

Melasové výpalky – perspektivní substrát pro produkci biometanu

MOLASSES STILLAGE – PROMISING SUBSTRATE FOR BIOMETHANE PRODUCTION

Petra Tejchmanová¹, Jan Kudělka¹, Tomáš Koutný¹, Monika Vítězová², Tomáš Vítěz¹

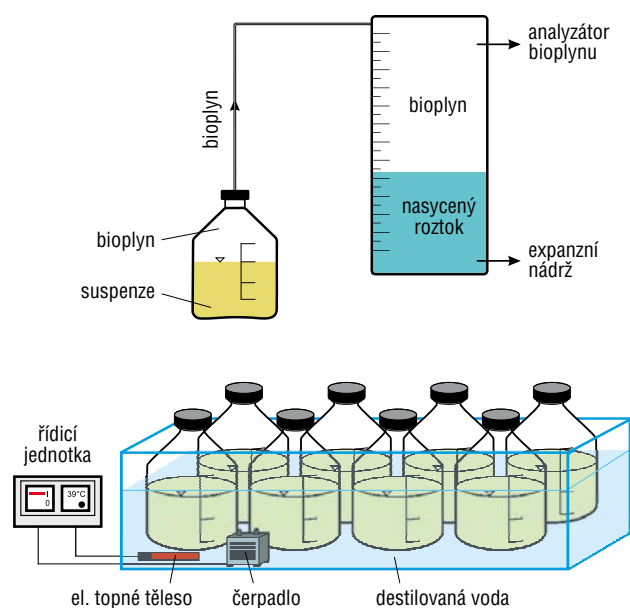
¹Mendelova univerzita v Brně, ²Masarykova univerzita

Lihovarnické výpalky jsou kapalným odpadním produktem z výroby ethanolu. Lihovarnické výpalky jsou složeny z vody, organických látek a anorganických látek, přičemž fyzikální, chemické a biologické vlastnosti výpalků jsou ovlivněny použitou vstupní surovinou a technologií. Pro lihovarnické výpalky je typický vysoký a značně proměnlivý obsah rozpuštěných organických látek. Při výrobě ethanolu vzniká až 20 l lihovarnických výpalků na 1 l vyrobeného ethanolu. Lihovarnické výpalky se vyznačují vysokou chemickou spotřebou kyslíku (až 122 g·l⁻¹, typicky 80–100 g·l⁻¹), vysokou biologickou spotřebou kyslíku (až 70 g·l⁻¹, typicky 40–50 g·l⁻¹) a vysokým obsahem těkavých pevných látek (až 60 g·l⁻¹). Kvůli akumulaci suspendovaných látek a kvůli jejich toxickému vlivu na kvasinky (přítomnost kyseliny mléčné, kyseliny octové a glycerolu) se obvykle v procesu nerecyklují (1). Lihovarnické výpalky jsou z procesu odváděny při vyšších teplotách, typicky kolem 80 °C (2). Jsou charakteristické tmavě hnědou barvou, nízkým pH (3,5–5), což způsobují melanoidy a organické kyseliny v nich přítomné (3). Obsah sušiny se pohybuje typicky v intervalu 4,1–12,4 %, z čehož 66–91 % představují organické látky. Lihovarnické výpalky z cukrové třtiny a řepy vykazují vyšší obsahy síranů ve srovnání s jinými surovinami (4). Vysoký obsah síranů ve výpalcích může být způsoben používáním kyseliny sírové jako regulátoru pH během procesu fermentace nebo může souviset s předchozím používáním kyseliny sírové v procesu čištění cukru (4). Lihovarnické výpalky obsahují i vysoký podíl bílkovin, mohou obsahovat také nebezpečné látky, jako jsou fenoly, polyfenoly a těžké kovy. Z těžkých kovů můžeme ve výpalcích najít měď (2,2–37,8 mg·kg⁻¹), olovo (0,5–8,8 mg·kg⁻¹), zinek (2,7–47,7 mg·kg⁻¹) a další detekované kovy, jako je arsen, kadmium a rtuť. Těžké kovy jsou ve výpalcích přítomny obvykle v zanedbatelných koncentracích pod detekčními limity (5).

