

VÝPALKY Z VÝROBY BIOETANOLU AKO VÝZNAMNÝ ZDROJ ENERGIE

Miroslav Hutňan, Igor Bodík, Jana Barbušová,
Nikolas Gróf

Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta
chemickej a potravinárskej technológie, STU,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

PodĎakovanie

Táto práca vznikla v rámci riešenia projektu VEGA 1/0772/16
s podporou Vedeckej grantovej agentúry Slovenskej republiky.

Postupné nahradzovanie fosílnych zdrojov je zakotvené v medzinárodných aj národných právnych normách a politických programoch väčšiny vyspelých krajín. Smernica Európskeho parlamentu 2009/28/EC o podpore využívania energie z obnoviteľných zdrojov určila 20 % celkový podiel energií z obnoviteľných zdrojov a 10 % podiel pre obnoviteľné zdroje v doprave do roku 2020 (pre SR národný cieľ 14 %.)

U nás jeden z najvyšších technických potenciálov obnoviteľných zdrojov energie predstavuje biomasa (energia priamym spaľovaním, fyzikálno-chemickou a biochemickou transformáciou – bioetanol, bionafta či bioplyn).

Zvyšovanie podielu biopalív v doprave → zvýšená produkcia bionafty a bioetanolu aj u nás.

Najväčšie podniky produkujúce biopalivá u nás majú kapacity výroby okolo 100000 ton bionafty a 145000 m³ bioetanolu. Okrem tejto najväčšej kapacity sú v prevádzke aj menšie liehovary, produkujúce najmä konzumný lieh.

Podľa Spoločnosti pre európsky obnoviteľný etanol (ePURE European renewable ethanol) bola v r.2016 inštalovaná produkčná kapacita bioetanolu na Slovensku 162000 m³/r, pričom v krajinách združených v ePURE bola priemerná produkcia bioetanolu na úrovni 82,54 % produkčnej kapacity.

V Európe bolo v r. 2016 32 % bioetanolu produkovaných zo pšenice, 31 % z kukurice, 24 % z materiálov obsahujúcich nižšie cukry (ako cukrová repa a ovocie), 8 % z iných obilnín a rastlín bohatých na škrob a 5 % z lignocelulóзовých a iných materiálov. Z celkovo vyprodukovaného množstva liehu v Európe v r. 2016 – 5,2 mld. litrov, bolo až 78 % použitých ako biopalivo, 11 % sa použilo v priemyselných aplikáciách a 11 % na výrobu nápojov a potravín.

Vedľajším produktom pri výrobe bioetanolu sú výpalky. Bioetanol je produkováný z rôznych agropotravinárskych surovín (s jednoduchšími cukrami, škrobom, lignocelulózou, čomu zodpovedá aj kvalita a charakter výpalkov.

Vznikajúce výpalky predstavujú značný potenciál znečistenia pre životné prostredie. Na liter produkovaneého etanolu môže podľa použitej suroviny vzniknúť až 20 litrov výpalkov, pričom potenciál znečistenia môže predstavovať až 100 g/l CHSK.

Vybrané priemerné parametre výpalkov z rôznych surovín

Surovina	Melasa (cukrová repa)	Melasa (cukrová trstina)	Kukurica	Celulóзовé materiály
Výt'azok výpalkov (l/l etanolu)	11,6	14	16,6	11,1
BSK ₅ g/l	44,9	39,0	37,0	27,6
CHSK g/l	91,1	84,9	56,0	61,3
CHSK/BSK ₅	1,95	2,49	1,51	2,49
N _{celk} mg/l	3 569	1 229	650	2 787
P _{celk} mg/l	163	187	300	28
K mg/l	10 030	5 124	-	39
Celková S (ako SO ₄ ²⁻)	3 716	3 478	300	651
pH	5,35	4,46	3,3-4,0	5,35

Spracovanie / využitie výpalkov – priame skrmovanie, zahustenie a skládkovania, primiešavanie do materiálov na výstavbu ciest, hnojenie, výroba rôznych chemikálií, anaeróbne spracovanie a výroba bioplynu.

Jednou z možností efektívneho spracovania výpalkov je ich anaeróbne spracovanie s produkciou bioplynu. Pri tomto spôsobe ich spracovania je možné využiť ich vyššiu teplotu a zaujímavý obsah organických látok. Pri výrobe liehu je pritom značná spotreba energie, kde je možné časť fosílnych palív nahradiť obnoviteľným zdrojom energie.

V tejto práci sú diskutované možnosti spracovania výpalkov z produkcie bioetanolu v samostatnom anaeróbnom reaktore v rámci liehovaru resp. ich spracovania ako externého substrátu vo voľných kapacitách anaeróbnej stabilizácie kalu na komunálnych čistiarniach odpadových vôd.

