DOC (mg/L) ^c	2.4	80
pH	11.9	> 6.0
Chlorides (mg/L)	1154	1500
Fluorides (mg/L)	0.55	30
Sulphates (mg/L)	1370	3000
As (mg/L)	0.32	2.5
Cd (mg/L)	0.002	0.5
Cr (mg/L)	0.034	7
Cu (mg/L)	< 0.1	10
Hg (mg/L)	0.002	0.2
Ni (mg/L)	0.024	4
Pb (mg/L)	< 0.1	0.5
Sb (mg/L)	< 0.1	0.5
Se (mg/L)	0.31	0.7
Zn (mg/L)	0.034	20

^a Limit value for landfill disposal of inorganic non-hazardous waste according Decree No. 294/2005 Coll.³⁰

^b Total dissolved solids

^c Dissolved organic carbon

As can be seen from the table, the tested solidified waste met all parameters of the leachability class IIa, which prescribes the limit values for landfill disposal of inorganic non-hazardous waste valid in the Czech Republic³⁰. This means, that the described procedure transformed the originally hazardous waste, which could not be disposed in any landfill, to a non-hazardous waste, which could be safely landfilled. For comparison, the TCLP test of the solidified waste was also carried out. The specimens of the solidified waste were crushed to particles less than 4 mm and then leached with acetic acid at pH 2.88. Results of selected relevant parameters of these tests are shown in Table 6. These results indicated that this solidified waste fulfilled the critical parameters also in the evaluation by TCPL test according to US-EPA.

Table 6: TCLP results results of the selected solidified waste sample

parameter	TCLP extract of solidified waste	limit value ^a
Pb (mg/L)	0.08	0.69
Zn (mg/L)	0.1	2.61
Se (mg/L)	0.8	0.82

^a US-EPA Universal Treatment Standards according 40 CFR 268. 48³²

3.3. Cost estimation

A procedure for stabilization/solidification of a waste should also be reasonable from an economic point of view in order to be feasible in a technical scale. Therefore, an estimation of material costs for the proposed solidification procedure of the waste was carried out. The proposed formulation of 50 % of waste, 30 % of Portland cement and 20 % of green vitriol in the dry mixture represents 1 tonne of the waste, 0.6 tonnes of Portland cement, 0.4 tonnes of green vitriol and about 1 cubic meter of water. The total mass of the solidified waste would therefore be 3 tonnes per 1 tonne of the original waste. When the price of the Portland cement is about € 80 per tonne and the price of the green vitriol is about € 40 per tonne, the total price of the admixtures for solidification is around € 64 per 1 tonne of the original waste ($€ 80 \times 0.6 + € 40 \times 0.4$). Current rate of regulatory fees for landfill disposal of non-hazardous waste in the Czech Republic is the equivalent of about € 20 per tonne³⁴, which would mean a fee of € 60 per 1 tonne of the original waste. The total price for processing and subsequent landfill disposal of 1 tonne of the waste would therefore be approximately € 124 plus the costs for mixing, handling and transport. Current rate of regulatory fees for landfill disposal of hazardous waste is the equivalent of about € 250 per tonne³⁴. The original hazardous waste, on which this paper focuses, cannot be disposed even to a landfill of hazardous waste. Nevertheless the price, which a company dealing in the processing of hazardous waste accounts for receipt of hazardous waste from a waste producer, is usually based on the hazardous waste regulatory fees. From this point of view, the proposed procedure for the waste treatment is cost-effective, because the total cost for treatment and disposal of the treated waste is approximately half compared to the case when the waste would be disposed of as a hazardous waste.

4. Conclusions

The results of this study indicated that the waste, which was hazardous due to the high contents chlorides and soluble selenium compounds, was effectively stabilized/solidified using Portland cement with the addition of technical grade ferrous sulfate. Satisfactory results were achieved at a dosage of 5 weight parts of the waste, 3 weight parts of the Portland cement, 2 weight parts of the ferrous sulfate and 5 weight parts of water. The solidified waste met the criteria for non-hazardous waste in the water leaching test and also the concentrations of relevant metals in the TCLP extract of the solidified waste complied with the limit values. As the ferrous sulfate used in this study was a by-product of titanium dioxide production, the estimated costs for stabilization/solidification of the waste and its subsequent disposal in a landfill for non-hazardous waste are lower than the usual fee for a disposal of hazardous waste, which means that the proposed waste treatment process should also be a profitable from an economical point of view.

References

1. D.A. Martens, Selenium, in: B.A. Stewart, T.A. Howell (Eds.), Encyclopedia of Water Science, Marcel Dekker Inc., New York, 2003, pp. 840 – 842.
2. K. Zarczynska, P. Sobiech, J. Radwinska, W. Rekawek, Effects of selenium on animal health, J. Elem. 18 (2013) 329 – 340.
3. Y. Mehdi, J.L. Hornick, L. Istasse, I. Dufrasne, Selenium in the environment, metabolism and involvement in body functions, Molecules 18 (2013) 3292 – 3311.
4. W.H. Kuan, S.L. Lo, M.K. Wang, C.F. Lin, Removal of Se(IV) and Se(VI) from water by aluminum-oxide-coated sand, Water Res. 32 (1998) 915 – 923.
5. M. Rovira, J. Gimenez, M. Martinez, X. Martinez-Llado, J. de Pablo, V. Marti, L. Duro, Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: goethite and hematite, J. Hazard. Mater. 150 (2008) 279 – 284.

6. N. Bleiman, Y.G. Mishaël, Selenium removal from drinking water by adsorption to chitosan–clay composites and oxides: Batch and columns tests, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 590 – 595.
7. A.C. Scheinost, L. Charlet, Selenite reduction by mackinawite, magnetite and siderite: XAS characterization of nanosized redox products, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 1984 – 1989.
8. N. Geoffroy, G.P. Demopoulos, The elimination of selenium(IV) from aqueous solution by precipitation with sodium sulfide, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 148 – 154.
9. M. Kang, B. Ma, F. Bardelli, F. Chen, C. Liu, Z. Zheng, S. Wu, L. Charlet, Interaction of aqueous Se(IV)/Se(VI) with FeSe/FeSe₂: Implication to Se redox process, *J. Hazard. Mater.* 248 – 249 (2013) 20–28.
10. K. Baek, N. Kasem, A. Ciblak, D. Vesper, I. Padilla, A.N. Alshawabkeh, Electrochemical removal of selenate from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 215–216 (2013), 678 – 684.
11. Y. Zhang, T. Siddique, J. Wang, W.T. Frankenberger, Selenate reduction in river water by *Citrobacter freundii* isolated from a selenium-contaminated sediment, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 1594 – 1600.
12. B.E. Rittmann, The membrane biofilm reactor is a versatile platform for water and wastewater treatment, *Environ. Eng. Res.* 12 (2007) 157 – 175.
13. Y. Zhu, A.K. Sengupta, A. Ramana, Ligand exchange for anionic solutes, *React. Polym.* 17 (1992) 229 – 237.
14. A.R. Kumar, P. Riyazuddin, Speciation of selenium in groundwater: Seasonal variations and redox transformations, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 263 – 269.
15. S.C.B. Myneni, T.K. Tokunaga, G.E. Brown, Abiotic selenium redox transformations in the presence of Fe(II, III) oxides, *Science* 278 (1997) 1106 – 1109.
16. D.S. Han, B. Batchelor, A. Abdel-Wahab, Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) to mackinawite (FeS): effect of contact time, extent of removal, sorption envelopes, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 451 – 457.
17. M.J. Rudin, Leaching of selenium from cement-based matrices, *Waste Manage.* 16 (1996) 305–311.
18. R.D. Spence, A.J. Mattus, Laboratory stabilizations/solidification of tank sludges: MVST/BVEST, *J. Environ. Manage.* 70 (2004) 189–202.
19. G. Cornelis, C.A. Johnson, T.V. Gerven, C. Vandecasteele, Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review, *Appl. Geochem.* 23(2008) 955–976.
20. J.K. Solem-Tishmack, G.J. McCarthy, B. Docktor, K.E. Eylands, J.S. Thompson, D.J. Hassett, High-calcium coal combustion by-products: Engineering properties, ettringite formation, and potential application in solidification and stabilization of selenium and boron, *Cement Concrete Res.* 25 (1995) 658 – 670.
21. D.H. Moon, D.G. Grubb, T.L. Reilly, Stabilization/solidification of selenium-impacted soils using Portland cement and cement kiln dust, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 944 – 951.
22. M. Vondruska, V. Bednarik, M. Sild, Stabilization/solidification of waste ferrous sulphate from titanium dioxide production by fluidized bed combustion product, *Waste Manage.* 21 (2001) 11 – 16.
23. M. Novak, P. Pacheroval, L. Erbanova, A.J. Veron, F. Buzek, I. Jackova, T. Paces, L. Rukavickova, V. Blaha, J. Holecek, Using S and Pb isotope ratios to trace leaching of toxic substances from an acid-impacted industrial-waste landfill (Pozdatky, Czech Republic), *J. Hazard. Mater.* 235–236 (2012) 54–61.
24. C.S.D. Rodrigues, L.M. Madeira, R.A.R. Boaventura, Treatment of textile dye wastewaters using ferrous sulphate in a chemical coagulation/flocculation process, *Environ. Technol.* 34 (2013) 719 – 729.
25. E.A. Veselkov, I.N. Belyaev, E.G. Semin, Conversion of ferrous sulfate heptahydrate into a pigment, *J. Appl. Chem. USSR+*, 48 (1975) 1967 – 1969.

26. R.F. Brennan, D.D. Highman, Residual value of ferrous sulfate for clover production on humic sandy podsols, Aust. J. Exp. Agr. 41 (2001) 633 – 639.
27. P.S. Croce, A. Mousavi, A sustainable sulfate process to produce TiO₂ pigments, Environ. Chem. Lett. 11 (2013) 325 – 328.
28. ASTM Standard D5198–09, Standard Practice for Nitric Acid Digestion of Solid Waste, ASTM International, West Conshohocken, 2009.
29. W.L. Lamar, Determination of fluoride in water - a modified zirconium-alizarin method, Ind. Eng. Chem. 17 (1945) 148 – 149.
30. *Collection of Laws of the Czech republic*, Decree of 11 July 2005 No 294/2005 Coll., on the conditions of depositing waste in landfills and its use on the surface of the ground and amendments to Decree No. 383/2001 Coll., on details of waste management (in Czech; an English translation is available online at http://www.cizp.cz/3353_IPPC-Legislation).
31. EUR-Lex, 2003/33/EC: Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC (available online at <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32003D0033>)
32. *Code of Federal Regulations of USA*, Title 40 - Protection of Environment, Subchapter I—SOLID WASTES (available online at <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2011-title40-vol26/pdf/CFR-2011-title40-vol26-chapI-subchapI.pdf>)
33. R.J. Shamberger, Selenium in the environment, Sci. Total. Environ. 17 (1981) 59 – 74.
34. *Collection of Laws of the Czech republic*, Act of 15 May 2001 No 185/2001 Coll., on waste and amendment of some other acts, in the wording of later regulations (in Czech; an English translation is available online at http://www.cizp.cz/3353_IPPC-Legislation).

Stabilizace/solidifikace odpadu obsahujícího selen

Vratislav BEDNAŘÍK, Štěpán VINTER, Dana NOHÁLOVÁ

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, 762 72 Zlín, e-mail: bednarik@ft.utb.cz

Souhrn

Práce se zabývá stabilizací/solidifikací nebezpečného odpadu pocházejícího z výroby hořčíkových slitin. Tento odpad obsahuje vysoké množství rozpustných sloučenin selenu a dalších anorganických solí, zejména chloridů a nelze jej ukládat ani na skládku nebezpečného odpadu. Stabilizace/solidifikace tohoto odpadu pomocí samotného portlandského cementu není dostačující z důvodu vysoké koncentrace selenu ve výluhu. Vyluhovatelnost selenu je v této studii snižována přidávkou technického síranu železnatého, známého jako zelená skalice, vznikajícího jako vedlejší produkt výroby titanové běloby. Přijatelných výsledků bylo dosaženo v případě solidifikační směsi sestávající z 50 % odpadu, 30 % cementu a 20 % zelené skalice. Takto stabilizovaný a solidifikovaný odpad splňuje kritéria vyluhovatelnosti pro ostatní odpady, přičemž odhad nákladů ukazuje také ekonomickou výhodnost navrženého postupu.

Klíčová slova: nebezpečný odpad, stabilizace/solidifikace; selen; portlandský cement; síran železnatý

Optimalizace podmínek vodné extrakce antokyanů z révových výlisků pro účely ekologického barvení textilií.

Hana KRÍŽOVÁ

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, Technická univerzita v Liberci, Studentská 1402/2, 461 17 Liberec

e-mail: hana.krizova@tul.cz

Souhrn

Cílem této práce bylo nalézt optimální podmínky vodné extrakce antokyanů z výlisků z modré révy, které mohou být dále použity jako přírodní barvivo pro barvení textilií. Byla testována metoda kontinuální i láznové extrakce a dále různá teplota, doba extrakce a poměry hmotnosti extrahovaného materiálu a objemu vody, s cílem maximalizovat obsah extrahovaných antokyanů v získané vodní lázni, která by následně sloužila jako lázeň barvicí.

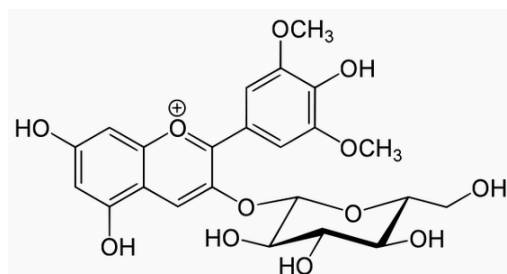
Klíčová slova: výlisky, modrá réva, antokyan, vodná extrakce, přírodní barviva.

1. Úvod

Od doby, kdy císař Karel IV. svými nařízeními inicioval zakládání vinic v českých zemích, prošlo české a moravské vinařství značným vývojem. Tradice pěstování vinné révy a produkce vína však v našich zemích zůstala za ta staletí velmi silná a produkce vína v našich zemích má stále rostoucí trend, přestože úsilí vinařů komplikují časté výkyvy počasí, révové choroby a škůdci i ekonomické problémy. V roce 2012 činila plocha osázená vinicemi cca 17 tisíc hektarů, z nichž zhruba třetina připadala na modré odrůdy¹. Z modrých odrůd vinné révy se u nás tradičně pěstuje především Svatovavřínecké, Frankovka, Zweigeltrebe, Rulandské Modré nebo Modrý Portugal², objevují se však i nově vyšlechtěné odrůdy, jako je např. Fratava, Jakubské, Acolon nebo Kofranka³. Tradičními producenty červených vín jsou hlavně vinaři z Mělnicka, Litoměřicka, Znojemska a Velkopavlovické oblasti.

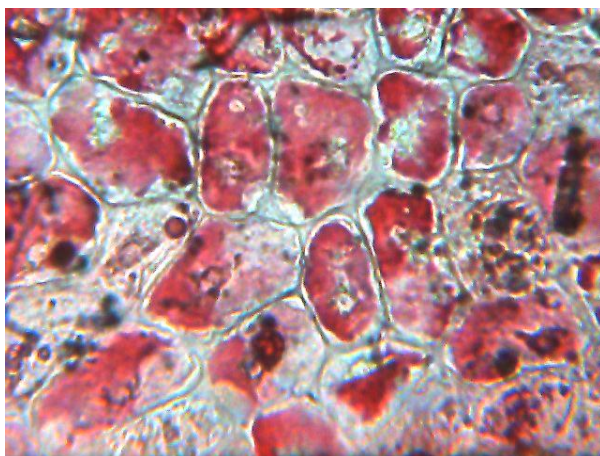
Odpadem z produkce červeného vína jsou výlisky v objemech tisíců tun, které i poté, co prošly kvašením a macerací, obsahují vysoký podíl barevných antokyanů, které mohou být dále využity např. pro barvení textilií před tím, než jsou opět vráceny do půdy jako hnojivo.

Antokyan jsou fenolické flavonoidní látky, které se v rostlinách vyskytují v podobě glykosidů a acylglykosidů (ve vazbě na jednoduché cukry a organické kyseliny). Modrá réva obsahuje nejčastěji glukosidy antokyanidinu malvidinu, především antokyan oenin (malvidin-3-o-glukosid)⁴, (**obrázek 1**). Antokyan jsou ve vodě rozpustné pigmenty a jejich barevnost se vlivem substituentů a změn pH prostředí mění od oranžové, přes červenou, růžovou, modrou až po fialovou. Akumulují se v buněčných vakuolách, u většiny odrůd modré révy především ve slupce bobulí (**obrázek 2**), kde tvoří komplexy spolu s taniny, organickými kyselinami a proteiny⁵. Jejich obsah kolísá nejen podle odrůdy, ale je závislý i na teplotě, množství slunečního svitu a živinách. Bobule během dozrávání mění barvu ze zelené na červenou a vlivem metylace antokyanů až na modrofialovou⁶.



Obrázek 1: Antokyan oenin (malvidin-3-o-glukosid)⁴

Z koloristického hlediska jsou antokyanové barviva bazická, z pohledu chemické struktury barviva pyranová a z barvířského hlediska s nimi nakládáme jako s barvivy přímými, která se váží na textilní vlákna slabými vazebnými interakcemi v podobě vodíkových můstků, případně i iontovou vazbou v silně kyselém prostředí, kdy dochází ke vzniku flavyliového kationtu.



Obrázek 2: Buňky pokožky révové bobule s vakuolami obsahujícími antokyan (mikroskop Bresser Biolux NV, zvětš. 600x)

Extrakce je proces, při kterém přecházejí extrahované látky do jediné fáze, nejčastěji do kapalného rozpouštědla. Antokyanové jsou polyfenolické polární látky, které lze kromě polárních organických rozpouštědel (např. okyselený metanol, etanol nebo aceton) dobře extrahovat i organickými kyselinami⁷. Podle evropských směrnic pro používání barviv pro potravinářské účely (antokyanové se používají k přibarvování potravin jako přísada s označením E163) mohou být antokyanové extrahovány vodou s oxidem siřičitým, etanolem, metanolem, okyselenou vodou nebo oxidem uhličitým⁸. Použití organických rozpouštědel a extrakce za vysokého tlaku a teploty (2 – 24 barů, 100 – 180 °C⁸) přináší sice vysokou výtěžnost polyfenolických látek včetně antokyanů z rostlinného materiálu, nicméně nejekologičtějším polárním rozpouštědlem pro extrakci antokyanů je voda.

Přechodem antokyanů do vodného prostředí vzniká extrakt - rozpouštědlo obohacené o extrahované (vyloužené) antokyanové. Vyšší teplota proces značně urychluje, proto se provádí tzv. digesce - vyluhování za horka. Extrakci lze provádět pod zpětným chladičem nebo v tzv. Soxhletově extrakčním přístroji.

Zjednodušeně lze pro tzv. kontinuální extrakci uplatnit vzorec pro několikanásobnou extrakci látky v soustavě se dvěma nemísitelnými kapalinami a vytřepáváním látky z jedné kapaliny do druhé (1), kde m_z je zbytkové množství extrahované látky v materiálu, m_0 je původní množství látky v materiálu, K je Nernstův rozdělovací koeficient, V_1 teoretický objem kapaliny, v němž se extrahovaná látka nachází v rostlinném materiálu, V_2 jsou stejné objemy čisté kapaliny, kterými opakovaně látku extrahujeme, i je počet těchto extrakcí. Je zřejmé, že křivka této funkce má klesající průběh a limitně se přibližuje k nule a že s počtem extrakčních kroků sice roste výtěžnost extrakce, ale 100% extrakce nelze dosáhnout. V realu jsou efektivní výtěžky získávány maximálně 3 – 5 stupňovou extrakcí.

$$m_z = m_0 \cdot \left(\frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^i \quad (1)$$

Antokyanové lze extrahovat z rostlinných materiálů čerstvých, mražených, lyofilizovaných nebo šetrně usušených, aby nedocházelo vlivem vyšší teploty k rozkladným procesům. Před samotnou extrakcí se provádí **homogenizace** rostlinného materiálu, protože je nutné rozrušit rostlinná pletiva a pojivovou hmotu, která by mohla bránit difuzi extrahovaných látek. Provádí se homogenizace fyzikální, kam kromě různého mechanického rozdrobení a drcení spadá i mrazení, protože v teplotách pod bodem mrazu vznikají v buňkách krystalky ledu, které naruší celistvost buněk a po rozmrazení usnadní extrakci. Účinnost extrakce by též zvýšila chemická homogenizace pomocí enzymů (pektinázy a celulózy) k rozrušení buněčných stěn a mezibuněčných pojiv, která jsou tvořena hlavně celulózou.

