

Anaerobní rozklad řepných řízků

ANAEROBIC DIGESTION OF SUGAR BEET PULP

Josef Máca, Jana Zábranská, Pavel Jeníček – Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha

V zemích Evropské unie se ročně pro účely výroby cukru vypěstuje přes 100 mil. t cukrové řepy. Během procesu extrakce cukru z řepy dochází k produkci velkého množství vyslazených řepných řízků – z jedné tuny zpracované cukrové řepy vzniká 250 kg řepných řízků s obsahem vody 75–80 % (1). Tradiční způsob jejich využití spočívá v sušení, peletování a následném zkrmování hospodářskými zvířaty. Vzhledem k rostoucím cenám ropy a zemního plynu v posledních letech však došlo ke zvýšení nákladů na sušení řepných řízků, a prodej pelet již není tak výhodný. Například v American Sugar Crystal Company dosahují náklady na sušení 75 USD.t⁻¹ usušených řepných řízků (2). Z toho důvodu může být zajímavé uvažovat o alternativních způsobech využití tohoto materiálu. Jedním z nich je i anaerobní zpracování řepných řízků.

Využití anaerobních bakterií je již po dlouhou dobu zcela běžnou metodou čištění odpadních vod a likvidace široké škály organických odpadů, včetně zemědělských odpadů a meziproduktů. Jedná se o proces probíhající za nepřítomnosti molekulárního kyslíku, ve kterém jsou ve čtyřech po sobě následujících krocích za pomoci různých skupin anaerobních mikroorganismů štěpeny komplexní organické látky za vzniku konečného produktu, bioplynu, který lze využít k výrobě elektřiny a tepla. Vedle bioplynu, který je v hlavní míře složen z methanu, oxidu uhličitého a malých množství jiných plynů (vodní pára, dusík, vodík, sulfan...), je produktem anaerobní fermentace také digestát, který lze využít jako hnojivo. Anaerobní fermentace je tradičně provozována za mezofilních (cca 37 °C) či termofilních (cca 55 °C) podmínek. Při provozu v oblasti termofilních teplot je rychlost i hloubka rozkladu organických látek vyšší (3). To jednak zvyšuje produkci bioplynu a zároveň umožňuje zpracovávat větší množství materiálu díky nižší

potřebné době zdržení v reaktoru. Vedlejším pozitivním efektem fermentace za termofilních podmínek je také hygienizační efekt, tedy podstatné snížení patogenních mikroorganismů (4, 5). To je výhodné zejména v případě, kdy se uvažuje o aplikaci digestátu jako hnojiva. Použití digestátu z bioplynových stanic, využívajících jako substrát zbytky z živočišné a rostlinné výroby, pro aplikaci na pole je v současnosti běžná metoda (6).

Řepné řízky jsou složeny převážně ze sacharidů, jako je celulóza (22–30 %), hemicelulóza (24–32 %), pektinové látky (24–32 %) a lignin (4–6 %) (7). Zbytková sacharosa tvoří 1–4 % a zbytek je tvořen bílkovinami (8,5 %) a popelem (4,2 %) (8). Zejména nízký obsah ligninu, který není biologicky příliš rozložitelný, zvyšuje výhodnost biologického zpracování cukrovarnických řízků.

Jako velmi výhodné se jeví využití řepných řízků v procesu tzv. kofermentace. Jedná se o využití přídatného substrátu, který ve většině případů zlepšuje výtěžnost bioplynu díky synergismu v anaerobním mediu (9). Řepné řízky lze přidávat jako vedlejší substrát při anaerobní fermentaci cukrovarnických odpadních vod (10), jiných druhů zemědělských meziproduktů (11) nebo zemědělských odpadů (12). Například UMETSU (12) ve své práci dosáhl při kofermentaci řepných řízků s kravským hnojem o 49 % vyšší výtěžnosti metanu než při fermentaci samotného hnoje.

Některé odborné práce se zabývají předúpravou cukrovarnických řízků před samotnou fermentací. Jedná se především o zmenšování velikosti částí řepných řízků nebo předúpravu pomocí hydrolytických enzymů. Další možností je také rozdělení procesu anaerobní fermentace do dvou oddělených stupňů (13). V prvním reaktoru dochází k acidifikaci vstupního materiálu, ve druhém pak již pouze ke konečnému kroku anaerobního rozkladu, k metanizaci.