1. Produkcia bioplynu z výpalkov v liehovare

Spotrebovaná a vyprodukovaná energia pri výrobe bioetanolu

kJ/liter	Etanol z kukurice	Etanol z kukurice	Etanol z kukurice	Etanol vyrobený z celulóz. surovín
	(priemer)	(najlepšie výroby)	(najmodern. technológie)	
Hnojenie	3 613,4	2 099,4	1 077,0	987,9
Pesticídy	295,1	17 8988,1	113 015,8	12 1645,1
Palivo	737,9	435,6	367,7	2 260,3
Zavlažovanie	1 961,4	1 843,9	1 683,0	-
Ostatné (suroviny)	945,0	904,1	869,1	712,1
Celkovo (suroviny)	7 553,1	5 462,1	4 110,0	4 081,7
Para	10 224,9	7 850,1	7 289,0	13 660,7
Elektrická energia	4 020,7	2 032,1	1 433,0	2 484,4
Preprava	370,2	306,2	22 2691,3	370,2
Ostatné (proces)	403,6	356,9	292,3	584,6
Celkovo (proces)	15 019,4	10 545,3	9 237,0	17 099,9
Celková spotrebovaná energia	22 572,5	16 007,1	13 347,0	21 181,6
Energia v etanole	23 410,4	23 410,4	23 410,4	23 410,4
Energia z vedľ. prod.	7 677,0	10 093,8	10 093,8	32 123,2
Celková vyprodukovaná energia	31 087,4	33 504,2	33 504,2	55 533,6
Energet. výťažok (%)	138%	209%	251%	262%

Príspevok výroby bioplynu z výpalkov k celkovej bilancii liehovaru ilustrovaný na príklade liehovaru s produkciou 35000 l bioetanolu za deň.

Denná produkcia výpalkov v konkrétnom liehovare - 340 m³

Špecifická produkcia výpalkov - 9,7 litra na liter bioetanolu

Navrhované objemové zaťaženie - 4 kg/(m³.d) straty žíhaním (SŽ)

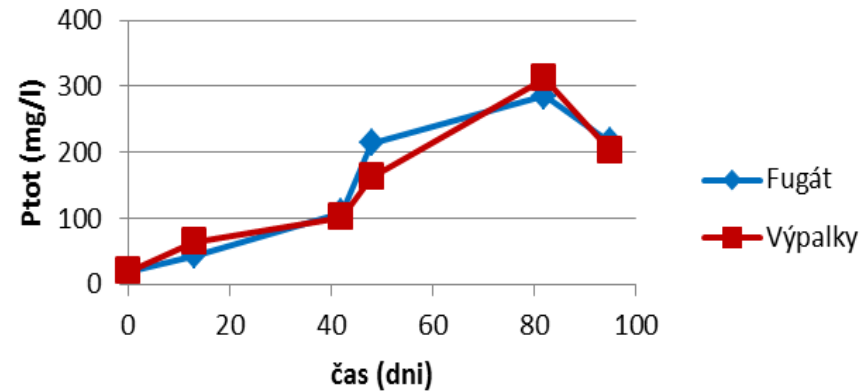
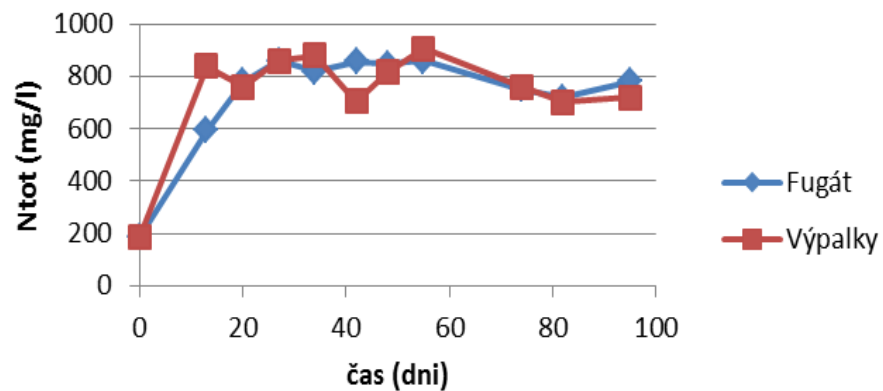
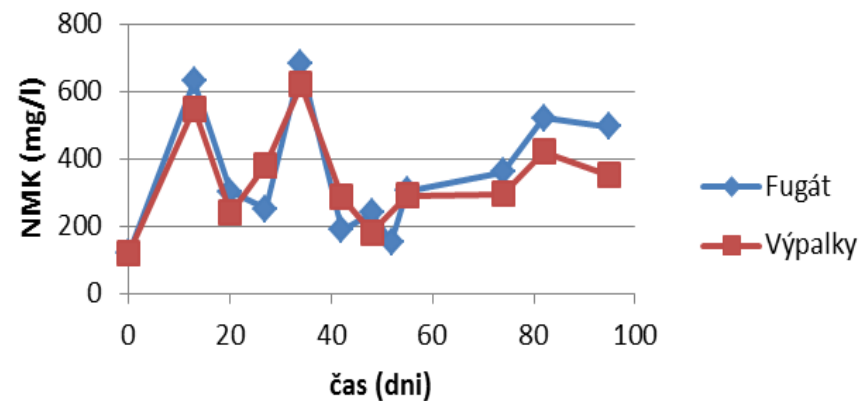
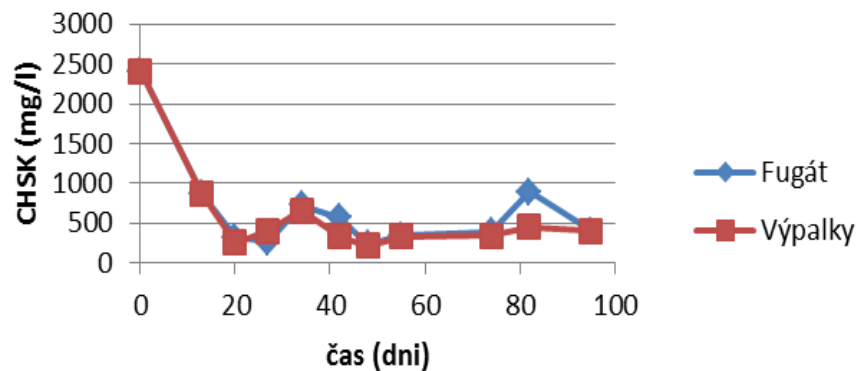
Potrebný objem miešaného anaeróbného reaktora - 3330 m³