2. Materiál a metody

Jako zdroj extrahovaných antokyanů byly použity výlísky z révy odrůdy Svatovavřínecké z lokality Mělnicko. Použity byly výlísky, které byly po sklizni a maceraci čerstvě zamražené a před použitím šetrně vysušeny do konstantní hmotnosti (při teplotě 70 °C po dobu 6 hodin). Bylo zjištěno hmotnostní zastoupení jednotlivých složek výlísků (slupky, jádérka, třapiny) a také sesychací poměr.

2.1. Kontinuální extrakce

2 g sušených separovaných slupek z révových výlísků bylo dávkováno na plastové síto. Průtoková extrakce byla simulována kávovarem, v němž byla průběžně doplňovaná destilovaná voda ohřívána k varu (celkem 500 ml). Následně byl proveden odběr vzorku z každých protečených 25 ml. Ke 3 ml každého odebrané vzorku byla přidána kapka KCl/HCl pufru (pH 1.0) a po 15 minutách inkubace byla měřena absorbance v 515 nm.

2.2. Extrakce do jedné lázně

Lázníová extrakce byla prováděna v nerezových patronách barvicího aparátu Ahiba Nuance Eco (Datacolor) s regulací ohřevu, času a otáček, kam byly dávkovány sušené výlísky a destilovaná voda. K odebraným vzorkům byla opět přidána kapka KCl/HCl pufru pro zvýraznění barevnosti antokyanů, které jsou po kratší inkubaci v silně kyselém prostředí vlivem protonizace flavanového skeletu převedeny na jasně červené flavyliové soli s absorpčním maximem kolem 515 nm. U těchto vzorků byla stanovena absorbance při 515 nm jednobáňovým absorpčním VIS spektrofotometrem Helios Epsilon (Fisher Scientific). U některých vzorků byla proměřována absorbance extraktů s neupraveným pH při 528 nm. U extrakce do jedné lázně byl testován vliv teploty, doby extrakce a optimální poměr výlísků a vody na výtěžnost extrakce a dále tepelná degradace antokyanů.

2.2.1. Vliv teploty na výtěžnost extrakce

Nerezové patrony barvicího aparátu Ahiba byly naplněny 2 g sušených slupek z révových výlísků a 200 ml destilované vody. Po dobu 1 hodiny byla každá z patron v samostatném cyklu vystavena ohřevu s rotací 20 otáček/min., a to při teplotách 20, 40, 60, 80, 100 a 120 °C (patrona s extrakcí při 20 °C byla vystavena pouze rotaci). Ke vzorkům, které byly na konci extrakčních cyklů odebrány z každé patrony, byla opět přidána kapka KCl/HCl pufru a proměřena absorbance při 515 nm.

2.2.2. Vliv doby extrakce na výtěžnost

Nerezová patrona barvicího aparátu Ahiba byla naplněna 2 g sušených slupek z révových výlísků a 200 ml destilované vody. Byl nastaven extrakční cyklus při 80 °C, s rychlostí rotace patron 30 otáček/min. V časech 5, 10, 20, 30, 40, 60 a 100 minut od dosažení teploty 80 °C byly z patrony odebírány vzorky ke spektrofotometrii. U těchto vzorků byla měřena absorbance v maximu 528 nm.

2.2.3. Vliv poměru výlísků a vody na výtěžnost extrakce

Do nerezových patron barvicího aparátu Ahiba bylo dávkováno 0.5, 1.5, 2.5 a 4 gramy sušených výlísků do objemů 100 ml destilované vody, což odpovídá koncentraci 5, 15, 25, a 40 g/litr extrakční lázně. Extrakce probíhala při 90 °C a rotaci 30 otáček/min. po dobu 50 minut. Poté byl odebrán vzorek z každé patrony, proměřena VIS spektra a dále vzorky naředěné v poměru 1:1 destilovanou vodou (nejvyšší koncentrace byly již mimo měřicí rozsah spektrofotometru) byly proměřeny na spektrofotometru. Byla zaznamenána absorbance v maximu 528 nm.

2.2.4. Tepelná degradace révových antokyanů

Krátkým varem (15 min.) bylo vyextrahováno 18 g révových výlisků ve 100 ml destilované vody, tento extrakt byl v hermeticky uzavřené skleněné nádobě podroben několikahodinovému varu na vodní lázni a v pravidelných intervalech (0, 1, 2 a 4 hodiny) byly odebírány vzorky. V těchto vzorcích byl stanovován degradační index antokyanů¹⁰. Pomocí degradačního indexu (DI) se stanovuje stupeň odbourání antokyanů. Lze tak posoudit stupeň rozložení antokyanů během zpracování a skladování různých rostlinných produktů, např. extraktů, džusů, kompotů apod. V potravinářství je tento index používán ke sledování a hodnocení kvality těchto výrobků. Čerstvé šťávy, které obsahují antokyany, mají degradační index okolo 1.0, při hodnotách 6 – 7 jsou už šťávy výrazně hnědé.

Do dvou 10 ml odměrných baněk bylo pipetováno po 2 ml filtrovaného extraktu z výlisků, objem byl doplněn do 10 ml puřem a tyto roztoky byly ponechány určitý čas ve tmě, aby se převedly jednotlivé formy antokyanů: na flavyliové (pH 1.0), respektive na karbinolové soli (pH 4.5). Následně byly proměřeny absorbance v absorpčním maximu pro vzorek převedený do flavyliové formy s maximální barevností ($A_{1.0}$) a do „bezbarvé“ karbinolové formy ($A_{4.5}$). Degradační index (DI) se počítá podle vzorce (2).

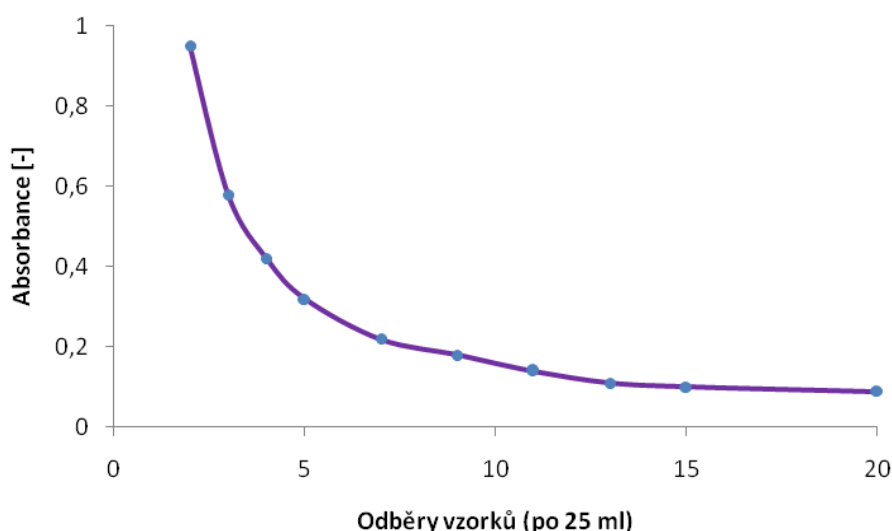
$$DI = \left(\frac{A_{1.0}}{A_{1.0} - A_{4.5}} \right) \quad (2)$$

3. Výsledky a diskuse

Složka	Podíl v hm. %	Sesychá na ... % pův. hmotnosti
Slupky	60.0	2.6 : 1
Jadérka	36.5	1.9 : 1
Třápiny	3.5	2.3 : 1
Celkem	100.0	2.5 : 1

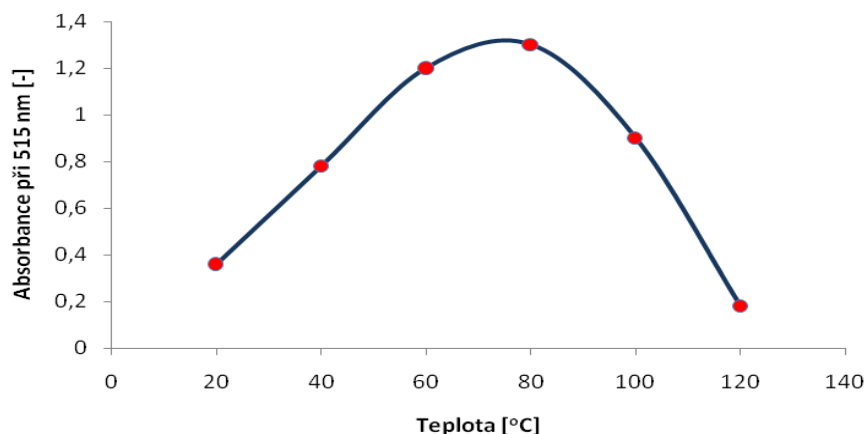
Tabulka 1: Složení suchých révových výlisků

Celkový sesychací poměr (čerstvé mokré výlisky:výlisky usušené do konstantní hmotnosti) byl 2.5 : 1, přičemž nadpoloviční množství (60 hm. %, viz **tabulka 1**) tvořily slupky s obsahem pigmentu, který byl extrahován.

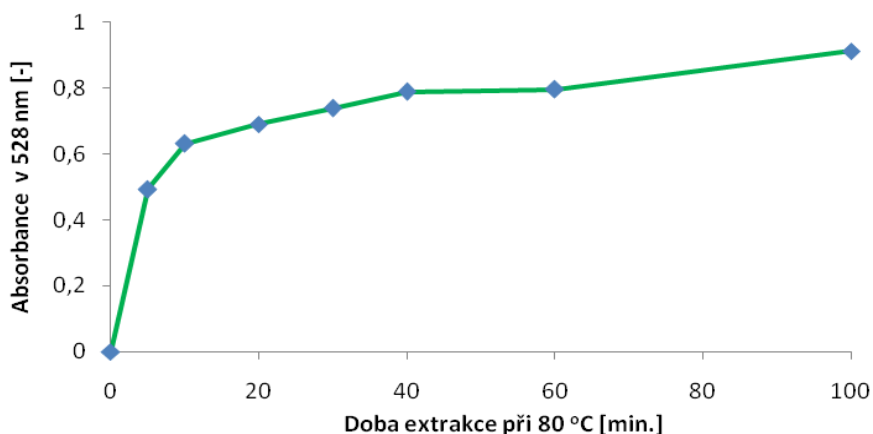


Obrázek 3: Průběh kontinuální extrakce antokyanů

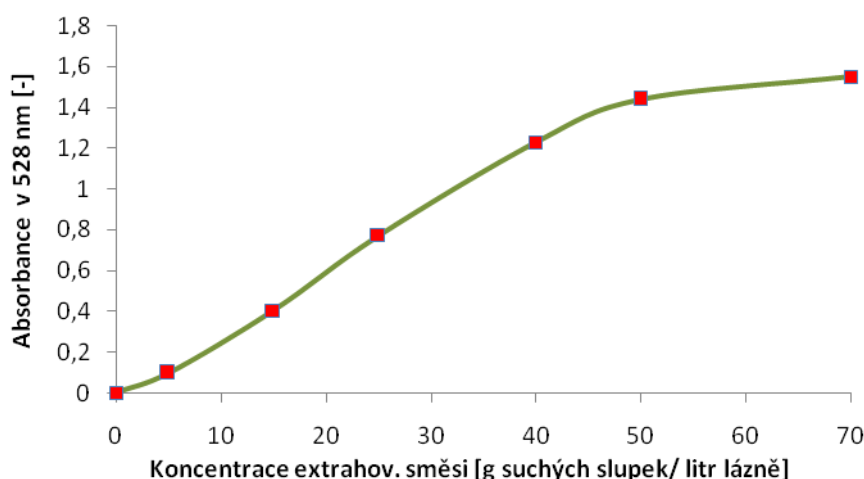
Jak je patrné z **obrázku 3**, průběh kontinuální extrakce antokyanů odpovídal předpokladu limitního přiblížení k nulové zbytkové hodnotě pigmentu v extrahovaném materiálu. Zhruba od 6. extrakčního cyklu bylo množství získaného barviva již velmi malé.



Obrázek 4: Nárůst absorbance při láznové extrakci antokyanů v závislosti na teplotě



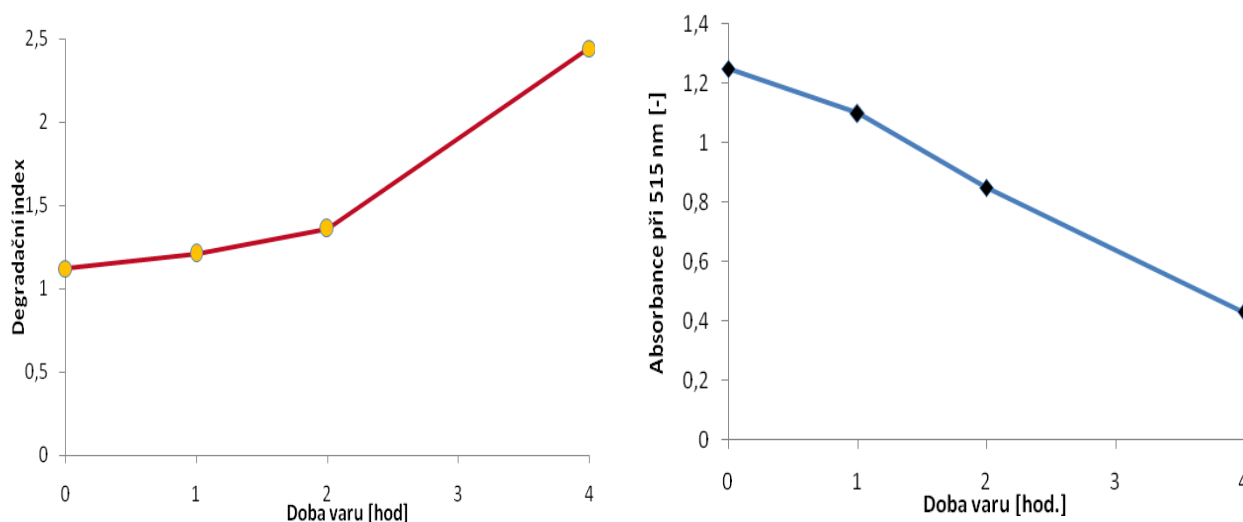
Obrázek 5: Nárůst absorbance při láznové extrakci antokyanů v závislosti na době extrakce



Obrázek 6: Nárůst absorbance při láznové extrakci antokyanů v závislosti na koncentraci extrahovaného materiálu (zde: sušené slupky z révy, které byly ze směsi výlisků separovány)

Byla zjištěna optimální teplota vodné extrakční lázně asi 80 °C (**obrázek 4**). Optimální doba lážňové extrakce činila při teplotě 80 °C asi 40 minut (**obrázek 5**), během kterých bylo vyextrahováno nejvíce antokyanů. Po této době již zhruba do 1 hodiny množství barviva rostlo minimálně a další prodlužování doby extrakce byla již neefektivní. K podobnému výsledku (45 minut) dospěli např. i autoři Karaboyacı a Uğur¹¹, kteří optimální výtěžek barviva z červených hroznů experimentovali na hodnotě jasu L^* vlněné tkaniny obarvené extrakty s různými časy extrakce za varu (95 °C). V jiné studii (Bechtold, Mahmud-Ali a Mussak¹²), kde byla také prováděna extrakce barviva z výlisků modré révy za varu do 1 hodiny, dospěli autoři k obdobnému výsledku na vzorcích odebíraných po 10 minutách extrakce. Měření nárůstu absorbance těchto extraktů potvrdilo rychlý nárůst absorbance extraktu během prvních 10-30 minut, s následným pozvolným růstem až do 1 hodiny. **Obrázek 5** potvrzuje, že i po této době skutečně dochází k extrakci dalších antokyanů z materiálu a k nárůstu absorbance extraktu, ten už ale není tak výrazný vzhledem k další spotřebě energie.

Optimální extrakční poměr výlisky:objem lázně byl experimentován na separovaných sušených révových slupkách a jejich koncentrace 50 g v 1 litru extrakční lázně (při teplotě 90 °C po dobu 50 minut) se dle grafu na **obrázku 6** jeví jako optimální – další zvyšování množství extrahovaného materiálu v tomto objemu již nebyl příliš efektivní. Je ale třeba si uvědomit, že slupky tvoří 60 hm. % celkového usušeného materiálu (výlisků), tedy limitních 50 g suchých slupek v litru odpovídá přibližně 80 gramům suchých výlisků. Při použití čerstvého či zmraženého materiálu a při sesychacím poměru 2.5 : 1 je potom



optimální poměr 200 g výlisků na 1 litr extrakční lázně.

Obrázek 7: Vývoj degradačního indexu antokyanů v průběhu několikahodinového varu extraktu z výlisků (vlevo). Pokles obsahu antokyanů v roztoku během varu (vpravo).

Jak ukazuje **obrázek 7**, antokyan v révových výliscích jsou poměrně odolné vůči tepelné degradaci, protože k poklesu množství antokyanů v roztoku pod polovinu původní hodnoty dochází až zhruba po 3 hodinách varu, proto lze použít dvoufázový proces (1. extrakce barviva, 2. barvení textilie za varu) bez větších ztrát účinné barvicí složky. I když se pro barvení textilií (např. vlna, bavlna, polyamid) používá nejčastěji barvení za varu po dobu cca 1 hodiny, což mírně překračuje zjištěné extrakční optimum antokyanů, z grafů na **obrázku 7** je patrné, že za těchto podmínek dochází jen k malému poklesu obsahu antokyanů.

4. Závěr

V této práci byly testovány optimální podmínky vodné extrakce barevných antokyanů z výlisků z modré révy, s cílem získat jednoduchým, ekologickým a energeticky co nejúspornějším způsobem maximální koncentraci antokyanů do vodné lázně k barvení textilních vláken.

Přestože absolutní koncentrace antokyanů v extraktech nebyla zjišťována, je zřejmé, že kontinuální (průtoková) extrakce je sice metoda efektivnější, nicméně vyžaduje speciální průtokové extrakční zařízení, větší spotřebu vody i energie, následné zkoncentrování lázně a dvoufázový proces pro barvení textilií. Pro potřeby domácího nebo manufakturního barvení textilií je možné používat zjednodušený jednofázový proces, kdy probíhá extrakce barviva z rostlin současně s barvením textilie v téže nádobě a lázni. I z tohoto pohledu je láznový způsob praktičtější, levnější i jednodušší.

V současnosti se nejrůznější odpady stávají významnou komoditou a zároveň zažíváme renezanci zájmu spotřebitelů o přírodní a ekologické produkty. Barvení textilií antokyanů z odpadů vznikajících při produkci červeného vína nebo i z dalších např. konzervářských a moštářenských barevných odpadů (třešně, višně, rybíz), je jednou z možností, jak tyto suroviny dále využít před tím, než jsou opět recyklovány a navraceny do půdy v podobě hnojiva.

Poděkování

Tato práce vznikla za přispění Ministerstva školství ČR v rámci projektu SGS č.21066/115 na Technické univerzitě v Liberci.