Existuje mnoho způsobů zpracování lihovarnických výpalků. Mezi v literatuře zmiňované způsoby nakládání s lihovarnickými výpalky patří energetické využití, pyrolýza, produkce biouhlu, hospodářských krmiv, zemědělských hnojiv, enzymů, octanu hořečnatého vápenatého, biopolymerů (alternan a pullan) a dalších látek, např. chitosanu, astaxanthinu. Velmi perspektivní metodou pro zpracování lihovarnických výpalků může být jejich kofermentace v anaerobních reaktorech čistíren odpadních vod a zemědělských bioplynových stanic s produkcí bioplynu, který může být následně energeticky využit. Lihovarnické výpalky jsou jako vhodný substrát pro anaerobní fermentaci ve vědeckých studiích diskutovány už od osmdesátých let 20. století. Anaerobní zpracování lihovarských výpalků má

potenciál zlepšit energetickou účinnost výrobního procesu, uvádí se, že 5–15 % světové spotřeby energie v lihovarském průmyslu by mohlo být zásobováno energetickým potenciálem výpalků bez ohledu na použitou výchozí surovinu (4, 6). Navíc tento způsob zpracování lihovarnických výpalků zapadá do koncepce oběhového hospodářství, kdy je kladen větší důraz na udržitelnost a klima, což vyvíjí tlak na moderní způsoby zpracování této suroviny (7). I přes skutečnost, že lihovarnické výpalky jsou z pohledu složení komplikovanou surovinou pro anaerobní zpracování, publikované práce uvádějí produkci bioplynu 20,7–22,5 m³ z 1 m³ lihovarnických výpalků. Koncentrace methanu v bioplynu osciluje v rozpětí 50–70 %_{obj}. Mezi faktory, které je potřeba brát v úvahu při použití lihovarnických výpalků jako substrátu pro výrobu bioplynu, patří: nízký poměr C/N (<15), vysoké hladiny síranů, nízká pufrací kapacita a nízký obsah stopových prvků. Jednou z možností, jak se s těmito faktory vyrovnat, je právě kofermentace lihovarnických výpalků. Článek se zabývá možnostmi kofermentace melasových výpalků na čistírenských a zemědělských bioplynových stanicích a vlivem zatížení organickými látkami na produkci a kvalitu bioplynu.

Obr. 1. Schéma zapojení laboratorních vsázkových fermentorů



Tab. I. Charakteristika inokula a melasových výpalků

Parametr	Hodnota
Inokulum 1	
místo odběru	ČOV Modřice; anaerobní stabilizace kalu; mezofilní teplotní podmínky (38 °C); směs primárního a přebytečného kalu po 21 dnech fermentace (50/50, w/w %)
sušina (%)	3,42 ±0,04
ztráta žíháním (%)	56,69 ±0,08
Inokulum 2	
místo odběru	BPS Čejč; anaerobní stabilizace kalu; mezofilní teplotní podmínky (38 °C)
sušina (%)	3,98 ±0,08
ztráta žíháním (%)	73,79 ±0,10
Testovaný substrát	
popis	melasové výpalky
sušina (%)	47,64 ±0,05
ztráta žíháním (%)	72,51 ±0,11
pH (-)	6,01 ±0,07
konduktivita ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	32 470,3 ±63,42
oxidačně redukční potenciál (mV)	20,53 ±2,98
spalné teplo ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	16,12±0,25
Test produkce biometanu	
objem fermentoru (dm^3)	celkový objem 5 dm^3 ; pracovní objem 3 dm^3
teplota (°C); způsob ohřevu	40 ±0,2 °C; vodní lázeň
míchání	manuálně; denně
doba zdržení (d)	21
navážka výpalků (g)	14; 40; 80
zatížení org. látkami ($\text{g}_{\text{org.látek}}\cdot\text{l}_{\text{inokula}}^{-1}$)	2, 5, 10
způsob měření produkce bioplynu	metoda expanze kapaliny, podle normy VDI 4630
způsob měření složení bioplynu	analýzátor plynů Dräger X-am 5600; infračervené sensory pro CH_4 a CO_2 , jako kalibrační plyn použita směs plynů (60 % CH_4 / 40 % CO_2)
počet opakování	2 pro každé zatížení organickými látkami