Cílem této práce bylo ověřit možnost jednostupňové anaerobní fermentace cukrovarnických řízků, nalézt vhodné zatížení anaerobního reaktoru organickými látkami a určit výtěžnost bioplynu, popř. methanu. Kromě uvedeného byl kladen důraz také na sledování kvality vznikající kalové vody vzhledem k nutnosti jejího dočištění v případě realizace.

Materiály a metody

Charakteristika substrátu

Řízky byly z cukrovaru dováženy zhruba v dvoutýdenních intervalech. Každá dávka byla ihned analyzována a uskladněna v chladicím zařízení, aby se co nejvíce omezila biologická aktivita před využitím materiálu v experimentu. Průměrné vstupní analýzy řepných řízků jsou uvedeny v tab. I.

Tab. I. Charakteristika anaerobního inokula a řepných řízků

Parametr	Jednotka	Řepné řízky	Anaerobní inokulum
CHSK _h	g.kg ⁻¹ , g.l ⁻¹	241	21,5
CHSK _r	mg.l ⁻¹	–	74,5
VL	g.kg ⁻¹ , g.l ⁻¹	202	37,5
VL ₂₂	g.kg ⁻¹ , g.l ⁻¹	184	9,50
RL	g.l ⁻¹	–	2,56
RL ₂₂	g.l ⁻¹	–	0,21
NL	g.kg ⁻¹ , g.l ⁻¹	202	35,0
NL ₂₂	g.kg ⁻¹ , g.l ⁻¹	184	9,29
N-NH ₄ ⁺ _f	mg.l ⁻¹	–	45,7
pH	–	–	7,11

Inokulum

Jako anaerobní inokulum byla použita směs kalů odebraných z vyhnívacích nádrží několika městských čistíren odpadních vod. Složení je uvedeno v tab. I.

Analytické metody

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK_b , CHSK_d), veškeré látky (VL), rozpuštěné látky (RL), nerozpuštěné látky (NL), ztráty žháním (VL_{zz} , RL_{zz} , NL_{zz}) a fosforečnanový fosfor (P-PO_4^{3-}) byly stanovovány podle standardních metod uvedených v APHA (14). Amoniakální dusík byl analyzován metodou destilace vodní parou na přístroji BÜCHI 323 s následnou titrací kyselinou sírovou. Stanovení sulfanu v bioplynu bylo určováno jodometrickou metodou podle normy ČSN 38 5533/1967. Hodnota pH byla měřena pomocí přístroje inoLab pH 730 s elektrodou Hamilton Polyplast TEMP DIN s vestavěným teplotním čidlem. Stanovení nižších mastných kyselin bylo prováděno na chromatografu GC 8000 s plamenoionizačním detektorem a kapilární kolonou Chrompack CP – WAX 58/FFAP FS 25X.25. Teplota nástřiku, kolony a detektoru byla 200, 163, resp. 250 °C. Jako nosný plyn byl použit dusík při tlaku 90 kPa. Složení bioplynu bylo stanovováno na plynovém chromatografu GC 8000 Top Series s tepelně vodivostním detektorem HWD 800 a skleněnou kolonou naplněnou Separonem AE. Teplota nástřiku, kolony a detektoru byla 79, 79, resp. 240 °C. Jako nosný plyn byl použit argon při tlaku 130 kPa.

Anaerobní reaktor

Test probíhal v anaerobním nepřetržitě míchaném reaktoru s aktivním objemem 11 l s možností kontinuálního měření objemu vznikajícího bioplynu. Reaktor byl provozován při teplotě 35 ± 1 °C. Řepné řízky v surovém stavu byly do reaktoru dávkovány denně s výjimkou víkendu. Aby přes víkend nedocházelo k poklesu aktivity anaerobní biomasy v důsledku nižšího zatížení, odpovídala páteční dávka 150 % dávky běžné. Současně se tak testovala odolnost systému vůči jednorázovému přetížení, resp. kolísání zatížení. Denně byla sledována hodnota pH v reaktoru a množství produkovaného bioplynu. Hodnoty CHSK , N-NH_4^+ , P-PO_4^{3-} , složení bioplynu, sušina a nižších mastných kyselin byly měřeny ve větších intervalech.