Literatura

1. <http://www.wineofczechrepublic.cz/historie-a-fakta/statistiky.html>, staženo 19. 12. 2014.
2. http://www.wineofczechrepublic.cz/files/aktuality/souvisejici_soubory/files_aktuality_3448/SVZRevavin_navino2013.pdf, staženo 19. 12. 2014.
3. http://eagri.cz/public/web/file/247574/SO_NL_2014.pdf, staženo 20. 12. 2014.
4. <http://en.wikipedia.org/wiki/Oenin>, staženo 22. 12. 2014
5. Labun P. et al.: Study of content and composition of anthocyanins in selected plants species. *Planta Med* 2011, 77-PL68
6. Ananga, A. et al.: Production of Anthocyanins in Grape Cell Cultures: A Potential Source of Raw Material for Pharmaceutical, Food, and Cosmetic Industries, *The Mediterranean Genetic Code - Grapevine and Olive*, Dr. Barbara Sladonja (Ed.), ISBN: 978-953-51-1067-5, InTech, (2013).
7. Xavier M.F. et al.: Extraction of Red Cabbage Anthocyanins: Optimization of the Operation Conditions of the Column Process. *Braz. Arch. Biol. Techn.* 2008, 51 (1), p. 143 – 152
8. Lataoui, M. et al.: Optimisation of phenolics recovery from *Vitex agnus-castus* Linn. leaves by high-pressure and temperature extraction. *Nat. Prod. Res.* 2014, 28 (1), p. 67 – 69
9. http://ec.europa.eu/food/fs/sfp/addit_flavor/flav13_en.pdf, staženo 20. 12. 2014
10. Príbela A.: *Analýza potravin, skriptum STU Bratislava*, 1991
11. Karaboyacı, M. a Uğur, S. S.: Ecological wool dyeing with pulps of lavender, broom, and red wine. *J. Tex. Inst.* 2014, 105 (8), p. 821 – 827
12. Bechtold, T., Mahmud-Ali, A., Mussak, R.: Anthocyanin dyes extracted from grape pomace for the purpose of textile dyeing. *J. Sci. Food Agric.* 2007, 87, p. 2589 – 2595

Optimizing conditions for aqueous extraction anthocyanins from blue grape pomace for ecological textile dyeing.

Hana KŘÍŽOVÁ

Faculty of Mechatronics and Interdisciplinary Engineering Studies, Technical University of Liberec, Studentská 2, 461 17 Liberec

e-mail: hana.krizova@tul.cz

Summary

The aim of this study was to find optimal conditions for the aqueous extraction of anthocyanins, found in blue grape pomace that can be further used as a natural dye in the textile dyeing industry. Continuous and bath extractions methods were tested in controlled environments in order to maximize anthocyanins extraction. Testing included various temperatures, extraction times, and the optimal ratio of pomace mass to the volume of water. The resulting aqueous extract could then be used as a dyeing bath in ecological textile dyeing.

Keywords: *pomace, blue grapes, anthocyanins, aqueous extraction, natural dyes.*

Možnosti využití odpadu z výroby bramborových lupínků k výrobě bioplynu

Kateřina CHAMRÁDOVÁ, Jiří RUSÍN

VŠB-TU Ostrava, Institut environmentálních technologií, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava Poruba

e-mail: katerina.chamradova@vsb.cz, jiri.rusin@vsb.cz

Souhrn

Príspevek uvádí výsledky modelové anaerobní kofermentace hovězí kejdy s bioodpadem z výroby bramborových lupínků. Pro kontinuální test byl použit fermentor o reakčním objemu $0,06 \text{ m}^3$. Test byl rozdělen na čtyři období. V prvním období činil obsah lupínků ve vstupní směsi s kejdou 10 % hm., ve druhém období činil 20 % hm, ve třetím období byla kejda nahrazena vodou a obsah lupínků činil 20 % hm. Ve čtvrtém období obsahovala vstupní směs s vodou 30 % hm. lupínků.

Potvrzeno bylo, že zmíněný odpad z potravinářského průmyslu je hodnotným bioplynovým substrátem. Nejvyšší měrné produkce methanu z lupínků ($0,465 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ respektive $0,494 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VS}}^{-1}$) bylo dosaženo v období C, tedy při fermentaci samostatně, již bez hovězí kejdy, při době zdržení 86 dnů a zatížení $2,0 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Při zvýšení zatížení na $2,7 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ produkce poklesla na hodnotu $0,376 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Klíčová slova: bramborové lupínky, hovězí kejda, kofermentace, bioplyn

Úvod

Stoupající spotřeba lidské společnosti je spojena s rostoucí produkcí odpadů. Ačkoli prioritou odpadového hospodářství je zamezování vzniku odpadů, případně minimalizace množství vznikajících odpadů, přesto v celé řadě oborů lidské činnosti vznik odpadů nelze ani do budoucna zcela vyloučit. V tomto případě je nezbytné zajistit využití vznikajícího odpadu způsobem, který zabezpečí trvalé zamezení škodlivých vlivů odpadu na jednotlivé složky životního prostředí.

Rovněž v potravinářském průmyslu vzniká mnoho různých biologicky rozložitelných odpadů, které jsou z velké části ukládány na skládky, kde ohrožují složky životního prostředí skleníkovými plyny i vody. Směrnice č. 1999/31/ES o skládkách odpadů^[1] ukládá členským státům povinnost, aby množství biologicky rozložitelných odpadů ukládaných na skládky bylo sníženo do roku 2010 na 75% hmotnosti tohoto druhu odpadu vzniklého v roce 1995, do roku 2013 na 50% hmotnosti a nejpozději do roku 2020 na 35%.

Přestože Česká republika může ve splnění těchto limitů využít čtyřletý odklad, nevyhne se v budoucnu problémům při plnění požadavků směrnice. Pouze malá část bioodpadů z potravinářských výrob je využívána ke krmivářským účelům, rovněž malá část je používána k výrobě bioplynu. Tyto odpady byly dlouho považovány jen za materiál k likvidaci, nikoliv jako potenciál pro vysoce hodnotné vedlejší suroviny^[2].

Zákon č. 185/2001 Sb., "o odpadech"^[3] jednoznačně určuje, že materiálové využití odpadu má přednost před jiným využitím, například energetickým. Odstraňovat lze odpad, pro který využití nalezeno nebylo. Skládání je pak až posledním způsobem odstranění odpadu. V případě anaerobní kofermentační výroby bioplynu se jedná o materiálově-energetické využití bioodpadu, přičemž není zcela vždy dopředu zřejmé, zda je metoda pro daný bioodpad v daných podmínkách výhodnější, než materiálové využití formou kompostu.

Odpad z výroby bramborových lupínků je dle vyhlášky č. 477/2012 Sb.^[4] "o stanovení druhů a parametrů podporovaných obnovitelných zdrojů pro výrobu elektřiny, tepla nebo biometanu" příloha

č. 1 zařazen do skupiny 2, písmeno h). Tyto bioodpady mohou zpracovávat zemědělské bioplynové stanice s anaerobním procesem spadajícím dle téže vyhlášky do kategorie AF2. Dle nařízení ES č. 1069/2009 ^[5] respektive dle vyhlášky MŽP č. 341/2008 Sb. "o bioodpadech" ^[6] tento bioodpad (zmetková potravina neobsahující produkty živočišného původu) nepodléhá nutnosti hygienizace. Zpracování odpadu z výroby bramborových lupínků je např. na severní Moravě možné na bioplynové stanici Klokočov.

V současné době narůstá tendence provozovatelů zemědělských a dalších bioplynových stanic obcházet firmy, které třídí bioodpady z výroby cukrovinek a jim podobných potravin za účelem výroby krmných aditiv. Stanice zařazují tyto bioodpady prosadit do vsázky, aniž by rozlišovaly, zda se jedná o bioodpady nezkrmitelné či zkrmitelné. To může postupně ohrozit dodávky cenných aditiv krmiv zemědělcům, přestože poptávka vzhledem k útlumu chovů klesá. V případě bramborových lupínků toto zřejmě není ke škodě.

Záměrem tohoto článku je ověřit možnosti a účinnost nízkосуšinné mezofilní anaerobní digesce odpadu z výroby bramborových lupínků a stanovit měrnou produkci bioplynu a methanu. Pro modelový experiment byl vybrán odpad z výroby bramborových lupínků s katalogovým číslem odpadu 02 03 04 - *Suroviny nevhodné ke spotřebě nebo zpracování* získaný z podniku INTERSNACK a.s., Choustník. Tohoto odpadu v uvedené firmě vzniká měsíčně cca 80 tun, přičemž z malé části je odpad různými způsoby využíván (např. zkrmován). Podniková roční spotřeba brambor pro výrobu lupínků činí 40 tisíc tun ^[7].



Obrázek 1: Odpad z výroby bramborových lupínků

Tabulka 1: Analyticky stanovené parametry odpadu z výroby bramborových lupínků

	Celková sušina (105°C)	Organická sušina (550°C)		Celkový organický uhlík	Dusík	Bílkoviny	Lipidy	Cukry	Škrob	Vláknina
	TS	VS	VS _{TS}	TOC	N	-	-	-	-	
	%	%	% suš.	% suš.	% vzorku					
Odpad z výroby bramborových lupínků	96,0	94,2	98,1	47,4	0,9	5,5	37,8	3,4	42,8	3,8

Patronem tohoto čísla je CEMC ETV CZ – jediný akreditační orgán v ČR a SR pro ověřování inovativnosti environmentálních technologií a dalších technologií, výrobků a inženýrských řešení a služeb přínosných pro životní prostředí

Odpad z výroby bramborových lupínků o poměru C:N přibližně 50:1 nebyl před kofermentací upravován. Vstupní směs hovězí kejdy s bioodpadem byla připravena vždy v zásobním množství na maximálně 5 dnů, během nichž docházelo (při laboratorní teplotě 20+-2°C) k částečné hydrolýze a acidifikaci.

Experimentální část

Laboratorní zkoušky nízkosušinné anaerobní digesce byly realizovány na fyzikálním modelu anaerobním fermentoru o reakčním objemu 0,06 m³. Fermentor byl kontinuálně nízkootáčkově (24 min⁻¹) míchán pomocí velkoplošného lopatkového míchadla zasahujícího ode dna až nad hladinu. Tímto promícháváním docházelo k dostatečné homogenizaci v celém objemu reaktoru. Ohřev reakční směsi na teplotu 40 ± 3 °C byl prováděn pomocí elektrického akvarijního topidla (max. 300 W). Modelová zkouška byla započata "zpracováním" fermentoru na čerstvou hovězí kejdu z Mléčné farmy v Pustějově, o obsahu celkové sušiny 6,2 % hm., obsahu organických látek v sušině 79,0 % hm., CHSK_{Cr} přibližně 60000 mg/dm³ a pH 6,9, která byla načerpána do modelu do 2 hodin po odběru. Následujících cca 14 dnů probíhala kultivace bez dávkování hovězí kejdy, během níž došlo k poklesu sušiny z počáteční hodnoty 6,2 % na přibližně 4,5 %.

Po ustálení měrné produkce bioplynu na hodnotě 0,032 m_N³.kg⁻¹ (0,51 m_N³.kg_{VS}⁻¹) respektive měrné produkce methanu na hodnotě 0,017 m_N³.kg⁻¹ (0,27 m_N³.kg_{VS}⁻¹) bylo započato pravidelné dávkování vstupní směsi obsahující hovězí kejdu a lupínky. Experiment byl rozdělen na čtyři období A, B, C a D.

V období A v pracovních dnech dávkovaná vstupní směs obsahovala 90 % hm. hovězí kejdy a 10 % hm. odpadu z výroby bramborových lupínků (viz tabulka 1). Podíl organické sušiny lupínků v organické sušině vstupní směsi činil 63 %.

V období B vstupní směs obsahovala 80 % hm. hovězí kejdy a 20 % hm. lupínků. Podíl organické sušiny lupínků v organické sušině vstupní směsi činil 79,5 %.

V období C vstupní směs obsahovala 80 % hm. vody a 20 % hm. lupínků. Podíl organické sušiny lupínků v organické sušině vstupní směsi tedy činil 100 %.

V období D vstupní směs obsahovala 70 % hm. vody a 30 % hm. lupínků. Podíl organické sušiny lupínků v organické sušině vstupní směsi opět činil 100 %.

Výsledky a diskuze

Období A: Kofermentace hovězí kejdy s 10 % lupínků

Proces kofermentace vstupní směsi o objemové hmotnosti 1019 kg.m⁻³ byl sledován 42 dnů při průměrné denní dávce 0,69 dm³, které odpovídala teoretická doba zdržení HRT 85 dnů a zatížení 1,65 kg_{VS}.m⁻³.d⁻¹. Produkováno bylo průměrně 0,075 m_N³.d⁻¹ bioplynu, respektive 0,045 m_N³.d⁻¹ methanu. Intenzita produkce methanu činila průměrně 0,749 m_N³.m⁻³.d⁻¹. Měrná produkce methanu vztažená na hmotnostní jednotku přivedených organických látek dosáhla 0,455 m_N³.kg_{VSp}⁻¹. Měrná produkce methanu ze vstupní směsi činila 0,060 m_N³.kg⁻¹. Po odpočtu produkce methanu z hovězí kejdy (0,017 m_N³.kg⁻¹) tedy vyšla měrná produkce methanu z lupínků 0,447 m_N³.kg⁻¹. Rozdíl obsahu organických látek ve vstupní směsi a v digestátu byl v tomto období zjištěn průměrně 11,6 % hm. vzorku, z čehož vychází účinnost odstranění organických látek anaerobním procesem 82 %.

Období B: Kofermentace hovězí kejdy s 20 % lupínků

Podíl odpadních lupínků ve vstupní směsi s hovězí kejdou byl navýšen na 20 % hm., přičemž proces byl sledován následujících 60 dnů při průměrné denní dávce $0,68 \text{ dm}^3$, HRT 88 dnů a zatížení $2,57 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

Objemová hmotnost vstupní směsi byla průměrně $1028 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, pH 4,2, celková sušina 23,3 % hm. Rozdíl obsahu organických látek ve vstupní směsi a v procesem vytvořeném digestátu byl zjištěn přibližně 18,4 % hm., z čehož vychází účinnost odstranění organických látek 84 %. Průměrně v tomto sledovaném období kofermentace vzniklo $105 \text{ dm}_N^3 \cdot \text{d}^{-1}$ bioplynu, což značí nárůst o 40 % oproti předchozímu období. Obsah CH_4 v bioplynu byl naměřen průměrně 58 % obj.

Dosaženo bylo měrné produkce bioplynu $0,68 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSp}}^{-1}$ a měrné produkce methanu $0,406 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSp}}^{-1}$. Měrná produkce methanu ze vstupní směsi činila $0,085 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Po odpočtu produkce methanu z hovězí kejdy tedy vyšla měrná produkce methanu z lupínků $0,357 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Obsah sulfanu v bioplynu nepřesáhl 500 ppm.

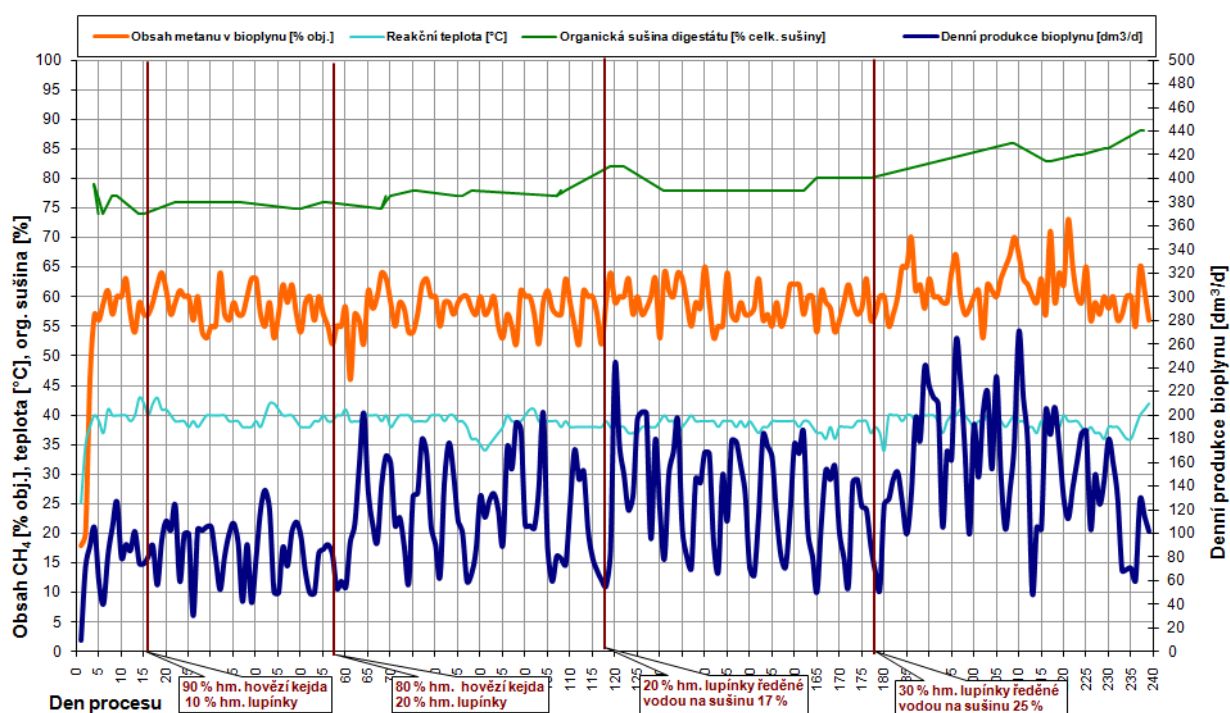
Období C: Fermentace směsi 20 % hm. lupínky / 80 % hm. voda; sušina 17 % hm.

Při kofermentaci v obdobích A a B bylo dosaženo velmi vysoké intenzity produkce bioplynu/methanu, proto bylo vhodné ověřit, zda bude proces obdobně pokračovat i bez dávek hovězí kejdy. Připravena byla vstupní směs o celkové sušině 17 % hm (20 % hm. bramborových lupínků s 80 % hm. čisté vody). Vstupní směs o pH 3,9 byla velmi dobře čerpatelná již po krátké době promíchávání (cca 10 minut). Jedná se o snadno připravitelnou směs. Proces fermentace byl sledován následujících 60 dnů. Objemová hmotnost vstupní směsi činila průměrně $1029 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Denně bylo dávkováno $0,70 \text{ dm}^3$ vstupní směsi. HRT činilo 86 dnů a zatížení fermentoru vzrostlo na $2,00 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Rozdíl obsahu organických látek ve vstupní směsi a v procesem vytvořeném digestátu byl zjištěn 13,3 % hm., z čehož vychází míra odstranění organických látek 80 %. Průměrně v tomto sledovaném období kofermentace ředěných bramborových lupínků vznikalo $116 \text{ dm}_N^3 \cdot \text{d}^{-1}$ bioplynu. Obsah CH_4 v bioplynu byl naměřen průměrně 59 % obj.

Dosaženo bylo měrné produkce bioplynu $0,97 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSp}}^{-1}$ a měrné produkce methanu $0,093 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Po přepočtu na 100 % lupínků tedy vyšla měrná produkce methanu z lupínků $0,465 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. pH ve fermentoru nekleslo pod 7,8, nabízela se tedy možnost ještě více zvýšit zatížení fermentoru. Průběh procesu je zaznamenán na obrázku 2.

Období D: Fermentace směsi 30 % hm. lupínků / 70 % hm. voda; sušina 25 % hm.

Pro toto období kofermentace byla vytvořena vstupní směs 30 % hm. bramborových lupínků ředěných 70 % hm. vody na sušinu 25 %. Vstupní směs o pH 3,7 nebyla snadno čerpatelná do fermentoru, byla příliš viskózní, vhodná spíše pro uplatnění ve „vysokosušinných“ procesech. Proces mokré digesce byl sledován 60 dnů. Objemová hmotnost vstupní směsi činila průměrně $1032 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Denní dávka činila průměrně $0,72 \text{ dm}^3$, HRT 84 dnů a zatížení fermentoru vzrostlo na $2,709 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Rozdíl obsahu organických látek ve vstupní směsi a v procesu vytvořeném digestátu byl zjištěn 16,9 % hm., z čehož vychází účinnost odstranění organických látek 78 %. Průměrně v tomto sledovaném období kofermentace ředěných bramborových lupínků produkováno $138 \text{ dm}_N^3 \cdot \text{d}^{-1}$ bioplynu. Obsah CH_4 v bioplynu byl naměřen průměrně 61 % obj. Bylo dosaženo měrné produkce bioplynu $0,85 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSp}}^{-1}$ a měrné produkce methanu $0,113 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Po přepočtu na 100 % lupínků tedy vyšla měrná produkce methanu z lupínků $0,376 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.