Materiál a metody

Analytické metody

Obsah sušiny byl stanoven sušením v laboratorní elektrické sušárně KBS G 100 při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Ztráta žíháním byla stanovena v muflové peci LMH 07/12 (LAC, Židlochovice, Česko) při teplotě 550 °C do konstantní hmotnosti podle norem ČSN EN 15934 a ČSN EN 15169. Hodnota pH, oxidačně redukčního potenciálu a konduktivity byla změřena ručním pH metrem Greisinger GHM 5530 elektrodami GE 100, GR 105 a LF 400 (GHM Messtechnik GmbH, Remscheid, Německo). Vzorek pro stanovení spalného tepla byl navážen na laboratorních vahách Pioneer PA4102C (Ohaus Corporation, Parsippany, NJ, USA). Hodnota spalného tepla byla stanovena kalorimetricky pomocí kalorimetru Parr 6400 (Parr Instrument Company, Moline, IL, USA). Dále bylo provedeno screeningové měření prvkového

složení melasových výpalků rentgenovým spektrometrem Niton XL3t (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), data nepublikována.

Fermentační testy

Fermentační testy byly provedeny v Republikové referenční laboratoři bioplynových transformací podle modifikované normy VDI 4630:2016. K experimentu byly využity dva systémy s celkovým počtem 16 vsázkových fermentorů. Zjednodušené schéma laboratorního systému pro provádění fermentačních testů je znázorněno na obr. 1.

Do každé vodní lázně byla umístěna sada osmi 5l skleněných fermentorů. Ve vodní lázni byla udržovaná teplota 40 °C ± 0,2 °C pomocí elektrického ohřevu, který byl řízen termostatem. První den experimentu bylo do všech fermentorů nadávkováno 3 kg inokula. Dva fermentory v každém systému byly použity jako slepý vzorek, kde byla měřena endogenní produkce bioplynu inokula. Do zbylých šesti fermentorů byl nadávkován vzorek melasových výpalků (navážky uvedeny v tab. I.). Doba zdržení substrátu ve fermentoru byla 21 dnů. Po celou dobu experimentu byly ve fermentorech udržovány anaerobní podmínky. Každý fermentor byl hadicí spojen se skleněným odměrným válcem opatřeným stupnicí. Produkovaný bioplyn vytlačoval soli nasycený roztok ze skleněného válce do expanzní nádoby. Každý den byla odečítána na stupnici odměrného válce produkce bioplynu.

Bioplyn, který byl akumulován ve skleněném válci, bylo možno analyzovat díky odběrnému místu s rychlospojkou, kterým byl vybaven každý skleněný válec. Pro analýzu složení vyrobeného bioplynu byl použit přístroj Dräger X-am 5600 (Dräger, Lübeck, Německo). Výsledná produkce bioplynu byla přepočtena na normální podmínky ($p = 101\,325\text{ Pa}$; $T = 273,15\text{ K}$) a vyjádřena v m^3 na kilogram přidané organické sušiny testované suroviny.

Použitý materiál

Jako materiál pro fermentační test byly použity zahuštěné melasové lihovarské výpalky z lihovarského závodu Tereos TTD, a. s., – lihovar Kojetín. Jako inokulum pro anaerobní fermentaci byl použit čistírenský kal z anaerobní stabilizace z čistírny odpadních vod Modřice a ze zemědělské bioplynové stanice Čejč (tab. I.).