Výsledky a diskuze

Provoz experimentálního reaktoru lze rozdělit do dvou etap. V první etapě, trvající přibližně měsíc, byl reaktor zapracováván a objemové zatížení organickými látkami bylo postupně zvyšováno až na požadovanou hodnotu ($2,5 \text{ kg CHSK} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). Ve druhé etapě, trvající čtyři měsíce, bylo toto zatížení udržováno a ověřována stabilita provozu.

Produkce a složení bioplynu

Produkce a složení bioplynu jsou hlavními parametry sledovanými při anaerobním rozkladu organických látek. Podle množství vyprodukovaného bioplynu a jeho složení lze jednoznačně určit míru biologického rozkladu testovaného materiálu. Teoretická produkce methanu z 1 kg CHSK je 350 l za normálních

podmínek. Této hodnoty však v praxi nelze dosáhnout z důvodu využití části organických látek na růst nové anaerobní biomasy. Čím více se tedy produkce methanu blíží uvedené hodnotě, tím lépe je látka rozložitelná a tím více je výhodná pro anaerobní zpracování. Týdenní produkce bioplynu v průběhu experimentu jsou znázorněny na obr. 1.

Výtěžnost bioplynu z řízků byla v celém experimentu téměř konstantní, anaerobní biomasa tedy nepotřebovala delší čas na adaptaci. Nižší celkové produkce bioplynu v prvních čtyřech týdnech provozu reaktoru byly spojeny s nižšími dávkami řepných řízků a tedy nižším zatížením. Od pátého týdne provozu se již produkce bioplynu výrazně neměnila. Mírný pokles produkce, sledovaný od šestého a znovu od devátého týdne provozu, byl v obou případech spojen s dovozem nové dávky řízků. V těchto případech docházelo se stárnutím materiálu k postupnému poklesu produkce.

Kromě množství vznikajícího bioplynu je pro vyhodnocení stavu procesu velmi důležité i jeho složení. Množství methanu v bioplynu obecně závisí na složení substrátu a jeho podíl klesá pro pořadí substrátů bílkoviny – tuky – cukry. Během experimentu docházelo pouze k minimálním změnám ve složení. Podíl methanu se pohyboval v rozmezí 49,5–52,0 % a průměrná hodnota za celou dobu provozu reaktoru dosáhla 50,7 %. Tento údaj velmi dobře koresponduje s významným podílem sacharidů ve zpracováváných řízcích. V bioplynu byl stanovován i obsah sulfanu, jehož výskyt je z hlediska technologie velmi nepřijatelný. Jeho koncentrace však během experimentu nikdy nepřekročila hodnotu $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ a lze ji tedy hodnotit jako technologicky nevýznamnou.

Průměrná produkce bioplynu za celou dobu experimentu, vyjádřená jako suchý plyn za standardních podmínek, byla $0,50 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CHSK}$. Při průměrném podílu methanu 50,7 % to odpovídá produkci $0,25 \text{ m}^3$ methanu na 1 kg přivedené CHSK . To představuje cca 72 % teoretické hodnoty a potvrzuje to dobrou rozložitelnost testovaného materiálu.

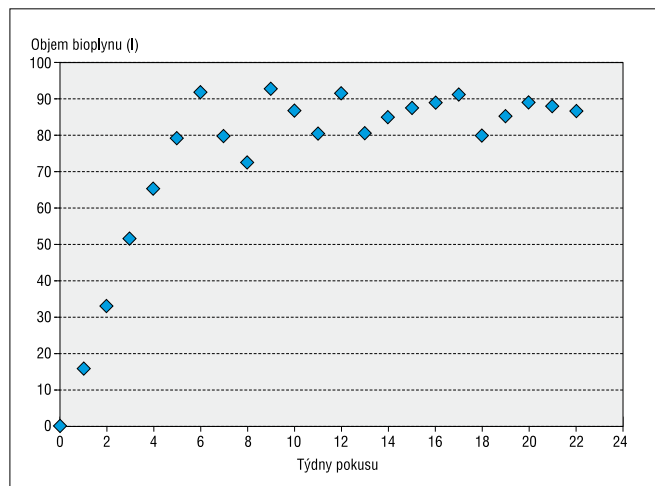
Kvalita kalové vody a digestátu

Jedním z cílů experimentu bylo také sledování kvality kalové vody a pevného zbytku po anaerobním rozkladu. Na základě získaných údajů je poté možné získat představu o ideálním způsobu dočištění kalové vody a případném využití digestátu. Sledovanými parametry byly hodnoty pH, NL, NL_{zz} , CHSK_d , N-NH_4^+ a P-PO_4^{3-} .