Obrázek 2: Kofermentace hovězí kejdy s odpadními bramborovými lupínky

Vlastnosti digestátů

Pro podrobnější analytický rozbor byl odebrán jeden vzorek digestátu z období A a jeden vzorek z období B. Omezení rozpočtu neumožnilo odebrat digestáty i v dalších obdobích. Vzorek digestátu z období A obsahoval 5,02 % hm. sušiny o ztrátě žiháním 75,9 %_{TS}, 7,63 %_{TS} celkového dusíku, 5,16 %_{TS} amoniakálního dusíku, 0,59 %_{TS} celkového fosforu a 0,39 %_{TS} celkové síry. Vzorek digestátu z období B obsahoval 4,66 % hm. sušiny, o ztrátě žiháním 74,8 %_{TS}, 9,79 %_{TS} celkového dusíku, 6,03 %_{TS} amoniakálního dusíku, 0,90 %_{TS} celkového fosforu a 0,50 %_{TS} celkové síry, což pro účely hnojení plně vyhovuje.

Z hlediska současné legislativy byly problematickými shledány zejména překročené koncentrace mědi (dle vyhlášky č. 271/2009 Sb., „o „hnojivech“^[8] a vyhlášky č. 341/2008 Sb., „o biodepadech“^[6] a nesplnění kritérií hygienizace (počtu kolonií indikátorových mikroorganismů) dle vyhlášky č. 341/2008 Sb., i když pro druhý účel nebylo analyzováno stanovených 5 vzorků.

Obsah mědi nevyhověl limitu 250 mg/kg sušiny dle vyhlášky č. 271/2009 Sb.,^[8] (pro organická a statková hnojiva se sušinou nejvýše 13 %). Koncentrace mědi ve vzorcích činila 584 a 715 mg/kg sušiny. Zdrojem mědi nebyly lupínky, ale samotná hovězí kejda obsahující oplachy CuSO_4 z ošetřování kopyt dobytka. Oba vzorky digestátu splnily znaky jakosti rekultivačního digestátu a to max. vlhkost 98,0 % hm, minimální obsah celkového dusíku 0,3 % hm. v sušině a pH 6-9,0. Od měření koncentrací rizikových látek jako jsou PCB a AOX, bylo v rámci práce upuštěno z důvodu menší pravděpodobnosti výskytu a finanční náročnosti stanovení. Vzhledem k povaze substrátu nepředpokládáme nadlimitní hodnoty PCB a AOX.

Závěr

Bramborové lupínky lze snadno zpracovat anaerobní digescí. Výsledky testu naznačují možnost úspěšného zpracování při nižším zatížení i samostatně (bez průběžné kofermentace s kejdou). Nejvyšší měrné produkce methanu z lupínků ($0,465 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ respektive $0,494 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{VS}^{-1}$) bylo dosaženo v období C, tedy při fermentaci samostatně, již bez hovězí kejdy, při době zdržení 86 dnů a zatížení $2,0 \text{ kg}_{VS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Při zvýšení zatížení na $2,7 \text{ kg}_{VS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ produkce poklesla na hodnotu $0,376 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Poděkování

Článek byl vypracován v rámci projektu *Příležitost pro mladé výzkumníky*, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/30.0016, podpořeného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost a spolufinancovaného Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Literatura

- [1] Směrnice č. 1999/31/ES o skládkách odpadů.
- [2] Prabhudessai, V., Ganguiy, A., Mutnury, S.: Effect of caffeine and saponin on anaerobic digestion of food waste, *Annals of Microbiology*, 2009, Volume 59, Number 4, pages 643 – 648.
- [3] Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů (úplné znění). Sbírka zákonů ČR, částka 71, ročník 2001.
- [4] Česko. Vyhláška č. 477/2012 Sb., o stanovení druhů a parametrů podporovaných obnovitelných zdrojů pro výrobu elektřiny, tepla nebo biometanu a o stanovení a uchovávání dokumentů. Sbírka zákonů ČR 2012, částka 180, s. 1 – 15.
- [5] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1069/2009 ze dne 21. října 2009 o hygienických pravidlech pro vedlejší produkty živočišného původu a získané produkty, které nejsou určeny k lidské spotřebě, a o zrušení nařízení (ES) č. 1774/2002 (nařízení o vedlejších produktech živočišného původu).
- [6] Česko. Vyhláška č. 341/2008 Sb., kterou se mění vyhláška, vyhláška 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) ve znění pozdějších předpisů. In Sbírka zákonů, Česká republika. 2008, částka 110, s. 1 – 23. Dostupné též z WWW: <http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/5d5bc2d98306d4fec125770600325b84?OpenDocument>
- [7] INTERSNACK a.s. – Brambora je naším pokladem. Svět Průmyslu. 2013. <http://www.svetprumyslu.cz/intersnack-as-brambora-je-nasim-pokladem/>
- [8] Česko. Vyhláška č. 271/2009 Sb., kterou se mění vyhláška, vyhláška č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva ve znění pozdějších předpisů. In Sbírka zákonů, Česká republika. 2009, částka 82, s. 1 – 32. Dostupné též z WWW: <http://mvecr.cz/soubor/sb082-09-pdf.aspx>

Possibilities of using waste from the production of potato chips to produce biogas

Kateřina CHAMRÁDOVÁ, Jiří RUSÍN

Institute of environmental technology at VSB - Technical University Ostrava

Summary

The paper presents the results of anaerobic co-fermentation model of cattle slurry with the waste from the potato chips. A fermenter of 0.06 m³ reaction volume was used for the continuous test. The test was divided into four periods. In the first period the content of the crisps with slurry mixture was 10 wt. %, in the second period it rose to 20 wt. %, in the third period it was replaced by cattle slurry and water and the content of the chips was 20 wt. %. In the fourth period, the feed mixture with water contained 30 wt % of chips. It was confirmed that the waste from the food industry is a valuable biogas substrate. The highest specific methane production from the chips (0,465 m_N³.kg⁻¹ resp. 0,494 m_N³.kg_{VS}⁻¹) was achieved in period C, namely the fermentation alone, at the HRT 86 days and a load of 2,0 kg_{VS}.m⁻³.d⁻¹. The production of methane decreased to 0,376 m_N³.kg⁻¹ while the load increase 2,7 kg_{VS}.m⁻³.d⁻¹.

Keywords: potato chips, cattle slurry, co-fermentation, biogas

Patronem tohoto čísla je CEMC ETV CZ – jediný akreditační orgán v ČR a SR pro ověřování inovativnosti environmentálních technologií a dalších technologií, výrobků a inženýrských řešení a služeb přínosných pro životní prostředí

Možnosti využití odpadu z výroby instantních polévek

Barbora GRÝCOVÁ, Kateřina CHAMRÁDOVÁ, Jiří RUSÍN, Adrian PRYSZCZ
VŠB-TU Ostrava, Institut environmentálních technologií, 17. listopadu 15, 708 33
Ostrava-Poruba, e-mail: barbora.grycova@vsb.cz, katerina.chamradova@vsb.cz,
jiri.rusin@vsb.cz, adrian.pryszcz@vsb.cz

Souhrn

Bloodpady z potravinářského průmyslu (zejména suroviny nevhodné k lidské spotřebě) je možno ve většině případů označit za vysoce koncentrované a hodnotné suroviny pro výrobu bioplynu a další procesy. Příspěvek prezentuje úvodní laboratorní experimenty pyrolýzy a zplyňování bloodpadu z výroby instantních polévek a výsledky semikontinuální mezofilní anaerobní kofermentace tohoto bloodpadu s hovězí kejdou. Bloodpad poskytla firma Vitana, a.s. Byšice. Typická týdenní produkce tohoto bloodpadu ve firmě se pohybuje v jednotkách tun.

Klíčová slova: bloodpad, anaerobní kofermentace, pyrolýza, zplyňování, plynová chromatografie

Úvod

Směrnice č. 1999/31/ES o skládkách odpadů¹ ukládá členským státům povinnost, aby množství biologicky rozložitelných odpadů ukládaných na skládky bylo sníženo do roku 2010 na 75 % hmotnosti tohoto druhu odpadu vzniklého a nejpozději do roku 2020 na 35 %. Česká republika může ve splnění těchto limitů využít čtyřletý odklad, nevyhne se však v budoucnu problémům při plnění požadavků směrnice. Pouze malá část bloodpadů z potravinářských výrob je využívána ke krmivářským účelům nebo k výrobě bioplynu. Tyto odpady byly dlouho považovány jen za materiál k likvidaci, nikoliv jako potenciál pro vysoce hodnotné vedlejší suroviny. Odpady z výroby cukrovinek jsou ve vyhlášce č. 453/2008 Sb.² „o stanovení druhů, způsobů využití a parametrů biomasy při podpoře výroby elektřiny z biomasy“, příloha č. 1 zařazeny do skupiny 2, písmeno h). Zmíněné odpady mohou zpracovávat zemědělské BPS spadající jak do kategorie anaerobních procesů AF2, tak i AF1. Tyto odpady nepodléhají nutnosti hygienizace dle nařízení ES č. 1774/2002³ respektive dle vyhlášky MŽP č. 341/2008 Sb. „o bloodpadech“⁴. Zpracováním bloodpadů biologickými a termickými postupy lze snížit ekologickou zátěž a množství odpadů v životním prostředí. Výstupy z procesů těchto technologií lze použít nejen jako vstupní surovinu k dalšímu zpracování, ale také k výrobě energií.

Anaerobní digesce (nebo též anaerobní fermentace) znamená kontrolovanou mikrobiální přeměnu organických látek bez přístupu vzduchu za vzniku plynného podílu (bioplynu) a digestátu⁵. V souvislosti s rozšiřujícím se sortimentem využitelných organických odpadů i jejich množstvím se do popředí zájmu jejich možného využití dostává rovněž proces anaerobní fermentace, resp. kofermentace vybraných bloodpadů ve směsi s kejdou (obvykle hovězí, vepřová). Přidané bloodpady však mohou tento proces poznamenat ve více směrech. Dochází ke změnám rychlosti produkce bioplynu a jeho složení. Během laboratorní kofermentace (období několika měsíců) byl sledován vliv postupně navyšovaného podílu kosubstrátů z 10 % hm. na 20 % hm. (odpadu) ve směsi s hovězí kejdou jak na množství a kvalitu bioplynu (koncentraci methanu), tak na výslednou kvalitu digestátu.

Zmíněný materiál byl rovněž podroben pyrolýze a zplyňování s ohledem na množství a kvalitu jednotlivých produktů procesů. Termické metody představují perspektivní technologie, které umožňují přetvářet některé druhy materiálů (odpadů) na kvalitní paliva nebo cenné chemické suroviny⁶. V případě redukčních termických postupů byla pozornost orientována zejména na vybrané komponenty plynné fáze. Zpracování potravinářských odpadů termickými redukčními metodami se zřetelem na kvalitu a kvantitu procesních plynů je předmětem příspěvku⁷. Tuhý zbytek byl hodnocen z hlediska možnosti materiálového využití. Podmínky dílčích procesů byly řízeny s ohledem k maximálnímu využití potenciálu přeměny daného materiálu se zřetelem na materiálovou efektivnost při současné eliminaci možných environmentálních zátěží do životního prostředí.

Experimentální část

Pro experimentální část byl vybrán následující vzorek odpadu:

Odpad z výroby instantních polévek (Vitana, a. s. Byšice)



Obrázek 1: Odpad z výroby instantních polévek

Odpad byl pomlet laboratorním nožovým mlýnem Testchem LMN-100, přičemž byly podrceny zejména větší kousky sušené zeleniny. Následně byl připraven analytický vzorek, u něhož byla provedena základní technická a chemická analýza (viz tabulka 1). Pro tyto účely byl použit termogravimetrický analyzátor LECO TGA 601, kalorimetr LECO AC 350 a elementární analyzátor EURO EA.

Tabulka 1: Parametry odpadu z výroby instantních polévek a referenčního substrátu

Ukazatel	Značka, jednotka	Hovězí kejda	Odpad z výroby instantních polévek
Celková sušina	TS, % hm. vzorku	7,9	93,8
Popel	A, % hm. vzorku	21,5	10,3
Ztráta žiháním sušiny	ZŽ, % sušiny	78,5	90,7
Celkový organický	TOC, % sušiny	36,4	43,2
Celkový uhlík	TC, % sušiny	36,5	43,3
pH	-	7,0	-
Lipidy	LIP, % sušiny	3,5	11,3
Škrob	AM, % sušiny	0,20	35,9
Vláknina	CF, % sušiny	0,55	2,73
Dusík celkový	TN, % sušiny	2,92	1,73
Vodík	H, % sušiny	-	7,1
Fosfor	P _c , % sušiny	1,04	0,22
Vápník	Ca, % sušiny	0,95	0,15
Draslík	K, % sušiny	0,54	0,65
Hořčík	Mg, % sušiny	0,54	0,07
Síra celková	S _c , % sušiny	0,44	0,10
Poměr TC:TN v sušině	-	12,5	25,0
Spalné teplo	Q _s , MJ.kg ⁻¹	-	19,8
Výhřevnost	Q _i , MJ.kg ⁻¹	-	18,9

Výsledky a diskuze

Zpracování odpadu mokrou anaerobní digestí

Experimenty byly realizovány na fyzikálních laboratorních modelech fermentorů v laboratoři anaerobní digesce Institutu environmentálních technologií VŠB-TU Ostrava. Laboratorní model se skládal ze základního reakčního článku, tvořeného polypropylenovým anaerobním fermentorem o pracovním objemu 0,06 m³, k němuž byly přiřazeny pomocné aparatury (laboratorní plynoměr, plynodem atd.). Analýza složení bioplynu byla realizována přenosným analyzátozem Binder Combimass Ga-m1 s infračervenými senzory pro měření obsahu CH₄, CO₂ a elektrochemickými senzory O₂ a H₂S.

Mezofilní anaerobní kofermentační procesy probíhaly kontinuálně při teplotě 40 °C a při nepřetržitém míchání (lopatkami s otáčkami cca 24 min⁻¹). Každá modelová zkouška byla započata "zpracováním" fermentoru na čerstvou hovězí kejdu dovezenou z Mléčné farmy v Pustějově⁸ (z firmy Zemspol Studénka, a.s.). Po ustálení produkce bioplynu a obsahu methanu v něm bylo započato pravidelné dávkování vstupní směsi obsahující 90 % hm. hovězí kejdy a 10 % hm. kosubstrátu (bioodpadu) v pracovních dnech. Takto byl proces veden po dobu 60 dnů. Poté byl podíl bioodpadu zvýšen na 20 % hm.

Vstupní směs hovězí kejdy s bioodpadem byla připravena vždy v zásobním množství na 5 dnů, během nichž docházelo (při laboratorní teplotě 24 ± 2 °C) k částečné hydrolýze a acidifikaci. Průběžně byly kontrolovány parametry digestátu (obsah celkové sušiny, organické sušiny, sumy nižších mastných kyselin, CHSKCr, pH). Po ukončení kofermentace konkrétní vstupní směsi bylo podrobněji analyzováno chemické složení digestátu. U vstupních směsí a digestátů byla stanovena celková sušina TS (termogravimetricky sušením při 105 °C), organická sušina VS termogravimetricky spalováním při 800 °C, ztráta žháním ZŽ (při 550 °C), pH (potenciometricky).

Kofermentační proces byl charakterizován průměrným objemovým zatížením reakčního prostoru organickými látkami (Z), teoretickou hydraulickou dobou zdržení (HRT v rozmezí 83-90 dnů z důvodu vynechaných dávek odpadu o víkendech, v praxi by byla HRT do 65 dnů) a procentem odstraněných organických látek (průměrně vyšlo 80 – 82 %). Následující tabulka uvádí procesní parametry semikontinuální anaerobní kofermentace hovězí kejdy s odpadem z výroby instantních polévek v reakčním objemu 0,06 m³ (celkovou sušinu ve fermentoru, hydraulickou dobu zdržení, zatížení fermentoru organickými látkami, dny procesu, methan a měrnou produkci methanu).

Tabulka 2: Procesní parametry a měrná produkce methanu při anaerobní digesti bioodpadu

Vstupní směs do anaerobního procesu	Obsah celkové sušiny ve fermentoru	Teoretická hydraulická doba zdržení	Zatížení fermentoru organickým i látkami	Dny procesu	Methan	Měrná produkce methanu
	TS	HRT	Z	-	CH ₄	M _{VSp}
	% hm.	d	kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹	-	% obj.	m _N ³ .kg _{VSp} ⁻¹
100 % referenční hovězí kejda	4,9	69	1,03	500	58	-
90 % kejda, 10 % bioodpad	3,9	90	1,14	60	58	0,50
80 % kejda, 20 % bioodpad	5,3	83	2,21	60	58	0,44
80 % voda, 20 % bioodpad	4,4	87	1,42	60	60	0,56

Testovaný bioodpad obsahoval velmi malý podíl vlhkosti a ztráta žháním sušiny přesahovala 90 % (viz tabulka 1), proto bylo možno předpokládat velmi vysokou produkci bioplynu a methanu. Přídavek 10 % hm. bioodpadu k hovězí kejdě znamenal navýšení celkové sušiny z cca 7 na 11 % hm. Rozdíly pH vstupních směsí se neodrazily na průměrném pH ve fermentorech, které bylo relativně stabilní okolo hodnoty 7,8. Nejvyšší měrná produkce CH₄ z 1 kg přivedených organických látek (0,56 m_N³.kg_{VSp}⁻¹) byla

naměřena při fermentaci 20 % hm. odpadu z výroby instantních polévek ředěného vodou (80 % hm., viz tabulka 2). Po přepočtu na hmotnost samotného kosubstrátu – bioodpadu vychází měrná produkce methanu přibližně $0,5 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSP}}^{-1}$. Provedené kontinuální modelové zkoušky potvrdily vhodnost bioodpadu z výroby instantních polévek k výrobě bioplynu. Zjednodušeně lze říci, že semikontinuální mokrou digestcí bylo 100 % odpadních polévek v průměru přeměněno na 66,8 % bioplynu a 33,2 % digestátu. V období bez spoludávkování hovězí kejdy činilo spalné teplo bioplynu $23,3 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$.

Analýza vzorků modelových digestátů (tekutých zbytků z modelových procesů) potvrdila vhodnost tohoto materiálu ke hnojení na zemědělských pozemcích dle vyhlášky MZe č. 271/2009 Sb.⁹. Modelové digestáty z kofermentace 10 % a 20 % hm. bioodpadu s hovězí kejdou obsahovaly 71 – 80 % hm. spalitelných látek v sušině a 6,0 až 11,0 % hm. celkového dusíku v sušině při pH nejčastěji 7,8 až 8,0. Rozbory vzorků kosubstrátů potvrdily předpoklad, že neobsahují významný podíl rizikových prvků (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn). Nízké koncentrace rizikových prvků byly proto naměřeny i v modelových digestátech. Problematickým prvkem byla pouze měď, která byla obsažena ve zvýšených koncentracích již v samotné hovězí kejdě a nebyla tedy vnášena do procesu potravinovým bioodpadem. Digestáty nevykazovaly při porovnání s digestátem z hovězí kejdy výraznější zápach. Během modelové zkoušky nedocházelo k nadměrné kumulaci jednotlivých nižších mastných kyselin.

Zpracování odpadu termickými redukčními postupy

Pyrolýzní a zplyňovací testy proběhly v laboratoři pyrolýzy a plazmových procesů Institutu environmentálních technologií VŠB - TU Ostrava. Laboratorní aparatura byla složena z vertikální elektrické trubkové pece (délka reaktoru 0,65 m, délka vytápěné zóny 0,30 m, vnitřní průměr topné zóny 0,05 m, $T_{\text{max}} 1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$), ve které byla umístěna ocelová retorta umožňující pyrolyzovat a zplyňovat vsázky o hmotnosti cca 0,1 kg. Retorta byla propojena s ostatními částmi aparatury tak, aby došlo k zachycení kondenzátu a plynu.

Zplyňovací experimenty proběhly za stejných procesních podmínek a s použitím totožné aparatury jako v případě pyrolýzních experimentů s tím rozdílem, že do retorty bylo přifukováno podstechiometrické množství suchého vzduchu jako zplyňovací médium. Zplyňovací experimenty byly provedeny s hodnotou součinitele přebytku vzduchu $n = 0,5$. Intenzita vyvíjeného plynu byla vizuálně sledována v promývací nádobě. Plyny z pyrolýzních a zplyňovacích experimentů byly zachycovány diskontinuálně za různých procesních teplot do skleněných vzorkovnic o objemu $0,001 \text{ m}^3$ a metodou plynové chromatografie (Agilent 7890A) byly bezprostředně analyzovány na obsah majoritních složek (methan, eten, propan, vodík, oxid uhelnatý, oxid uhlíčitý). K detekci methanu, ethenu a propanu byl použit FID detektor, ostatní vybrané složky byly detekovány TCD detektorem, k dělení směsi docházelo v koloně GasPro (délka 60 m, vnitřní průměr 0,320 mm).