Výsledek

Průběh produkce biometanu při kofermentaci melasových výpalků s inokulem z čistírenské a zemědělské bioplynové stanice byl ověřován pro tři různé navážky melasových výpalků. Zvyšování navážky, tedy zatížení organickými látkami, se neprojevovalo na inhibiči procesu. Ta je přisuzována zejména přítomnosti melanoidů a vysoké koncentraci proteinů v melasových výpalcích a jejich vlivu na metanogenní archea (8). Z průběhu produkce biometanu lze vypočítat rozdíl v kinetice, mezi inokulem z čistírenské a zemědělské bioplynové stanice. Stacionární fáze bylo dosaženo u inokula z čistírenské bioplynové stanice po 4 dnech fermentace. U inokula ze zemědělské bioplynové stanice bylo stacionární fáze dosaženo po 7 dnech fermentace. S rostoucím zatížením organickými látkami (OLR) rostla v obou případech produkce bioplynu a také koncentrace methanu v bioplynu. Z dosažených výsledků je patrné, že nižších hodnot produkce biometanu bylo dosaženo při fermentačním testu s inokulem ze zemědělské bioplynové stanice. Produkce biometanu po 21 dnech fermentace byla $0,283 - 0,326 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{org. sušiny}}$. Produkce biometanu při testu s inokulem z čistírenské bioplynové stanice byla signifikantně vyšší a po 21 dnech se pohybovala v intervalu $0,342 - 0,367 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{org. sušiny}}$ (obr. 2.).

Námi naměřené výsledky při kofermentaci melasových výpalků jsou v souladu s autory ZIEMŃSKI A KOWALSKA-WENDEL (9) $0,277 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{org. sušiny}}$; MORAES ET AL. (10) $0,267 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{org. sušiny}}$; WANGEM ET AL. (11) $0,311 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{org. sušiny}}$; DUBROVSKIS A PLUME (12) $0,360 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{org. sušiny}}$ a ZUBROWSKA-SUDOL ET AL. (13) $0,312 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{org. sušiny}}$. Složení bioplynu může být jasným signálem biologických problémů při kofermentaci různých materiálů v bioplynové stanici. V průběhu fermentačních testů nebyla zaznamenána akumulace vodíku, což by mohlo nasvědčovat inhibiči vodíků metabolizujících mikroorganismů. Nedochovalo ani k akumulaci sirovodíku, který bývá velmi často průvodním projevem při fermentaci na proteiny bohatých látek. Byl zaznamenán rozdíl v koncentraci methanu v bioplynu mezi jednotlivými testy (obr. 3.).

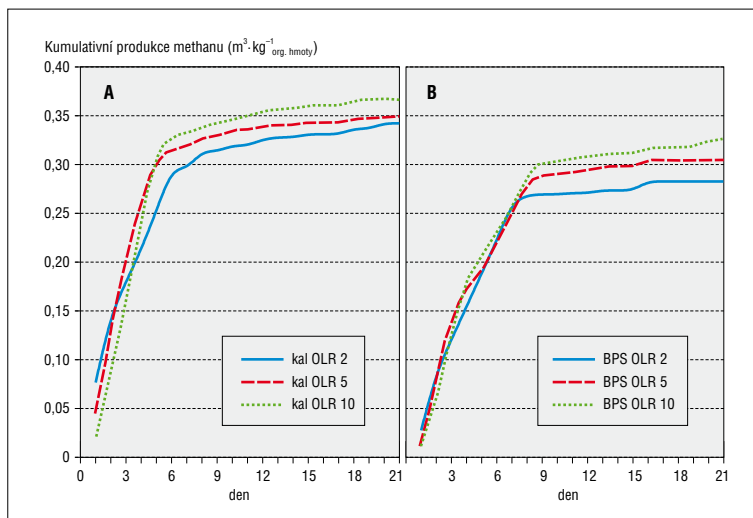
U testu s inokulem ze zemědělské bioplynové stanice (inokulum 1) se koncentrace methanu v bioplynu pohybovala v rozpětí $62 - 65 \%_{\text{obj.}}$.