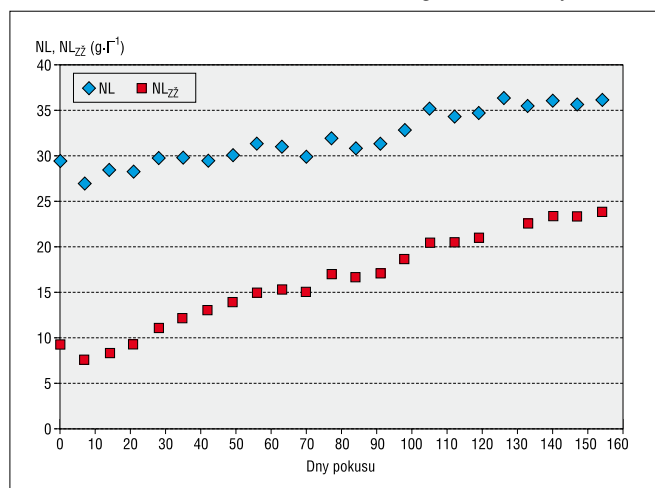
Hodnota pH může napovědět mnohé o stavu a stabilitě celého procesu. Optimum pro bakterie produkující metan se uvádí v rozmezí hodnot 6,2–7,8. V modelovém zařízení byla hodnota pH po celou dobu provozu vysoce stabilní. V prvních dvou měsících byly hodnoty pH v rozmezí 7,0–7,1, ve zbývajícím čase mírně stoupaly k hodnotě 7,3. Takové hodnoty svědčí o dostatečné neutralizační kapacitě systému a vysoké stabilitě procesu.

Průběh hodnot celkové a organické sušiny je uveden na obr. 2. Koncentrace celkové sušiny v reaktoru se mírně zvyšovala v průběhu téměř celého testu, až v posledním měsíci došlo k jejímu ustálení. Podobný trend byl sledován i u organické sušiny. Zde byl však nárůst koncentrace strmější. Z uvedených výsledků je zřejmé, že v průběhu testu docházelo ke změnám ve složení sušiny a docházelo k nárůstu organického podílu na úkor anorganické frakce. Z počátečních 32 % se organický podíl zvýšil až na konečných 66 %. Tento fakt je dán vysokým podílem

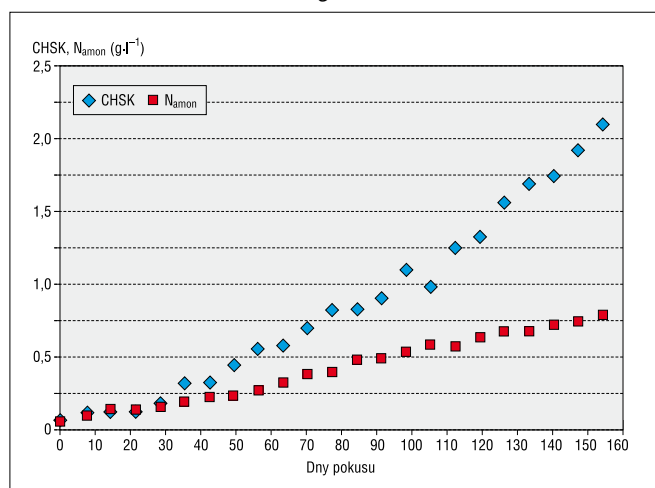
Obr. 1. Týdenní celková produkce bioplynu z reaktoru



Obr. 2. Průběh koncentrací celkové a organické sušiny



Obr. 3. Průběh koncentrací org. látek a amoniakálního dusíku



organických látek ve zpracovávaném materiálu (91 %) a s tím spojeným postupným vyplavováním inertních látek z reaktoru.

Koncentrace fosforu $P-PO_4^{3-}$ se po celou dobu testu držela na velmi nízkých úrovních a dosáhla maximálně $15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Na počátku testu byla koncentrace fosforu pouze $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, dá se říci až na hranici nutričního deficitu.

Koncentrace organických látek (CHSK) a amoniakálního dusíku v reaktoru jsou klíčové z hlediska kontroly procesu a správného provozu anaerobního reaktoru. Jejich průběh je zobrazen na obr. 3.