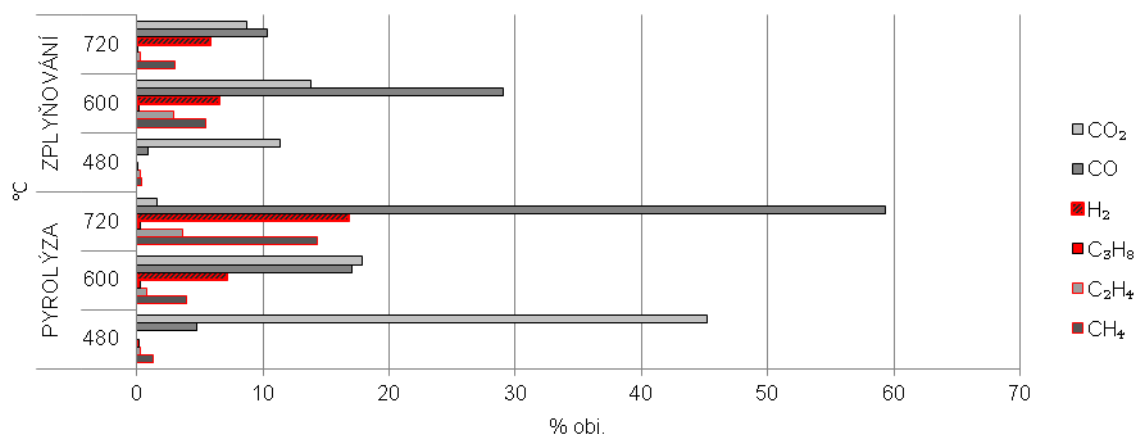
Vážením jednotlivých produktů pyrolýzy a zplyňování (tuhý zbytek, kapalný zbytek) byla stanovena hmotnostní bilance pyrolýzních a zplyňovacích zkoušek (množství vzniklého plynu bylo stanoveno dopočtem do 100 %). Zatímco při pyrolýze přešlo do plynu přibližně 15 % bioodpadu, při termickém zplynění to bylo téměř 30 % (viz tabulka 3).

Tabulka 3: Hmotnostní bilance po pyrolýzních a zplyňovacích experimentech

	Pyrolýza	Zplyňování
Tuhý zbytek % hm.	32,4	32,9
Kapalný zbytek % hm.	51,9	39,1
Plyn + ztráty % hm.	15,7	28

Při pyrolýze docházelo s rostoucí teplotou k nárůstu koncentrací jednotlivých hořlavých složek. Nejvyšších koncentrací směsi uhlovodíků (18 % obj.), vodíku (17 % obj.) a oxidu uhelnatého (59 % obj.) bylo dosaženo ve třetím (posledním) odběru vzorku pyrolýzního plynu při teplotě $720 \text{ }^{\circ}\text{C}$. V případě zplyňování bylo nejvyšších koncentrací směsi uhlovodíků, vodíku a oxidu uhelnatého dosaženo vždy ve

druhém odběru vzorku plynu ze zplyňování při teplotě cca 600 °C, což koresponduje s dostupnými literárními prameny¹⁰. Ve třetím odběru vzorku plynu došlo v uvedených vzorcích odpadů k poklesu všech plynných hořlavých složek. Významnou roli z hlediska využitelnosti plynného produktu hraje produkce vodíku, která je předmětem řady publikací^{11,12}. Z pohledu kvality plynného produktu k jeho dalšímu energetickému využití bylo při procesu zplyňování, který byl veden ve stejném teplotním režimu jako pyrolýza, dosaženo horších výsledků. Zde je však potřeba vzít v úvahu skutečnost, že plyn byl ředěn dusíkem obsaženým ve zplyňovacím médiu (vzduchu).



Obrázek 2: Majoritní složky plynného produktu z pyrolýzy a termického zplyňování

Karbonizát z pyrolýzy a tuhý zbytek ze zplyňování byly podrobeny základnímu stanovení k určení jejich sorpčních schopností (adsorpční jodové číslo). Pro stanovení jodového absorpčního čísla I, které poskytuje informace o mikropórovité struktuře tuhého produktu, bylo použito normy DIN 53 582¹³. Vyhodnocováním vlastností adsorbentů pomocí jodového čísla se zabývali autoři¹⁴. Hodnoty jodových čísel (pyrolýza: 33,4 mg·g⁻¹/zplyňování: 15,6 mg·g⁻¹) nevypovídají o vhodnosti využití testovaných druhů karbonizátů jako sorbentu. Prostorová struktura původního materiálu (bioodpadu) pravděpodobně negativně ovlivňuje tvorbu porézní struktury karbonizátů. Jodová čísla vybraných adsorbentů¹⁵ jako např. aktivní uhlí připravená z lignitu mají jodová adsorpční čísla přibližně 600, z dřevěného uhlí 800, z hnědého uhlí 800 – 900, z černého uhlí 1000 – 1100, z ořechů 1000 mg·g⁻¹.

Závěr

Účelem experimentů bylo získat základní výsledky, které by mohly vytvořit představu o perspektivě aplikace těchto procesů na vybraný potravinářský odpad a zejména směr, kterým by se měly ubírat případné další experimenty. Provedené experimenty odhalily případné výhody a nevýhody aplikovaných procesů na využití odpadu z výroby instantních polévek. Bioodpad z výroby instantních polévek je spolu s hovězí kejdou velmi dobře rozložitelný jednostupňovým anaerobním procesem při zatížení fermentoru organickými látkami v rozmezí 1 až 2,5 kg_{VS}·m⁻³·d⁻¹, při době zdržení 80 až 90 dnů. Měrná produkce methanu z bioodpadu činí přibližně 0,5 m³·kg⁻¹. Analýzy vzorků digestátů potvrdily vhodnost tohoto materiálu pro případné hnojení na zemědělských pozemcích (z pohledu obsahu živin a rizikových prvků). Na druhé straně nalézt využití digestátů v konkrétním případě nemusí být vždy snadné.

Zásadním problémem při zpracování uvedeného druhu odpadu pyrolýzou a zplyňováním je nutnost dodání energie do procesu. S ohledem na množství a kvalitu jednotlivých produktů, které chceme prioritně získat, lze různě modifikovat procesní podmínky. Výsledné produkty pyrolýzy a zplyňování (tuhý produkt, kondenzát a procesní plyn), které by měly být dále energeticky či materiálově využity, závisí nejen na použitém materiálu, ale především na vedení technologického procesu. Výhodou je, že během termických redukčních procesů vzniká procesní plyn s obsahem hořlavých složek jako je methan, vodík, oxid uhelnatý, který je možno energeticky využít. Nejvýhřevnější plyn (16,9 MJ·m⁻³) se vyvíjel při teplotě

720 °C při pyrolyze. Optimální teplota pro odběr plyných vzorků v případě zplyňovacích experimentů byla 600 °C. S ohledem na schéma provedených experimentů a také na nízkou navážku vzorku nebylo možné energetickou bilanci termických procesů hodnotit. Hodnoty jodových čísel nevypovídají o vhodnosti využití testovaných druhů karbonizátů jako sorbentu. Na základě hmotnostní bilance procesů lze předpokládat případné další využití kondenzátu. Detailní srovnání biologických a termických redukčních metod vzhledem k použitým modelovým zařízením a z důvodu rozdílného postupu zmíněných technologií není reálné.

Poděkování

Tento článek byl vypracován v rámci projektu Nové kreativní týmy v prioritách vědeckého bádání, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/30.0055 a Příležitost pro mladé výzkumníky, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/30.0016, podpořeného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost a spolufinancovaného Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Použitá literatura

1. Směrnice č. 1999/31/ES o skládkách odpadů (ES 1999).
2. Vyhláška č. 453/2008 Sb., kterým se mění vyhláška, vyhláška č.482/2005 Sb., o stanovení druhů, způsobů využití a parametrů biomasy při podpoře výroby elektřiny z biomasy. Sbírka zákonů ČR 2008, částka 146, s. 1-7.
3. Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1774/2002. ze dne 3. října 2002, o hygienických pravidlech pro vedlejší produkty živočišného původu, které nejsou určeny pro lidskou spotřebu (2002).
4. Vyhláška č. 341/2008 Sb., kterou se mění vyhláška, vyhláška 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) ve znění pozdějších předpisů. Sbírka zákonů ČR 2008, částka 110, s. 1 – 23.
5. Slejška, A., Váňa, J.: Anaerobní digesce, fermentace, stabilizace, vyhnívání či zkvašování? Biom.cz [online]. 2002-07-16 [cit. 2012-02-20]. Dostupné z <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/anaerobni-digesce-fermentace-stabilizace-vyhnivani-ci-zkvasovani>>.
6. Holcová P., Kaloč M.: Hodnocení vlastností pyrolyzních produktů z odpadní biomasy, *Úprava nerostných surovin*, 63, VŠB TU Ostrava, 2006.
7. Ahmed, I. I., Gupta, A. K. Pyrolysis and gasification of food waste: Syngas characteristics and char gasification kinetics. *Applied Energy* 87, 1, 101 (2010).
8. Obroučka K., Rusín J., Chamrádová K.: Modelové studie anaerobní kofermentace hovězí kejdy. *Waste fórum* 1, 51 (2010).
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 ČR 2009.
10. Mahishi M. R., Goswami D. Y.: An experimental study of hydrogen production by gasification of biomass in the presence of a CO₂ sorbent, *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 14, 2803 (2007).
11. Ma Z., Zhang S. P., Xie D. Y., Yan Y. J.: A novel integrated process for hydrogen production from biomass. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 3, 1274 (2014).
12. Bičáková O., Straka P.: Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 16, 11563 (2012).

13. DIN 53582: *Prüfung von Rußen; Bestimmung der Jodadsorptionszahl (Testing of carbon black; determination of iodine adsorption number (1974).*
14. CARAFIO, A. A quick and accurate test for determining iodine number of activated carbon. *Journal of New England Water Works Association*, 118, 1, 27 (2004).
15. Ličáková P: Disertační práce, VŠB-TU Ostrava, 2008.

Possible use of the waste from the instant soup production

Barbora GRYCOVÁ, Kateřina CHAMRÁDOVÁ, Jiří RUSÍN, Adrian PRYSZCZ

VSB-Technical University of Ostrava, The Centre of Environmental Technologies, 17. listopadu Str.15, 708 33 Ostrava Poruba

Summary

Biowastes from the food industry (especially materials unsuitable for human consumption), can be classified in most cases as a highly concentrated and valuable raw materials for the production of biogas and other processes. This paper presents the initial laboratory experiments of pyrolysis and gasification of biowaste from the production of instant soups and mesophilic anaerobic results of semi co-fermentation of this bio waste with cattle slurry. Biowaste was provided by Vitana, Inc. Typical weekly production of this biowaste in the company is moving in units of tons.

Keywords: *biowaste, anaerobic cofermentation, pyrolysis, gasification, gas chromatography*

Laboratorní studie pyrolýzy farmaceutického odpadu

Barbora GRYCOVÁ, Ivan KOUTNÍK, Adrian PRYSZCZ, Miroslav KALOČ

VŠB-TU Ostrava, Institut environmentálních technologií, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, e-mail: barbora.grycova@vsb.cz, ivan.koutnik@vsb.cz, adrian.pryszcz@vsb.cz, miroslav.kaloc@vsb.cz

Souhrn

Výroba léčiv patří dlouhodobě k velmi perspektivním odvětvím. Kromě očekávaného demografického vývoje v České republice ji posiluje i trend růstu spotřeby léků v celé populaci. Tento trend se s velkou pravděpodobností v příštích letech nezastaví. Ve farmaceutickém průmyslu vzniká celá řada odpadů, které jsou vzhledem k jejich složení, vlastnostem a také legislativním požadavkům převážně spalovány ve spalovnách nebezpečných odpadů. Jen malé procento odpadů lze recyklovat a z tohoto důvodu je velmi náročné vybrat vhodné druhy a způsoby jejich využití. Významnou skupinu z hlediska množství vznikajících odpadů představují obalové materiály léčiv. Tento příspěvek prezentuje úvodní laboratorní experimenty pyrolýzy vybraného farmaceutického odpadu na konečnou teplotu 800 °C. Po pyrolýze byla provedena hmotnostní bilance výsledných produktů, off-line rozbor pyrolýzního plynu a hodnocení tuhého a kapalného produktu. Plyn z pyrolýzních experimentů byl zachycován diskontinuálně za různých procesních teplot do skleněných vzorkovnic a metodou plynové chromatografie byly analyzovány jeho vybrané složky (methan, ethen, propan, vodík a oxid uhelnatý). Maximální koncentrace vodíku v pyrolýzním plynu byla analyzována do 15 % obj., koncentrace oxidu uhelnatého dosahovala 37 % obj. a koncentrace sumy měřených uhlovodíků byly naměřeny do 10 % obj.

Klíčová slova: pyrolýza, plynová chromatografie, farmaceutický odpad

Úvod

Produkce odpadů s rostoucí prosperitou a industrializací společnosti stále stoupá. Nakládání s nimi je často otázkou velkého ekonomického, environmentálního a technologického zatížení. Farmaceutické společnosti v České Republice, ale také v Evropě si pro nakládání s odpady obvykle najímají externí oprávněné společnosti. Vzhledem k vysokému podílu nebezpečných vstupních surovin a množstvím finálních výrobků vzniká ve farmaceutickém průmyslu velké množství odpadů obsahujících nebezpečné složky. Značná část těchto odpadů bohatých na uhlík je v současné době spalována i přesto, že by mohly být využity např. při čištění odpadních vod¹ nebo anaerobně k produkci bioplynu². Ačkoliv minimalizace množství vznikajících odpadů je prioritou odpadového hospodářství, nelze ani do budoucna v celé řadě oborů lidské činnosti vznik odpadů vyloučit. Otázka jejich zneškodňování nebo racionálního využití dnes představuje zásadní úkol z hlediska ochrany životního prostředí, ale i z hlediska ekonomického. Progresivními metodami jsou především energetické využití odpadů poskytující řadu výhod³.

Pyrolýza se řadí mezi termické redukční procesy, které by mohly být eventuálně aplikovány za účelem energetického a materiálového využití odpadů z farmaceutického průmyslu. Podstatou pyrolýzy je, že při vyšších teplotách jsou organické sloučeniny méně stabilní a výše molekulární látky se rozkládají na nízkomolekulární, což vede k jejich rozpadu na těkavé produkty a koks⁴. Předpokladem pro úspěšnou aplikaci termických metod je vhodný výběr zpracovávaných materiálů a nastavení optimálních procesních podmínek⁵. Z uvedených důvodů byla laboratorními experimenty ověřena případná vhodnost vybraného farmaceutického odpadu pro pyrolýzní proces.

Vybraný odpad byl podroben pyrolýze s následným porovnáním účinností ve smyslu kvality jednotlivých produktů procesu. Podstatou byl základní výzkum a stanovení podmínek vzniku plyných, tuhých a kapalných produktů a posouzení jejich využitelnosti.

Experimentální část

Z farmaceutického průmyslu byl vybrán následující vzorek odpadu:
Blistry od léků (Teva Czech Industries s.r.o.)



Obrázek 1: Blistry od léků

Ve vybrané farmaceutické společnosti vznikají nebezpečné a ostatní odpady. Mezi nebezpečné odpady patří veškerá nepoužitelná léčiva. Ostatní odpady jsou odpady, které nevykazují žádné nebezpečné složky uvedené v příloze č. 2 zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech a změně některých dalších zákonů⁶. Podíl těchto odpadů je 83 % z celkové produkce odpadů, z toho největší hmotnostní část zaujímají kaly z ČOV. Za blistrové balení je považováno protlačovací balení, primární obal tuhých dávkovaných léčivých přípravků, který je vyrobený vakuovým tvarováním. Uvedené blistry se skládají z folie PA včetně hliníkové fólie. Vybraný odpad bylo nutné, vzhledem k použité pyrolýzní aparatuře, před vlastními experimenty upravit. Jednalo se o úpravu velikosti (granulometrii). K úpravě na požadovanou velikost 8x8 mm byl použit nožový mlýn. Pro organický materiál s větší velikostí částic po karbonizaci je typická menší velikost povrchu a menší objem mikro pórů. Ideální je použití menších částic prekursoru v rozmezí 0,5 - 12 mm⁷. U výše uvedeného vzorku byly stanoveny základní parametry (viz tabulka 1).

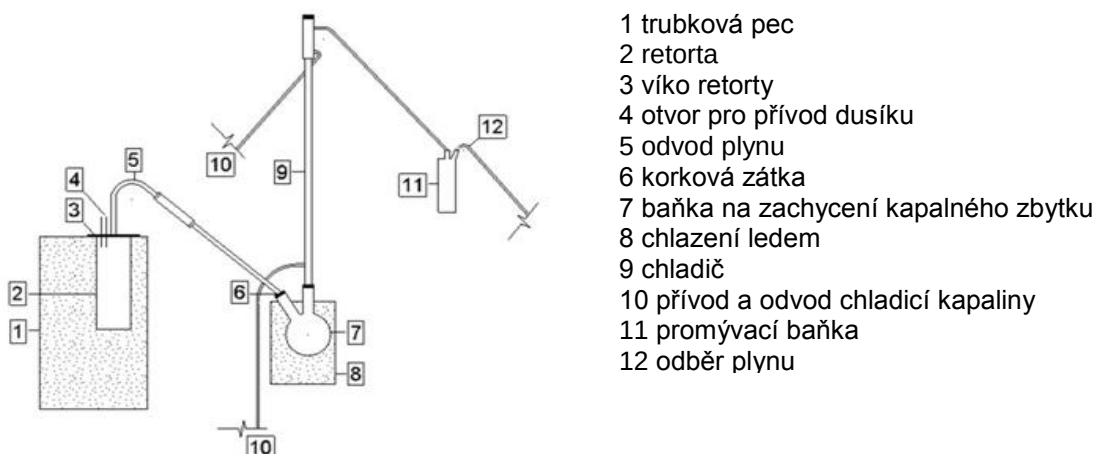
Tabulka 1: Základní parametry testovaného odpadu

Vlhkost^a	0,4 % hm.
Popel^a	28,7 % hm.
Celková hořlavina^a	70,9 % hm.
Uhlík^a	28,3 % hm.
Vodík^a	3,5 % hm.
Dusík^a	0,2 % hm.
Síra^a	-
Kyslík^a	38,9 % hm.
Spalné teplo^a	45,8 MJ·kg ⁻¹

(index^a analytický vzorek)

Aparatura byla složena z trubkové pece, ve které byla umístěna retorta délky 30 cm s vnitřním průměrem 5,5 cm, do které bylo naváženo 30 g testovaného odpadu. Retorta byla plynotěsně uzavřena a propojena s ostatními částmi aparatury tak, aby došlo k zachycení kondenzátu a změření produkce plynu z pyrolýzních experimentů. Na retortu byla napojená baňka chlazená ledem, ve které došlo ke kondenzaci kapalně frakce. Pro docílení nižších chladicích teplot procesního plynu (cca -10 °C) byl led během pokusu obměňován a promícháván s chloridem sodným. Následujícím stupněm chlazení byl nepřímý chladič, napojený na promývací baňku, ve kterém docházelo ke kondenzaci zbytkových dehtových podílů z uvolňujícího se plynu. Odvod plynu do digestoře byl uzpůsoben tak, aby bylo možno v kterémkoliv okamžiku odebrat vzorek plynu k analýze, jak uvádí obr. 2. Ohřev retorty proběhl rychlostí

15 °C za minutu na teplotu 800 °C se zdržením na této teplotě po dobu 10 minut. Plyn z pyrolýzních experimentů byl zachycován diskontinuálně za různých procesních teplot do skleněných vzorkovnic a metodou plynové chromatografie analyzován. Reprodukovatelnost výsledků byla ověřena.