Test s inokulem z čistírenské bioplynové stanice (inokulum 2) vykazoval vyšší koncentraci methanu v bioplynu $71 - 71,5 \%_{\text{obj.}}$.

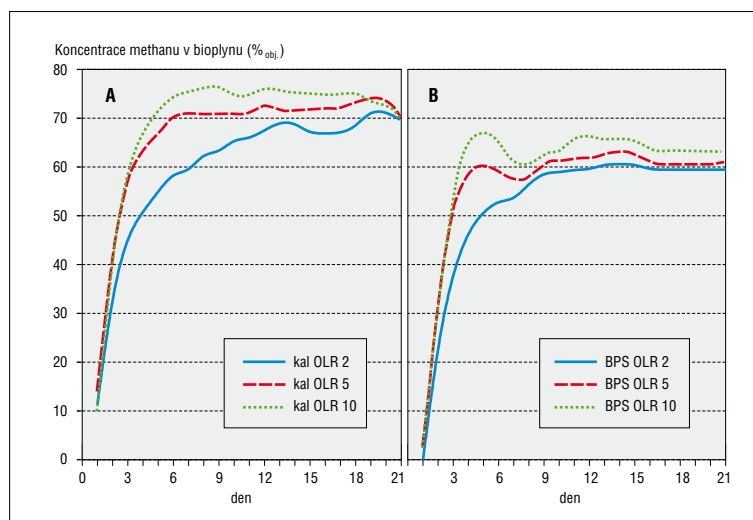
Závěr

Provedená měření potvrzují, že použití melasových výpalků pro kofermentaci v bioplynových stanicích je atraktivním způsobem využití energie vázané v této surovině. Využití výpalků se jeví jako vhodné zejména při kofermentaci s čistírenským kalem, který dosahuje ve srovnání se surovinami zpracovávanými v zemědělských bioplynových stanicích nižší produkce bioplynu. Vyšší produkci biometanu při použití inokula z čistírenské bioplynové stanice lze vysvětlit přítomností specifických metanogenů, jejichž přítomnost je popisována při

Obr. 2. Produkce biometanu v průběhu fermentačních testů: A – inokulum z čistírenské bioplynové stanice; B – inokulum ze zemědělské bioplynové stanice



Obr. 3. Koncentrace methanu v bioplynu: A – inokulum z čistírenské bioplynové stanice; B – inokulum ze zemědělské bioplynové stanice



anaerobním čištění odpadních vod z lihovarnického průmyslu (*Methanobrix* sp.). Jejich přítomnost v zemědělské bioplynové stanici není obvyklá. Nicméně je třeba zhodnotit také následnou odvodnitelnost kalu a kvalitu kalové vody.

Souhrn

Byly provedeny testy produkce biometanu při kofermentaci melasových výpalků s inokulem z čistírenské a zemědělské bioplynové stanice. Byly testovány tři zatížení organickými látkami 2, 5, 10 $\text{g}_{\text{org. látek}} \cdot \text{l}_{\text{inokula}}^{-1}$. Nebyl pozorován negativní vliv přídavku melasových výpalků na produkci a ani na kvalitu produkovaného bioplynu. Vyšší produkce bioplynu bylo dosaženo u inokula z čistírenské odpadních vod. Obecně lze konstatovat, že melasové výpalky je možno použít jako vhodný substrát při kofermentaci na čistírenské i zemědělské bioplynové stanici.

Klíčová slova: lihovarnické výpalky, biometan, bioplynová stanice.