Hodnoty obou parametrů během celého testu průběžně stoupaly, stejně tak i poměr $CHSK/N_{amon}$, který hraje významnou roli v následném aerobním dočištění kalové vody. Tento poměr se postupně ustálil během třetího a čtvrtého měsíce testu na hodnotě 2, v posledním měsíci došlo k jeho zvýšení až k hodnotě 2,7 v důsledku výraznějšího nárůstu koncentrace organických látek v rozpuštěné formě. Příčinou nárůstu byla mírná inhibice procesu, tedy i rozdíl rychlostí hydrolýzy (převodu organických látek do rozpuštěné formy) a ostatních fází anaerobního rozkladu. Koncentrace amoniakálního dusíku vystoupala až k $800 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, přesto však ani po půlročním provozu reaktoru nebylo dosaženo ustáleného stavu a je tedy potřeba počítat s dalším zvyšováním až ke koncentracím blížícím se $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

Ekonomické souvislosti

Díky zjištěné produkci a složení bioplynu lze při současných výkupních cenách elektrické energie a cenách tepla utřít $233,5 \text{ Kč}$ za tunu zpracované řepy z elektrické energie a ušetřit z vyrobeného tepla 182 Kč . Pokud bychom uvažovali cukrovar s kapacitou $5\,000 \text{ t}$ řepy a dobou kampaně 100 dní , dostáváme se k částce 120 mil. Kč získané prodejem elektrické energie a 90 mil. Kč ušetřených využitím vyrobeného tepla. Je potřeba říci, že na zpracování veškerých řízků by bylo zapotřebí velkých objemů fermentorů. Proto se jako výhodné nabízí spojení metody sušení řízků na pelety s anaerobním zpracováním části řízků v reaktorech, které nejsou mimo období kampaně využity.

Závěr

Provedená studie prokázala velmi dobrou anaerobní rozložitelnost řepných řízků. Specifická produkce bioplynu byla po celou dobu testu téměř konstantní ($0,50 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CHSK}$) a anaerobní biomasa nepotřebovala delší čas k adaptaci na zpracovávaný substrát. Také složení vznikajícího bioplynu bylo prakticky neměnné a podíl methanu dosahoval hodnoty $50,7 \%$. Sulfan, možná příčina řady provozních problémů, nebyl v bioplynu téměř zastoupen a jeho koncentrace byla technologicky nevýznamná. Účinnost rozkladu zjištěná z uvedených výsledků dosahuje 72% .

Parametry vznikající kalové vody budou závislé na zvoleném zatížení reaktoru a kombinaci zpracovávaných odpadů. V případě rozkladu samotných řepných řízků a testovaného zatížení $2,5 \text{ kg CHSK} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ lze očekávat koncentrace amoniakálního dusíku blízké hodnotě $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ a koncentrace rozpuštěných organických látek kolem hodnoty $2,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

Na základě získaných výsledků lze pro anaerobní zpracování cukrovarnické řepy doporučit jako vhodný substrát. Jako optimální zatížení reaktoru se jeví hodnota $2,0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, kdy ještě nedochází k výraznějšímu hromadění rozpuštěné CHSK v reaktoru.

Příspěvek byl vypracován za finanční podpory výzkumného záměru MSM 6046137308.

Souhrn

Řepné řízky, meziprodukt při výrobě cukru, jsou tradičně využívány jako krmivo pro hospodářská zvířata. Jednou z alternativních možností jejich zpracování je anaerobní fermentace. Tato práce si klade za úkol ověřit možnost jednostupňového anaerobního zpracování řepných řízků a zhodnotit využitelnost této metody. Cílem dlouhodobého experimentu bylo nalézt vhodné látkové zatížení reaktoru a určit výtěžnost bioplynu z řepných řízků. Za tím účelem byl při teplotě 35 ± 1 °C provozován anaerobní reaktor o objemu 11 l, do kterého byl denně dávkován testovaný materiál. Zatížení reaktoru organickými látkami bylo v průběhu testu v rozmezí $0,5\text{--}2,5$ kg CHSK $\cdot$ m⁻³·d⁻¹. V průběhu celého testu bylo dosahováno poměrně stabilní a vysoké produkce bioplynu, která dosahovala hodnoty $0,50$ m³·kg⁻¹ CHSK testovaného materiálu. Stejně tak zůstávalo téměř konstantní i složení bioplynu, který průměrně obsahoval 50,7 % methanu.