Obrázek 2: Experimentální aparatura

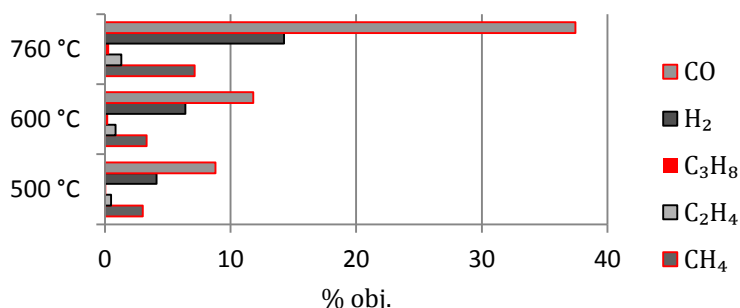
Výsledky a diskuse

Vážením jednotlivých produktů pyrolýzy (tuhý zbytek, kapalný zbytek) byla stanovena hmotnostní bilance pyrolýzních zkoušek (množství vzniklého plynu bylo stanoveno dopočtem do 100 %). Distribuce jednotlivých produktů se primárně odvíjela od reakční teploty, zásadním faktorem bylo také prvkové složení a struktura vstupního materiálu. Koksový výnos byl patrně způsoben vysokým obsahem popela (28,7 % hm.) ve vstupní surovině.

Tabulka 2: Hmotnostní bilance po provedených pyrolýzních experimentech

Karbonizát	39 % hm.
Kondenzát	44 % hm.
Plyn + ztráty	17 % hm.

Analýza pyrolýzního plynu byla provedena na plynovém chromatografu Agilent 7890A. K detekci methanu, ethenu a propanu byl použit FID detektor, ostatní vybrané složky byly detekovány TCD detektorem, k dělení směsi docházelo v koloně GasPro (délka 60 m, vnitřní průměr 0,320 mm). Kolona byla nastavena na teplotu 200 °C, FID detektor na teplotu 300 °C, průtok H_2 30 ml·min⁻¹, vzduchu 400 ml·min⁻¹ a He 25 ml·min⁻¹. TCD detektor byl nastaven na teplotu 260 °C, průtok H_2 2 ml·min⁻¹ a He 5 ml·min⁻¹. K dávkování plynného vzorku sloužila dávkovací smyčka a výstupní signál byl zaznamenáván počítačem a zpracováván softwarem HP ChemStation. Odběry pyrolýzního plynu probíhaly diskontinuálně při teplotách 500, 600 a 760 °C s ohledem na termogravimetrickou analýzu. Jedná se o teploty, které byly naprogramovány na peci. Výhřevnost plynů byla vypočtena na základě součtu výhřevností jednotlivých plynných složek.



Obrázek 3: Složení pyrolýzních plynů

Nejvyšších koncentrací směsi uhlovodíků (10 % obj.), vodíku (15 % obj.) a oxidu uhelnatého (37 % obj.) bylo dosaženo ve třetím (posledním) odběru vzorku pyrolýzního plynu při teplotě 760 °C. Významným parametrem využitelnosti plynného produktu je produkce vodíku. Pozornost jí věnuje řada publikací s ohledem na procesní podmínky^{8,9}.

Karbonizáty pyrolyzovaných vzorků byly podrobeny základním stanovením k určení jejich sorpčních schopností (jodové adsorpční číslo). Jednou z možností materiálového využití odpadů je jeho zpracování karbonizačním procesem za účelem přípravy adsorbentu. Adsorbenty jsou vysoce pórovité materiály s rozvinutým vnitřním povrchem a s příslušnou adsorpční schopností, které jsou schopny zachycovat z plynných nebo kapalných směsí některé látky. Vysoká adsorpční schopnost adsorbentů je zapříčiněna velkým množstvím pórů o různých velikostech. Jejich uplatnění se nachází přednostně v tzv. čistících technologiích.

Vedle přirozených zdrojů adsorbentů (např. zeolity) se výrobci orientují na adsorbenty připravované uměle, při tom surovinou mohou být materiály různého původu, zpravidla organického charakteru např. hnědé uhlí, černé uhlí, lignit. V současné době začíná být rostoucím trendem výroba sorbentů z biomasy či různých druhů odpadních materiálů, což jsou suroviny snadno dostupné s minimálními náklady např. odpady z farmaceutického průmyslu¹⁰. Pro stanovení jodového adsorpčního čísla I, které poskytuje informace o mikropórovité struktuře tuhého produktu, bylo použito normy DIN 53 582¹¹. Hodnota jodového adsorpčního čísla (115 mg·g⁻¹) nevypovídá o možnosti využití uvedeného druhu odpadu jako sorbentu.

Prostorová struktura původního materiálu pravděpodobně negativně působí na sorpční schopnosti vzniklého karbonizátu. Vzniklý kondenzát byl podroben elementární analýze. Obsah uhlíku, vodíku, dusíku a síry byl stanoven na přístroji NA 1500 (Fisons Instruments, Milano) provozovaném v CHNS módu, kalibrovaném komerčním fenanthrenovým standardem dle interního předpisu č. 312/1. Organická fáze kondenzátu se lehce lepila na skleněný povrch.

Tabulka 3: Elementární analýza kondenzátu

C	4,5 % hm.
H	9,0 % hm.
N	1,2 % hm.
S	<0,2 % hm.

U kondenzátu uvedeného vzorku bylo rovněž provedeno stanovení obsahu organických složek stanovených pomocí GC - MS na plynovém chromatografu HP 6890 (detektor HP 5973 MSD). K přípravě vzorku byl použit chloroform. Výsledky uvádí následující tabulka. Energetické využití zmíněného kondenzátu je méně pravděpodobné, pozornost si však zaslouží možnost izolace technicky zajímavých složek.

Tabulka 4: Stanovení obsahu organických složek

toluen	3,46 % rel.
cyklopentanon	3,91 % rel.
ethylbutyrolakton	6,07 % rel.
methylazetidin	2,56 % rel.
naftalen	10,80 % rel.
kaprolaktam	29,35 % rel.
2-methylnaftalen	8,39 % rel.
1-methylnaftalen	4,09 % rel.
bifenyl	2,37 % rel.

Závěr

Cílem experimentu bylo získat výsledky, které by mohly vytvořit konkrétnější představu o perspektivě aplikace pyrolýzy na vybraný farmaceutický odpad. Podstatou byl základní výzkum a stanovení podmínek vzniku plyných, tuhých a kapalných produktů a posouzení jejich využitelnosti. Během procesu vzniká procesní plyn s obsahem hořlavých složek, jako je methan, vodík, oxid uhelnatý, který je možno energeticky využít. S teplotou pyrolýzy se mění složení pyrolýzního plynu. Výhřevnost pyrolýzního plynu, který se vyvíjel při teplotě 760 °C, činila 10 MJ·m⁻³. Hodnota jodového adsorpčního čísla spíše vylučuje možnost využití uvedeného druhu odpadu jako sorbentu. Pro komplexní posouzení vhodnosti těchto materiálů pro případnou výrobu adsorbentů by bylo vhodné stanovit další základní parametry, jako jsou např. měrný povrch (S_{BET}) a objem pórů. Pozornost si rovněž zaslouží vysoký podíl kaprolaktamu (téměř 30 % rel.) v kondenzátu s ohledem na možnost jeho izolace.

Poděkování

Tento článek byl vypracován v rámci projektu Nové kreativní týmy v prioritách vědeckého bádání, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/30.0055 podpořeného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost a spolufinancovaného Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Použitá literatura

1. Hosseini A. M., Bakos V., Jobbagy A., Tardy G., Mizsey P., Mako M., Tungler A.: Co-treatment and utilisation of liquid pharmaceutical wastes. *Periodica polytechnica-chemical engineering* 55, 1, 3 (2011).
2. Zupancic G. D., Gotvajn A. Z.: Anaerobic Treatment of Pharmaceutical Waste Fermentation Broth. *Chemical and biochemical engineering quarterly* 23, 4, 485 (2009).
3. Obroučka K.: *Termické odstraňování a energetické využívání odpadů*, 143 s., VŠB TUO, Ostrava 2001.
4. Jílková L., Ciahotný K., Černý R. Technologie pro pyrolýzu paliv a odpadů. *Paliva* 4, 3, 74 (2012).
5. Holcová P., Kaloč M.: Hodnocení vlastností pyrolýzních produktů z odpadní biomasy. *Úprava nerostných surovin*, 63, VŠB TU Ostrava 2006.
6. Zákon 185/2001 Sb. ze dne 15. května 2001, o odpadech a o změně některých dalších zákonů. Sbírka zákonů ČR 2001, částka 71.
7. Bansal, R. C., Donnet, J. B., Stoeckli, F. *Active carbon*. New York: Marcel Dekker Inc., 482 s, New York 1998.
8. Ma Z., Zhang S. P., Xie D. Y., Yan Y. J.: A novel integrated process for hydrogen production from biomass. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 3, 1274 (2014).

9. Bičáková O., Straka P.: Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 16, 11563 (2012).
10. Hanan E. M. El-Sayed, Mayyada M. H. El-Sayed: Assessment of Food Processing and Pharmaceutical Industrial Wastes as Potential Biosorbents: A Review. *BioMed Research International* 2014, 24 (2014).
11. DIN 53582: Prüfung von Rußen; Bestimmung der Jodadsorptionszahl (Testing of carbon black; determination of iodine adsorption number (1974).

Laboratory study of pyrolysis of pharmaceutical waste

Barbora GRÝCOVÁ, Ivan KOUTNÍK, Adrian PRYSZCZ, Miroslav KALOČ

VSB-Technical University of Ostrava, The Centre of Environmental Technologies, 17. listopadu Str.15, 708 33 Ostrava Poruba.

Summary

Production of pharmaceuticals has long been a very promising sector. In addition to the expected demographic trends in the Czech Republic the trend of growth of consumption of drugs across the whole population reinforces it also. This trend probably will not stop in the coming years. In the pharmaceutical industry there is a wide range of wastes, which are due to their composition, properties and legislative requirements mainly incinerated in the incineration plants of hazardous waste. Only a small percentage of waste can be recycled and for this reason it is very difficult to select the appropriate types and methods of utilization. Drugs packaging materials represent significant group in terms of the amount of generated wastes. This paper presents the laboratory pyrolysis experiments of selected pharmaceutical waste to a final temperature of 800 ° C. After the pyrolysis process of the selected waste a mass balance of the resulting products, off-line analysis of the pyrolysis gas and evaluation of solid and liquid products were carried out. The gas from the pyrolysis experiments was captured discontinuously at different process temperatures into glass sample containers and the selected components were analyzed by gas chromatography (methane, ethene, propane, hydrogen and carbon monoxide). The maximum concentration of hydrogen in the pyrolysis gas was analyzed up to 15 % vol., concentration of carbon monoxide was reached 37 % vol. and the concentrations of the sum of the measured hydrocarbons were measured up to 10 % vol.

Keywords: pyrolysis, gas chromatography, pharmaceutical waste

Pyrolýza dehtových úsad

Adrian PRYSZCZ, Ivan KOUTNÍK, Barbora GRYSOVÁ, Veronika BLAHŮŠKOVÁ, Pavel VDOVIČÍK

VŠB-TU Ostrava, Institut environmentálních technologií, 17. listopadu 15,
708 33 Ostrava- Poruba, e-mail: adrian.pryszcz@vsb.cz, ivan.koutnik@vsb.cz,
barbora.grysova@vsb.cz, veronika.blahuskova@vsb.cz, pavel.vdovicik@vsb.cz

Souhrn

Odstraňování nebo konverze dehtů je považována za technologicky velmi náročný problém. Dehty mají tendenci podléhat polykondenzačním a polymeračním reakcím za vzniku vysokomolekulárních látek, jež mohou způsobovat zanesení potrubí nebo tepelných výměníků takzvanými dehtovými úsadami. Hlavním cílem tohoto článku bylo ověřit možnost termického zpracování dehtových úsad pomocí pyrolýzy. Pro experimentální část byly vybrány dehtové úsady ze zásobníků pro dehty. Byly provedeny vstupní analýzy dehtových úsad, elementární, termogravimetrická a kalorimetrická analýza. Po provedení vstupní charakterizace byl vzorek pyrolýzován v nerezové retortě na konečnou teplotu 800 °C při rychlostech ohřevu 10, 15 a 20 °C/min. Po pyrolýze byla provedena hmotnostní bilance procesu. Složení pyrolýzního plynu bylo stanoveno off-line pomocí plynové chromatografie.

Klíčová slova: pyrolýza, pyrolýzní plyn, dehet, dehtové úsady.

Úvod

Z chemického hlediska je dehet složitá směs uhlovodíků s 1 – 5 benzenovými jádry a s heteroslučeninami obsahující kyslík, dusík a síru¹.

Vlastnosti dehtů se liší dle zdroje vzniku. Převážná část dehtů vzniká při tepelné konverzi uhlí (uhelný dehet). Další část dehtů vzniká při pyrolýze či zplyňování biomasy. V posledních letech jsou, díky úsilí využívat obnovitelné zdroje energie na místo spotřeby fosilních paliv, rozvíjeny nové technologie pyrolýzy i zplyňování a to zejména pro termické zpracování biomasy. Pro termický rozklad biomasy jsou k dispozici dvě základní technická provedení. Konverze biomasy na plyn (biomass to gas - BTG) nebo konverze biomasy na kapalinu (biomass to liquid - BTL)^{2,3,4}.

Odstraňování nebo konverze dehtů je považována za technologicky velmi náročný problém. Dehty mohou kondenzovat nebo polymerovat do složitějších struktur, které mohou vést až k zanesení potrubí nebo tepelných výměníků⁵.

Uhelný dehet se získává hlavně při procesu karbonizace a činí 2,5 až 4,0 % hm. vstupního uhlí. Uhelný dehet obsahuje více těžších vysokomolekulárních sloučenin než dehet vznikající z biomasy a je důležitým zdrojem pro získání aromatických složek. Z uhelného dehtu se získává 15-25 % BTX (benzen, toluen, xylen), až 95 % více-jádrových uhlovodíků a více než 90 % anthracenu, acenaftenu a pyrenu. Většina aromatických heterocyklických sloučenin a téměř 100 % karbazolu a chinolinu je získáváno z uhelného dehtu^{1,6}.

Zpracováním černouhelného dehtu a surového benzolu se získává surovina pro výrobu celé řady produktů s širokým uplatněním např. technický uhlík a grafit, barviva a pigmenty, saze pro výrobu pneumatik, desinfekční činidla, umělé hmoty, nátěrové hmoty a změkčovadla pro plastikářský průmysl. Během skladování černouhelného dehtu v zásobnících dochází ke kondenzaci a polymeraci černouhelných dehtů, v důsledku čehož vznikají na dně zásobníků nánosy dehtových úsad. Cílem tohoto článku bylo ověřit možnost termického zpracování dehtových úsad pomocí pyrolýzy.

Experimentální část

Pro experimentální část byly vybrány dehtové úsady vzniklé polymerizačními a kondenzačními reakcemi v zásobníku pro dehty. U vzorku byly nejdříve provedeny vstupní analýzy (elementární, termogravimetrická a kalorimetrická analýza).

Tabulka 1: Elementární analýza dehtových úsad

C ^r (hm. %)	H ^r (hm. %)	N ^r (hm. %)	S ^r (hm. %)	O ^r (hm. %)
70,33	2,28	1,07	0,55	0,27
C ^d (hm. %)	H ^d (hm. %)	N ^d (hm. %)	S ^d (hm. %)	O ^d (hm. %)
88,74	2,69	1,31	0,70	0,32

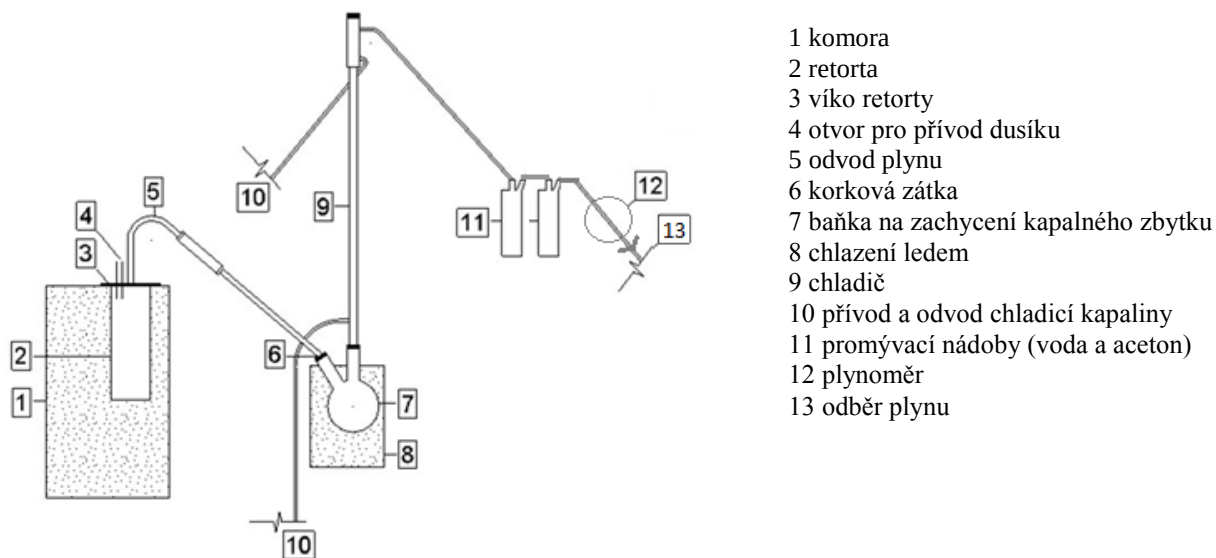
Horní index "d" označuje bezvodý vzorek, horní index "r" označuje původní stav vzorku. Kyslík byl dopočten.

Tabulka 2: Termogravimetrická a kalorimetrická analýza dehtových úsad

Původní vzorek				
Vlhkost (hm. %)	Prchavá hořlavina (hm. %)	Neprchavá hořlavina (hm. %)	Popel (hm. %)	Spalné teplo (kJ·kg ⁻¹)
15,30	35,21	44,21	5,28	31848
Bezvodý vzorek				
Prchavá hořlavina (hm. %)		Neprchavá hořlavina (hm. %)	Popel (hm. %)	Spalné teplo (kJ·kg ⁻¹)
41,58		52,19	6,23	37600
Výhřevnost (kJ·kg ⁻¹)				
31027				

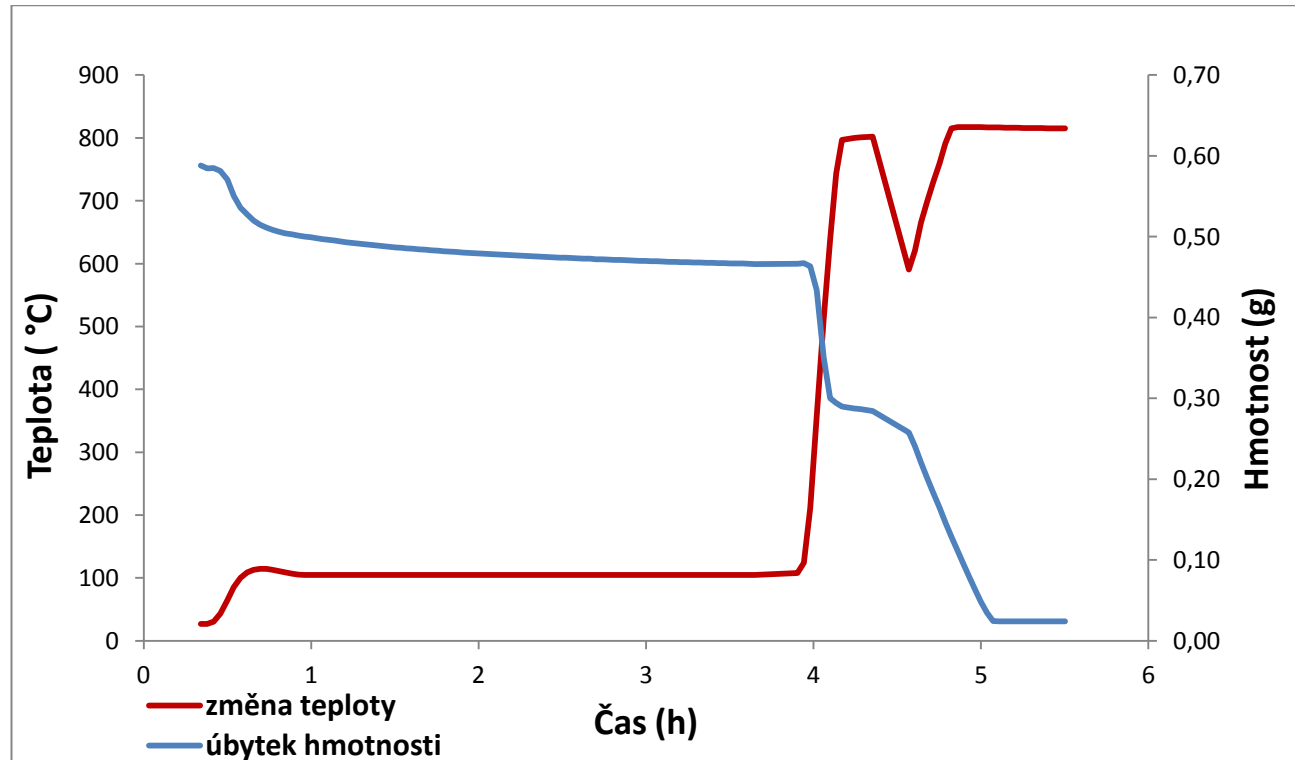
Výhřevnost byla dopočtena dle normy ČSN1928

Aparatura sestávala z nerezové retorty umístěné v elektrické peci. Výstupní plyny z retorty byly vedeny přes baňku k zachycení zkondenzovaných kapalných podílů. Baňka pro zachycení kapalné frakce byla chlazená na teplotu cca -10 °C. Následujícím stupněm chlazení byl skleněný chladič, ve kterém docházelo ke kondenzaci dalších dehtových podílů z uvolňujícího se plynu.