Literatura

1. NASR, N. ET AL.: Comparative assessment of single-stage and two-stage anaerobic digestion for the treatment of thin stillage. *Bioresource Technology*, 2012 (111), s. 122–126.
2. YEOH, B. G.: *Two-phase anaerobic treatment of cane-molasses alcohol stillage*. Water Science and Technology, 1997, [online] <http://wst.iwaponline.com/content/36/6-7/441>, cit. 1. 2. 2021.
3. CHOWDHARY, P.; RAJ, A.; BHARAGAVA, R. N.: Environmental pollution and health hazards from distillery wastewater and treatment approaches to combat the environmental threats: A review. *Chemosphere*, 2018 (194), s. 229–46.
4. FUSS, L. T.; GARCIA, M. L.: Bioenergy from stillage anaerobic digestion to enhance the energy balance ratio of ethanol production. *J. of Environ. Management*, 2015 (161), s. 102–114.
5. BERNAL A. P. ET AL.: Vinasse biogas for energy generation in Brazil: An assessment of economic feasibility, energy potential and avoided CO₂ emissions. *Journal of Cleaner Production*, 2017 (151), s. 260–271.
6. MOESTEDT, J.; NORDELL, E.; SCHNÜRER, A.: Comparison of operating strategies for increased biogas production from thin stillage. *Journal of Biotechnology*, 2014 (174), s. 22–30.
7. GEBREYEYESSUS, G. D.; MEKONNEN, A.; ALEMAYEHU, E.: A review on progresses and performances in distillery stillage management. *Journal of Cleaner Production*, 2019 (232), s. 295–307.
8. VÍTEZOVÁ, M. ET AL.: Methanogenic Microorganisms in Industrial Wastewater Anaerobic Treatment. *Processes*, 8, 2020 (12), s. 1546; <https://doi.org/10.3390/pr8121546>.
9. ZIEMIŃSKI, K.; KOWALSKA-WENTEL, M.: Effect of Different Sugar Beet Pulp Pretreatments on Biogas Production Efficiency. *Appl. Biochem Biotechnol.*, 181, 2017, s. 1211–1227.
10. MORAES, B. S. ET AL.: Biogas production within the bioethanol production chain: Use of co-substrates for anaerobic digestion of sugar beet vinasse. *Bioresource Technol.*, 190, 2015, s. 227–234.
11. WANG, W ET AL.: Biohydrogen and methane production by co-digestion of cassava stillage and excess sludge under thermophilic condition. *Bioresource Technol.*, 102, 2011 (4), 3833–3839
12. DUBROVSKIS, V.; PLUME, I.: Methane Production from Stillage. In *21st Int. Sci. Conf. Eng. for Rural Develop.*, 25.–27. 5. 2022, s. 6.
13. ZUBROWSKA-SUDOL, M. ET AL.: *Distillery residue-waste with high biochemical methane potential*. Heraklion, 2019, [online] <https://bioprocesscontrol.com/scientificreferences/distillery-residue-waste-with-high-biochemical-methane-potential/>, cit. 17. 2. 2021.

Tejchmanová P., Kudělka J., Koutný T., Vítězová M., Vítěz T.: Molasses Stillage – Promising Substrate for Biomethane Production

Biomethane production assay during cofermentation of stillage with inoculum from a wastewater treatment plant and agricultural biogas plant were performed. Three organic loading rates 2, 5, 10 g_{org. matter}·l_{inoculum}⁻¹ were tested. Higher biogas production was proved for the inoculum from the wastewater treatment plant. It can be concluded that it is possible to use molasses stillage as a suitable substrate for cofermentation at wastewater treatment plants and agricultural biogas plants.

Key words: stillage, biomethane, biogas plant.

Kontaktní adresa – Contact adress:

doc. Ing. Tomáš Vítěz, Ph. D., Mendelova univerzita v Brně, Agronomická fakulta, Ústav zemědělské, potravinářské a environmentální techniky, Zemědělská 1665/1, 613 00 Brno, Česká republika, e-mail: tomas.vitez@mendelu.cz