Klíčová slova: anaerobní rozklad, bioplyn, methan, řepné řízky, zatížení reaktoru.

Literatura

- SPAGNUOLO, M. ET AL.: Synergistic effects of cellulolytic and pectinolytic enzymes in degrading sugar beet pulp. *Bioresource Technol.*, 60, 1997 (3), s. 215–222.
- KOPPAR, A.; PULLAMMANAPPALLIL, P.: Single-stage, batch, leach-bed, thermophilic anaerobic digestion of spent sugar beet pulp. *Bioresource Technol.*, 99, 2008 (8), s. 2831–2839.
- ZÁBRANSKÁ, J. ET AL.: The contribution of thermophilic anaerobic digestion to the stable operation of wastewater sludge treatment. *Wat. Sci. Tech.*, 46, 2002 (4–5), s. 447–453.
- NIELSEN, B.; PETERSEN, G.: Thermophilic anaerobic digestion and pasteurisation. Practical experience from Danish wastewater treatment plants. *Wat. Sci. Tech.*, 42, 2000 (9), s. 65–72.
- ZÁBRANSKÁ, J. ET AL.: Efficiency of autothermal thermophilic aerobic digestion and thermophilic anaerobic digestion of municipal wastewater sludge in removing *Salmonella* spp. and indicator bacteria. *Wat. Sci. Tech.*, 47, 2003 (3), s. 151–156.
- BABIČKA, L.; POUSTKOVÁ I.: Významný přínos výroby bioplynu. *Listy cukrov. řepař.*, 125, 2009 (9/10), s. 277–280.
- COUGHLAN, M. P. ET AL.: Saccharification of agricultural residues by combined cellulolytic and pectinolytic enzyme systems. *Bio-technol. Bioeng. Symp.*, 15, 1985 (15), s. 447–458.
- BROOKS, L. ET AL.: Biogas from sugar beet press pulp as substitute of fossil fuel in sugar beet factories. *Wat. Sci. Tech.*, 50, 2008 (7), s. 1497–1504.
- MATA-ALVAREZ, J. ET AL.: Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technol.*, 74, 2000 (1), s. 3–16.
- ALKAYA, E.; DEMIRER, G. N.: Anaerobic mesophilic co-digestion of sugar-beet processing wastewater and beet-pulp in batch reactors. *Renewable Energy*, 36, 2011 (3), s. 971–975.
- KRYVORUCHKO, V. ET AL.: Anaerobic digestion of by-products of sugar beet and starch potato processing. *Biomass and Bioenergy*, 33, 2009 (4), s. 620–627.
- UMETSU, K. ET AL.: Anaerobic co-digestion of dairy manure and sugar beets. *International Congress Series*, 1293, 2006, s. 307–310.
- DEMIREL, B.; YENIGÜN O.: Two-phase anaerobic digestion processes: A review. *J. of Chem. Technol. and Biotechnol.*, 77, 2002 (7), s. 743–755.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington DC: American Public Health Association, USA, 1998.

Máca J., Zábranská J., Jeníček P.: Anaerobic Digestion of Sugar Beet Pulp

Sugar beet pulp, a by-product of sugar production, is traditionally used as livestock feed. One of the alternative options of its utilization is anaerobic fermentation. This study aims to test the possibility of single-stage anaerobic treatment of sugar beet pulp and to evaluate the application of this method. The main objective of the long-term experiment was to find out an optimal loading rate of the reactor and to determine biogas yields from sugar beet pulp. For this purpose, a daily fed anaerobic digester with a volume of 11 L was operated at 35 ± 1 °C. Organic loading rate of the reactor during the experiment ranged between $0.5\text{--}2.5$ kg CHSK $\cdot$ m⁻³·d⁻¹. A rather stable and high biogas production was achieved during the whole experiment (0.50 m³·kg⁻¹ COD_{SUB}). Also the composition of biogas remained almost constant, its average methane content was 50.7 %.

Key words: Anaerobic digestion, biogas, methane, reactor loading rate, sugar beet pulp.

Kontaktní adresa – Contact address:

Ing. Josef Máca, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6 Dejvice, Česká republika, e-mail: josef.maca@vscht.cz