Obrázek 1: Pyrolýzní aparatura

Pro odstranění zbytkových podílů dehtu a prachových částic byly za zpětný chladič do plynové cesty zapojeny dvě promývačky. První plněná acetonem a další vodou pro zachycení par acetonu. Před odběrem pyrolýzního plynu byl zařazen plynoměr (obrázek 1). Plyn byl odebírán diskontinuálně a následně analyzován pomocí plynové chromatografie s plameno-ionizačním a tepelně-vodivostním detektorem. Stanoven byl vodík, oxid uhelnatý, methan, ethan, ethen a propan. Celá aparatura byla inertizována pomocí dusíku.



Obrázek 2: Termogravimetrická křivka dehtových úsad

Pomocí termogravimetrické křivky (obrázek 2), byla zvolena konečná teplota pyrolýzy dehtových úsad 800 °C. Na základě úbytku hmotností lze předpokládat, že jen 50 % hm. dehtových úsad se rozloží na plynnou a kapalnou fázi, 15 % hm. činí vlhkost.

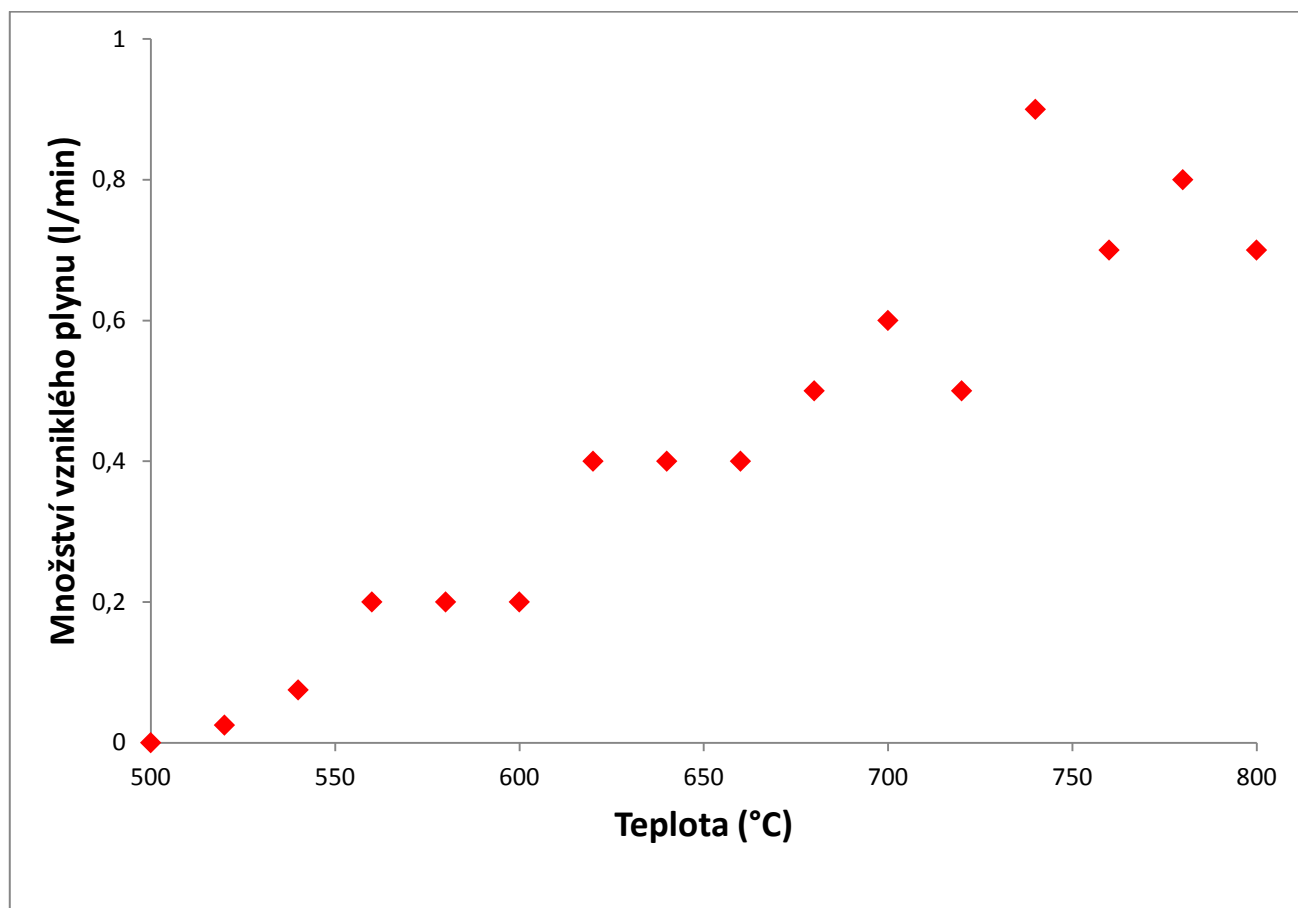
Pyrolýza byla provedena při různých rychlostech ohřevu 10, 15 a 20 °C za minutu s 10-ti minutovým zdržením na konečné teplotě. Navážka dehtových úsad byla 125 g.

Pyrolýzní plyn se začal vyvíjet při teplotě 500 °C. K nejintenzivnějšímu vývoji pyrolýzního plynu docházelo v teplotním rozmezí od 730-800 °C. Během pyrolýzy byla měřena teplota a množství vzniklého pyrolýzního plynu (viz obrázek 3).

Po zvážení jednotlivých produktů pyrolýzy (tuhý zbytek, kapalný zbytek) byla stanovena hmotnostní bilance pyrolýzních zkoušek (množství vzniklého plynu bylo stanoveno dopočtem do 100 %) (tabulka 3).

Tabulka 3: Hmotnostní bilance pyrolýz dehtových úsad pro rychlosti ohřevu 10, 15 a 20 °C

Rychlost ohřevu	Množství (hm. %)		
	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
Tuhý zbytek	53,1	50,7	48,0
Kapalný zbytek	43,0	44,8	45,9
Pyrolýzní plyn	3,9	4,5	6,1



Obrázek 3: Rychlost vývoje pyrolýzního plynu na teplotě, pyrolýza dehtových úsad s rychlostí ohřevu 20 °C/min na 800 °C

Během pyrolýzy byly odebrány 3 vzorky pyrolýzního plynu do plynových vaků pro následnou chromatografickou analýzu (viz tabulka 4).

Tabulka 4: Analýza pyrolýzního plynu pomocí plynové chromatografie, pyrolýza dehtových úsad s rychlostí ohřevu 20 °C/min na 800 °C

Teplotní rozmezí (°C)	H ₂ (hm. %)	CH ₄ (hm. %)	C ₂ H ₆ (hm. %)	C ₃ H ₈ (hm. %)	C ₂ H ₄ (hm. %)	CO (hm. %)
500-600	6,54	7,58	0,32	0,12	0,16	14,89
600-700	55,34	20,88	1,85	0,60	0,22	12,30
700-800	54,32	22,84	2,67	2,82	0,35	11,88

Tabulka 5: Elementární a termogravimetrická analýza tuhého zbytku, pyrolýza dehtových úsad s rychlostí ohřevu 20 °C/min na 800 °C

C ^d (hm. %)	H ^d (hm. %)	N ^d (hm. %)	S ^d (hm. %)	A ^d (hm. %)
84,09	0,83	0,91	0,39	12,28

Závěr

Na základě laboratorních výsledků lze konstatovat, že je možno použít pyrolýzu k zpracování dehtových úsad. Při teplotách nad 600 °C vzniká pyrolýzní plyn s obsahem cca 20 % hm. methanu, 10 % hm. oxidu uhelnatého a až 55 % hm. vodíku. Z hmotnostní bilance finálních produktů je zřejmé, že se tvoří jen nepatrné množství plynu (cca 6 % hm.) ze vstupní směsi dehtových úsad. Se zvyšující se rychlostí ohřevu mírně roste množství pyrolýzního plynu a kapalné frakce, avšak klesá množství vzniklého karbonizátu. Během pyrolýzy vzniká kolem 50 % hm. karbonizátu a 45 % hm. kapalné frakce, a proto je nutné další výzkum zaměřit na chemické využití kapalné frakce, nebo zpracování tuhého zbytku např. k výrobě sorbentů.

Poděkování

Tento článek vznikl za finančního přispění Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu „Národní program udržitelnosti I“, projekt LO1208 „TEWEP“.

Literatura

1. Chunshan L., Kenzi S.: Resources, properties and utilization of tar, Resources, Conservation and Recycling, Volume 54, Issue 11, September 2010, Pages 905 – 915.
2. Świerczyński D., Libs S., Courson C., Kiennemann A.: Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 74, Issues 3–4, 31 July 2007, Pages 211 – 222.
3. Jílková L., Cihotný K. a Černý R.: Technologie pro pyrolýzu paliv a odpadů, Paliva 4, 2012, 3, p. 74 – 80.
4. Holcová P., Kaloč M.: Hodnocení vlastností pyrolýzních produktů z odpadní biomasy, Úprava nerozstných surovin, VŠB TU Ostrava 2006, p. 63 – 71.
5. Chunshan L., Kenzi S.: Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification - An overview, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 13, Issue 3, April 2009, Pages 594 – 604.
6. Schobert H.H., Song C.: Chemicals and materials from coal in the 21st, Fuel 81 (2002), pages 15 – 32.

Pyrolysis of tar deposits

Adrian PRYSZCZ, Ivan KOUTNÍK, Barbora GRÝCOVÁ, Veronika BLAHŮŠKOVÁ, Pavel VDOVIČÍK

VŠB - Technical University of Ostrava, Institute of Environmental Technologies, 17. listopadu 15, Ostrava - Poruba 708 33, e-mail: adrian.pryszcz@vsb.cz, ivan.koutnik@vsb.cz, barbora.grycova@vsb.cz, veronika.blahuskova@vsb.cz, pavel.vdovicik@vsb.cz

Summary

Removal or conversion of tar is considered to be a technologically very challenging problem. Tars can condense or polymerize into more complex structures, which may lead to clogging of pipes and heat exchangers. The main goal of this paper was to verify the possibility of thermal processing of tar deposits through pyrolysis. For the experimental part were chosen tar deposits from tar storage tanks. Initial analysis of tar deposits were performed, elemental, thermogravimetric and calorimetric analysis. After the initial analysis the samples of tar deposits were pyrolysed up to 800 ° C at a heating rate of 10, 15 and 20 C/ min. After the pyrolysis mass balance was made. Properties of pyrolysis gas were determined off-line by gas chromatography.

Keywords *pyrolysis, pyrolysis gas, tar, tar deposits.*

Technologie pro udržování čistoty teplosměnných ploch ve spalovacích zařízeních

Veronika BLAHŮŠKOVÁ, Adrian PRYSZCZ, Kateřina KAŠÁKOVÁ

VŠB-TU Ostrava, Institut environmentálních technologií, 17. listopadu 15/2172,
708 33 Ostrava - Poruba; e-mail: veronika.blahuskova@vsb.cz,
adrian.pryszcz@vsb.cz, katerina.kasakova@vsb.cz

Souhrn

Problematika čištění teplosměnných ploch spalovacích prostor energetických zařízení se stále intenzivně řeší u nás i v zahraničí. Technologie francouzské společnosti A. I. T. DRIVEX (www.drivex.fr) jsou vyvíjeny a v praxi aplikovány již řadu desetiletí. Jde o preventivní technologie používané za provozu i při odstávkách zařízení. Preventivní technologie používají jako prostředek tekuté reagenty, které jsou do spalovacího prostoru za provozu periodicky vstříkovány. Součástí aplikace je vždy předem připravený projekt, řešící umístění vstřikovacích trysek do spalovacího prostoru i na cestě spalin. Francouzská společnost A. I. T. DRIVEX je vlastníkem know-how.

Článek uvádí výsledky testování použití reagentu GEPERSUITE C. F. společnosti A. I. T. DRIVEX v elektrárně D'HERSERANGE ve Francii. Cílem testu je zhodnocení přínosu a výhod aplikované technologie na kotli elektrárny při plném provozu. Výsledky jednoznačně vykazují, že užití reagentu GEPERSUITE C. F. je výhodné jak z ekonomického, tak z technického hlediska.

Tyto technologie při minimálních investičních i provozních nákladech vedou nejen ke zvyšování účinnosti kotlů, ale především prodlužují dobu provozní kampaně a přispívají k ochraně životního prostředí.

Klíčová slova: elektrárna D'HERSERANGE, reagent GEPERSUITE C. F., spalovací kotel, čištění úsad

Úvod

Spalování¹ topných olejů (těžkých nebo odpadních), černého i hnědého uhlí, dřeva, spalování domovních nebo průmyslových odpadů² sebou nese tvorbu částic (popelovin i nedopalu)³, které postupně zanášejí spalovací prostor vč. teplosměnných ploch i cesty spalin. Současné konstrukce kotlů^{4,5} jsou kompaktní a tedy více citlivé na tvorbu úsad⁵. Výzkum v oblasti dosažení optimální účinnosti spalovacích zařízení obsahuje mj. i snahy o prodloužení topných kampaní, čímž se zvyšuje riziko vzniku úsad.

Účinnost kotle⁶, na jehož teplosměnných plochách jsou úsady, se postupem času zmenšuje. Kotel produkuje méně energie při vyšší spotřebě paliva. Proto je nutné postupně zvyšovat frekvenci instalovaného mechanického čištění, je-li to vůbec možné. Někdy je nutno spalovací zařízení z důvodu zanesení zařízení úsadami odstavit z provozu. Není-li vznik úsad pod kontrolou, po určité době je nutné některé části kotle i vyměnit.

Preventivní chemické technologie jsou velmi vhodným prostředkem pro odstranění nedostatků, vyplývajících z poruchovosti čistícího zařízení, nebo jeho úplné odstranění. Tyto výjimečné, adaptabilní a rentabilní technologie⁷, umožňují dosáhnout výrazných pozitivních výsledků při provozu kotlů. Jsou také vhodné pro zpomalení, nebo minimalizaci vzniku úsad. Mezi další výhody patří usnadnění periodického čištění při odstávkách a neutralizace kyselé povahy úsad.

Klasické technologie^{8,9}, jež jsou dnes používány, jsou nákladnější; investičně, spotřeba páry, spotřeba elektrického proudu, opotřebení pohyblivých částí, kyselá koroze¹⁰, nebo také údržba čistícího zařízení. Kotel je mimo provoz; může dojít k ohrožení výrobního procesu. Některé systémy neplní řádně svou funkci díky vzniklým úsadám plastického charakteru, nebo jsou úsady velmi přilnavé. Čištění teplosměnných ploch při odstávce kotle vyžaduje v mnoha případech účast specializovaných firem. Odpady a tekuté odkaly, které vznikají při čištění tlakovou vodou, musí být upraveny a ekologicky likvidovány, což vyvolává značné finanční náklady.

Charakteristika reagenčních prostředků

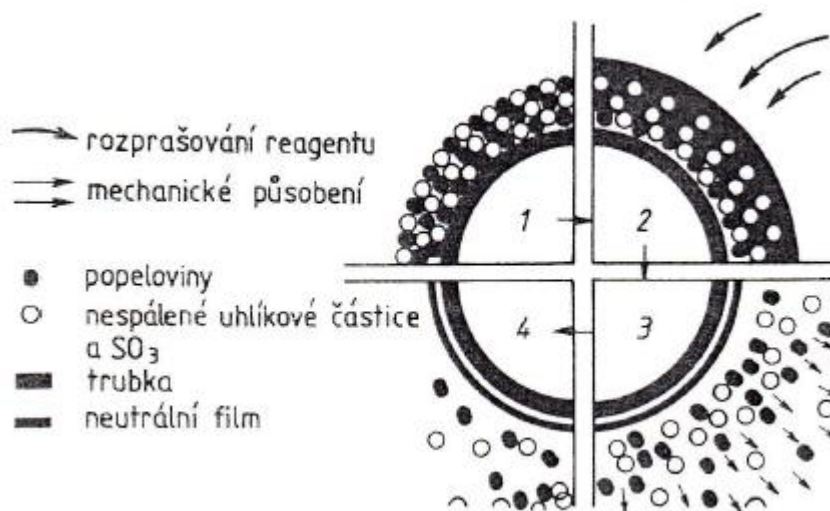
Reagenční prostředky¹¹ lze charakterizovat jako neagresivní tekutiny bez vlivu na materiály použité při konstrukci spalovacích zařízení. Jsou tvořeny sloučeninami solí kovů rozpustných ve vodě, vhodně vybraných v závislosti na jejich použití.

Složení reagentů vyplývá z předem zpracované studie spalovacího zařízení, v němž mají být použity. Princip technologie spočívá ve vytváření obnovující se tenké vrstvy (filmu) na pokud možno všech teplosměnných plochách spalovacího zařízení. Reagenční prostředky jsou nejčastěji injektovány přímo do plamene, nebo nad vrstvu hořícího paliva na roštu a dále na cestě spalin.

Charakter reagenčních částic je zásaditý, nejsou nebezpečné pro konstrukční materiály spalovacího zařízení ani pro životní prostředí. Podle typu plní reagenční látky tyto funkce:

- ✓ umožňují oxidaci nespálených uhlíkatých částic,
- ✓ zamezují, či omezují nalepování roztavených a natavených částic popela, na všech plochách spalovacího prostoru vč. teplosměnných ploch,
- ✓ plní obě uvedené funkce zároveň,
- ✓ pokud vzniká úsada, není monolitní-tvrdá, ale vlivem periodicky vstřikovaného reagentu má sendvičový charakter a pro čištění pak vhodnější mechanické vlastnosti (úsada je křehká, snadněji odstranitelná).

Periodicky prováděná injektáž tedy umožňuje vytvořit na teplosměnných plochách jednotlivé vrstvy, které postupně reagují (viz obr. 1) a způsobí, jak uvedeno, že nevzniknou tvrdé, velmi přilnavé ulpívající usazeniny. Pokud usazeniny vzniknou, jsou snadno odstranitelné a je celkově omezena jejich tvorba.



Obrázek 1: Řez teplosměnnou plochou v průběhu procesu periodické injektáže reagentu

1 - usazeniny (bez vlivu reagenční látky); 2 – rozprašování reagenční látky, penetrace reagenční látky k teplosměnné ploše; 3 – vznik reagenční vrstvy; 4 – usazeniny odpadávají nuceně (mechanické čisticí zařízení) či samovolně, neutralizační film zůstává (ph ~ 7)

Dlouhodobá existence reagenční vrstvy a její obnovování pravidelnou injektáží není závislé na množství vstřikovaného reagentu ani na množství spotřebovaného paliva, nebo na změnách zatížení spalovacího zařízení. Tato skutečnost zjednodušuje systém injektáže, která může být zcela nebo částečně automatizována.

Aby bylo dosaženo nejvyšší účinnosti procesu, je nejdůležitější dokonalé rozptýlení reagentu ve spalovacím prostoru, tedy vhodný počet vstřikovacích trysek a jejich rozmístění.

Experimentální část

Pro posouzení, zda je použití preventivní technologie a použití reagentu GEPERSUITE C. F.¹¹ účinné a výhodné, byla pro experiment a se souhlasem majitele vybrána francouzská teplárna s kombinovaným cyklem ve městě HERSERANGE (rue de Moulaine, 54440 Herserange). Posuzovány byly technické i ekonomické aspekty, které jsou následně podrobněji popsány.

Tabulka 1: Základní údaje teplárny HERSERANGE

Spalovací zařízení	4 kotle
Parní výkon 1 kotle	90 t/hod
Tlak páry	80 barů
Teplota přehřáté páry	500 – 510 °C

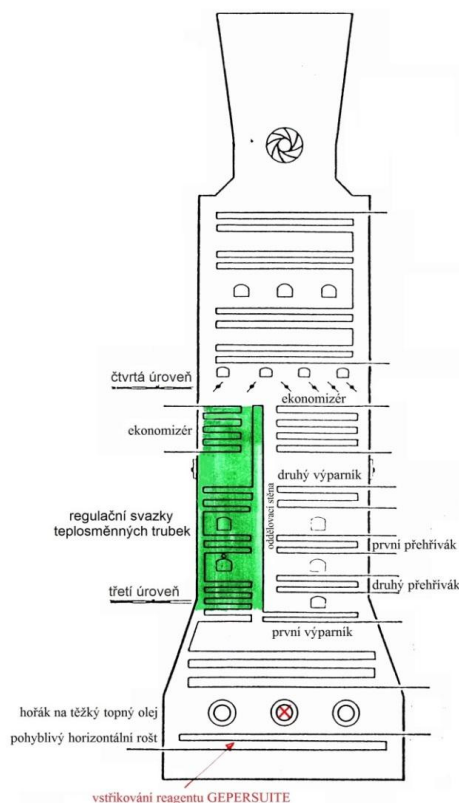
V teplárně je palivo spalováno v jedno-tahovém vertikálním kotli (s částí regulačních svazků, jež slouží k regulaci teploty přehřáté páry), s pohyblivým horizontálním roštem. Palivo, používané při spalování:

- ✓ černé uhlí (pálavé), jehož granulometrie je 6/12,
- ✓ těžký topný olej (dále jen TTO), s obsahem síry do 2 % (poměr 3:1).

Kotel je vybaven šesti hořáky na TTO. Hořáky jsou umístěny v bočních stěnách spalovací komory, po třech na každé straně, 2 m nad úrovní roštu. Reagent GEPERSUITE C. F. je injektován do prostředního hořáku na každé straně.

Pokud kotel pracuje v ustáleném režimu, jeho průměrná denní spotřeba paliva je 168 tun uhlí a 60 tun těžkého topného oleje. Kotel je vybaven dvěma řadami ofukovačů. Spodní řada výsuvných ofukovačů se nachází na úrovni 7 m nad roštem. Horní řada rotačních ofukovačů je na úrovni cca 18 m nad roštem (na 4. úrovni – viz obr. 2). Ofukovače jsou aktivovány manuálně 4 – 5x během 24 hod.

Denní spotřeba páry je 40 tun při celkové době ofukování 60 min. Pro výrobu páry, která je potřebná k ofukování teplosměnných ploch všech čtyř kotlů je potřeba spálit cca 16 tun uhlí za den.



Obrázek 2: Schéma kotle

Cíle použití reagentu

Použití kapalného reagentu GEPERSUITE C. F. má vést k omezení ulpívání natavených popelovin obsažených ve spalínách na teplosměnných plochách spalovacího zařízení a také k odstranění/destrukci nespálených uhlíkatých částic, které se usazují na svazcích trubek těchto ploch. Pokud úsady vznikají mají při periodickém vstřikování reagentu, kdy vzniká na plochách reagenční film, tvar „sendviče“ (nejsou monolitní) a podstatně snadněji se odstraňují, v mnohých případech úsady odpadávají samy.

Má se dosáhnout úspor všeho druhu, minimálně úspory, která pokryje pořizovací a provozní náklady spojené s provozem systému. Aplikace metody nesmí být finančně (investičně) náročná, nesmí vyvolat větší technické úpravy spalovacího zařízení.

Hlavním cílem je snížit spotřebu páry, potřebné k ofukování teplosměnných ploch.

Udržení teplosměnných ploch delší dobu v čistém stavu, vede ke snížení spotřeby paliva. Minimální použití parních a vzduchových zařízení pak vyvolává snížení emisí prachu a kyselých spalin do ovzduší.

Ověření použití reagentu GEPERSUITE C. F.

Před použitím reagentu, je potřeba jako výchozí polohy zbavit teplosměnné plochy od prachových a jiných nánosů. Toho se dá docílit intenzivním ofukováním teplosměnných ploch po dobu několika dnů.

Teplosměnné plochy jsou tvořeny horizontálně uloženými svazky trubek. Manuální čištění těchto ploch je velmi obtížné a nelze ho provést důkladně.

K ověření účinnosti reagentu GEPERSUITE C. F. byly provedeny dva následující testy.

a) První test

Délka prvního testu - 3 dny. Úkolem bylo vytvořit na teplosměnných plochách reaktivní vrstvu/film. Dávka reagentu GEPERSUITE C. F. byla stanovena empiricky množstvím 4 kg na 10 tun vstupního paliva, kterým je uhlí a těžký topný olej.

b) Druhý test

Cílem druhé části testu bylo udržení reaktivní vrstvy/filmu, který byl vytvořen v první fázi testu. V tomto případě bylo použito 2,5 kg reagentu GEPERSUITE C. F. na 10 tun spotřebovaného paliva.

Poznámka:

Předností kapalného reagentu GEPERSUITE C. F. je jeho vlastnost dobré přilnavosti na plochách. Proto není nutné měnit jeho dávkování, v závislosti na kolísání spotřeby paliva.

Průměrná dávka injektovaného reagentu je stanovena individuálně na každý týden, v závislosti na spotřebě paliva.

Dávkování reagentu GEPERSUITE C. F.

1. týden

Injektáž reagentu je rozdělena na 6 dávek denně, dávkuje se tedy každé 4 hodiny. Ofukování teplosměnných ploch prováděno v běžném režimu.

2. – 3. týden

Dávkování reagentu probíhalo stejným způsobem jako v týdnu prvním, ale přestalo se ofukovat během noční směny.

4. týden

Reagent byl dávkován opět stejným způsobem jako v předchozích týdnech, ofukování se provádí jen během ranní směny (bez ofukování během odpolední a noční směny).

Prostředky pro kontrolu provozního režimu kotle

Vlastní kotel i jeho příslušenství má mnoho kontrolních a registračních zařízení, pomocí kterých lze sledovat potřebné provozní údaje. Patří mezi ně především:

- ✓ tlakové poměry ve spalovací komoře a po celé cestě spalín,
- ✓ teplota v různých místech spalovacího zařízení,
- ✓ teplota napájecí vody na vstupu/výstupu z ekonomizéru,
- ✓ teplota vody a páry v různých místech varného systému kotle atp..

Výsledky a diskuse

První aplikace reagentu GEPERSUITE C. F. probíhala po dobu pěti týdnů. Při snížení spotřeby přehřáté páry, použité k ofukování teplosměnných ploch, došlo ke zvýšení produkce elektrické energie.

Tabulka 2: Referenční parametry kotle

	Zahájení kampaně	Ukončení kampaně
Teplota páry na výstupu z primárního přehřívače	380 °C	380 °C
Teplota páry na výstupu ze sekundárního přehřívače	490 °C	502 °C
Výstup spalín z ekonomizéru	180/185 °C	190 °C

Porovnáme-li teploty páry na výstupu z primárního a sekundárního přehřívače, na začátku a na konci pětítýdenní kampaně, je možno konstatovat, že se téměř nezměnily. Stejný poznatek platí pro teplotu spalín na výstupu z ekonomizéru. Možno tedy konstatovat, že teplosměnné plochy zůstaly po celou dobu sledované kampaně při použití uvedené technologie ve stejném stavu; bez zvětšujících se nánosů a úsad.

Náklady na použití uvedené čistící metody jsou minimální. Průměrná dávka použitého reagentu je pouze 2,5 až 4 kg na 10 tun paliva. Je zde velmi snadná aplikace reagentu do pecí a kotlů, pomocí trysek, která nevyžaduje žádné další práce. Výhodou je brzká návratnost úspor, vznikající v souvislosti s použitím reagentu GEPERSUITE C. F.

Vizuální hodnocení povrchu teplosměnných ploch

Bylo provedeno vizuální zhodnocení teplosměnných ploch kotle.

1. Úroveň spalovacího kotle

Teplosměnné plochy na úrovni roštu

V úseku přívodu sekundárního vzduchu byly nánosy křehké a málo přilnavé.

V oblasti bočních membránových stěn bylo zjištěno malé množství úsad, v podobě jemné vrstvy bílého prachu.

Byla zaznamenána přítomnost nataveného popela.

Nad roštem, těsně pod podpurnými hořáky, byly přítomny natavené popeloviny.

2. Úroveň spalovacího kotle

Teplosměnné plochy v dolní části spalovací komory

V primárním výparníku a spodní části primárního přehřívače nebyly zaznamenány žádné úsady, jen tenká vrstva jemného bílého prachu.

3. Úroveň spalovacího kotle

Teplosměnné plochy v primárním přehřívači

Identifikované práškové úsady byly nepřilnavé a v tenké vrstvě.

Teplosměnné plochy v sekundárním přehřívači a výparníku

Přítomnost tenké nepřilnavé vrstvy. Větší množství úsad bylo zaznamenáno na místech, která nebyla pokryta vrstvou reagentu.

4. Zbývající teplosměnné plochy po trase spalín

Nepřilnavé práškové úsady vznikly ve velmi malém množství.

Přítomnost nedopalu v úsadách byla zaznamenána na koncových teplosměnných plochách, které vznikly ve chvíli odstavení kotle.

Závěr

Pravidelné a racionální použití krátce popsané technologie umožňuje dosáhnout výsledků, jež vedou k celkovému zlepšení čistoty teplosměnných ploch, prodloužení cyklu mezi odstávkami spalovacího zařízení, jednoduchému čištění při odstavení spalovacího zařízení a snížení doby odstavení. Mezi další výhody patří snížení emisí a v neposlední řadě úspora používaného paliva.

Předností reagentů je jejich dobrá skladovatelnost a lehká aplikovatelnost. Používané reagenty nejsou pro životní prostředí i osoby nijak nebezpečné, neobsahují těžké kovy, nezpůsobují korozi, nejsou toxické a neprodukují oxidy dusíku. Technologie je použitelná pro všechny typy spalovacích zařízení, kde vzniká nebezpečí úsad.

Pro dosažení nejvyšší účinnosti procesu je nejdůležitější pečlivé zpracování projektu aplikace, vhodné rozmístění trysek a dokonalé rozptýlení reagentu ve spalovacím prostoru.

Hlavním přínosem použití reagentu GEPERSUITE C. F., bylo pro teplárnu v HERSERANGE podstatné snížení celkového množství potřebné páry pro ofukovače, čímž mohla být navýšena produkce elektrické energie.

Z ekonomického hlediska zaručuje použitá technologie zcela jistou finanční návratnost, je-li výsledkem prodloužení kampaně mezi odstávkami spalovacího zařízení z titulu jeho zanesení úsadami. Porovnáme-li pořizovací a provozní náklady na použití technologie s přínosy, které z použití technologie plynou, dostáváme překvapivě pozitivní výsledky. Finanční náklady, které vznikají při odstávkách spalovacích zařízení (tepelné elektrárny, spalovny odpadů apod.), z důvodů čištění teplosměnných ploch, bývají velmi vysoké, navíc se ztrátami z titulu nevyrobené energie a další ztráty, kdy je zařízení mimo provoz.

Uvedené metody se již řadu let používají s úspěchem v mnoha tepelných elektrárnách a dalších spalovacích zařízeních. Jejich využití je velmi vhodné i ve spalovnách odpadů všeho druhu. Vysoká účinnost a nezávadnost tohoto procesu je potvrzena samotnými uživateli i kontrolními orgány.

Poděkování

Tento článek vznikl za finančního přispění Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu „Národní program udržitelnosti I“, projekt LO1208 „TEWEP“.

Literatura

- 1) Van Kessel, L. B. M., Leskens, M., Brem, G. (2002). On-line Calorific value sensor and validation of dynamic models applied to municipal solid waste combustion. Transactions in IChemE 80(B5), s. 245 – 255, DOI: 10.1205/095758202762277605.
- 2) Obroučka K. (2001). Termické nakládání s odpady a získávání energie. 1. vydání. Ostrava: VŠB-Technická univerzita O. 140 p. ISBN 80-248-0009-8.
- 3) Rozum K. (1998). Snižování tuhých emisí z hasících věží koksoven. VŠB-Technická univerzita. Habilitační práce.
- 4) Asthana, A., Menard, Y., Sessieq, P., Patisson, F. (2010). Modeling On-grate combustion of MSW with experimental verification of dose Incinerator. Industrial & Engineering Chemistry Research 49 (16), 7597 – 7604. DOI: 10.1021 / ie100175e.
- 5) Pershing, D. W., Lighty, J.S., Silcox, G. D., Heap, M. P., Owens, W. D. (2007). Solid waste incineration in rotary kilns. Combustion Science and Technology. 93 (1-6), s. 245 – 276. DOI: 10.1080/00102209308935292.

- 6) Leskens, M., van Kessel, L. B. M., Bosgra, O. H. (2005). Model predictive control as a tool for improving the process operation of MSW combustion plants. *Waste Management* 25(8), s. 788 – 798. DOI: 10.1016/j.wasman.2005.03.005.
- 7) A. I. T Drivex: Contre l'encrassement des chaudières, [Revue du Papier Carton](#), Issue 65, October 2003, s. 46 – 48.
- 8) Yu-Dong, Z., Zheng-Yang, G.: *The study on soot-blowing optimization based on theory of specific entropic generation*. Předneseno Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference (APPEEC), Wuhan, China, 28. – 31. března 2009.
- 9) Breeding, Ch., Tandra, D., Shah, S.: *Boiler Cleaning Using ISB (Intelligent Soot Blowing) System Integration*. Předneseno ASME 2010 Power Conference (ASME), Chicago, USA, 13. – 15. červenec 2010.
- 10) Fry, A., Adams, B., Davis, K., Swensen, D., Cox, W.: *Fire-side corrosion of heat transfer surface materials with air- and oxy-coal combustion*. Předneseno Air and Waste Management Association - Power Plant Air Pollutant Control "MEGA" Symposium 2012, Baltimore, MD; USA; 20. – 23. srpen 2012.
- 11) DRIVEX. [online]. [cit. 1. 12. 2012]. Dostupné na internetu: <<http://www.drivex.fr/Catalogue.htm>>.

Technology for maintaining the cleanliness of heat transfer surfaces in combustion plants

Veronika BLAHŮŠKOVÁ, Adrian PRYSZCZ, Kateřina KAŠÁKOVÁ

VŠB-Technical university of Ostrava, Institute of Environmental Technologies, 17. listopadu 15/2172, Ostrava - Poruba, 708 33; e-mail: veronika.blahuskova@vsb.cz, adrian.pryszcz@vsb.cz, katerina.kasakova@vsb.cz

Summary

Fouling of heat transfer surfaces in combustion power facilities is one of the most important problems, which are intensively solved in Czech Republic and abroad. Technologies from French company A. I. T. DRIVEX (www.drivex.fr) are developed and applied in practice for many decades. It is a preventive technology that uses liquid reagents, which are periodically injected to the combustion chamber during the operation and during the outages of facilities. Part of the application of the A. I. T. DRIVEX reagent is in advance prepared project, which is solving the locations of the injection nozzles into the combustion chamber and into the flue gas path. The French company A. I. T. DRIVEX is the owner of know-how.

This paper presents the results of the use of reagent GEPERSUITE C. F. from company AIT DRIVEX in power plant D'HERSERANGE in France. The aim of the test is to evaluate the benefits and advantages of applied technology at the power plant boiler in full operation. The results clearly show that the use of reagent GEPERSUITE C.F. is advantageous both from economic and from technical terms.

These technologies with minimal investment and operating costs not only lead to an increase in boiler efficiency, but also extend the period of operation of the facilities and contribute to the environmental protection.

Keywords: power plant D'HERSERANGE, reagent GEPERSUITE C. F., combustion boiler, cleaning of deposits

OVĚŘOVÁNÍ ENVIRONMENTÁLNÍCH TECHNOLOGIÍ V ČESKÉ A SLOVENSKÉ REPUBLICE – PŘÍLEŽITOST PRO INOVÁTORY

Inovace jsou hlavní hnací silou evropského hospodářství. Evropská komise tak spustila nový nástroj, který má urychlit zavádění inovativních řešení do praxe - Pilotní program Ověřování technologií s výrazným přínosem pro životní prostředí (EU ETV).

Inovace se často nedostanou na trh jednoduše proto, že jsou nové a ještě nemají reference z praktického využití. Důvěru potencionálních kupců má přinést nezávislé posouzení výrobcem deklarované výkonnosti. Ověření lze aplikovat na technologie, služby, výrobky, aj.

ETV je tak novým marketingovým nástrojem, který pomáhá při uplatnění jejich výrobků nejen na evropském trhu, ale i na dalších vybraných trzích. Lze jej využít k přesvědčení investorů, kupců a grantových agentur o inovativnosti řešení, prokázání shody s právními předpisy atd. Díky své univerzálnosti a certifikaci nachází metodika ETV uplatnění při hodnocení výstupů výzkumných projektů, které mají charakter certifikované metodiky nebo ověřené technologie. Tyto ověřené inovativní technologie, které jsou již připraveny na trh, se prostřednictvím ETV mohou dostat do prestižní evropské databáze inovativních technologií a díky pilotnímu projektu EU ETV mohou získat významnou dotaci právě na ETV certifikaci.

Ověřování ETV v České republice funguje od roku 2014 zatím v omezeném rozsahu. Akreditaci ČIA pro toto ověřování získalo zatím jen České ekologické manažerské centrum (CEMC), a to v technologické oblasti „Materiály, odpady a zdroje“.

CEMC své služby nabízí i ve Slovenské republice, kde zatím akreditovaný subjekt pro ETV neexistuje.

Příklady technologických skupin/aplikací v technologické oblasti „Materiály, odpady a zdroje“:

- recyklace vedlejších produktů a odpadů na sekundární materiály;
- separační či třídící techniky pro pevný odpad, znovuzískávání využitelných materiálů;
- recyklace baterií, akumulátorů a chemikálií;
- snižování obsahu rtuti v pevném odpadu (např. separační technologie, technologie odstraňující rtuť z odpadu a technologie pro bezpečné skladování);
- produkty z biomasy (produkty pro zdraví, tkané produkty, biopaliva, enzymy).

ČESKÉ EKOLOGICKÉ MANAŽERSKÉ CENTRUM prostřednictvím ověřování nabízí:

- ověření shody prohlášení o výkonnosti technologií dle metodiky ETV a ISO 17 020;
- **hodnocení výstupů výzkumných projektů (certifikovaná metodika nebo ověřená technologie)**
- doporučení zařazení technologie do evropské databáze významných inovativních řešení;
- zajištění přístupu a kontaktů k tržním příležitostem prostřednictvím spolupráce s EK.

Více informací o EU ETV naleznete na

<http://www.tretiruka.cz/eu-etv/>, <http://www.cemc.cz>

CEMC ETV CZ (inspekční orgán)

28. pluku 524/25

101 00 Praha 10

euenv@cemc.cz

tel: 274 784 416