Charakteristika kukuričných výpalkov:

Parameter	CS %	SŽ %	pH	CHSK mg/l	NL mg/l	RL mg/l	N _{celk} mg/l	P _{celk} mg/l	CHSK:N	CHSK:P
Hodnota	4,2	91,5	3,6	87 280	20 900	16 200	1 289	146,5	67,7	595,8

Špecifická produkcia bioplynu - 0,420 m³/kg CHSK (metán 60 %)

Maximálne dosiahnuté zaťaženie laboratórneho reaktorov bolo 1,7 kg/(m³.d) pre spracovanie výpalkov a 1,56 kg/(m³.d) pre fugát.



Priebeh sledovaných parametrov pri anaeróbnom spracovaní výpalkov a ich fugátu

Denná produkcia bioplynu 12464 m³

Energetický obsah 267730 MJ

Pri dennej produkcii 35000 l bioetanolu to predstavuje 10500 kJ na liter vyrobeného etanolu.

Toto množstvo vyprodukovanej energie bude znížené o účinnosť pri spaľovaní bioplynu na výrobu vysokotlakovej pary a pri teplovýmennom procese.

Pre najlepšie výroby by však mohlo byť množstvo vyprodukovaného bioplynu postačujúce na ohrev destilačnej kolóny.

Aj keď energia z bioplynu môže výrazne prispieť k energetickej bilancii liehovaru, pri rozhodovaní sa o realizácii anaeróbnej technológie je potrebné zvažovať nasledovné:

- je nakladanie s výpalkami po destilácii také, že ich nie je potrebné na vstupe do anaeróbie ohrievať? Ak by ich bolo treba ohrievať, ohrev 340 m³ výpalkov z 5 °C na 37 °C spotrebuje 54650 MJ, čo je viac ako 20 % energie obsiahnutej v bioplyne.
- aké bude nakladanie s fermentačným zvyškom?

Kvalita kalovej vody zo samostatného anaeróbného spracovania kukuričných výpalkov a z anaeróbnej stabilizácie kalu ČOV s kapacitou 120000 EO

Kalová voda	CHSK mg/l	NMK mg/l	N _{celk} mg/l	P _{celk} mg/l
zo spracovania kukuričných výpalkov	500	400	800	200
z anaeróbnej stabilizácie kalu	1 665	87	120,3	19,1

Spracovanie fermentačného zvyšku je možné nasledovnými spôsobmi:

- **mechanické odvodnenie kalu na sušinu cca 25 % (cca 27 t/d). Kal – kompostovanie, kalová voda (cca 313 m³/d) kanalizovaná, čistená na komunálnej ČOV. Riešenie investične menej náročné, nižšie prevádzkové náklady. Vzhľadom na vysoké koncentrácie dusíka a fosforu oproti CHSK sa dá očakávať, že bude potrebná participácia na prevádzkových nákladoch komunálnej ČOV.**
- **mechanické odvodnenie kalu. Kalová voda spracovávaná v aeróbnej ČOV vybudovanej v liehovare a vyčistená voda by splňala limity pre priame vypúšťanie do recipientu. Podstatne vyššie prevádzkové náklady na odstránenie organického znečistenia, na odstraňovanie dusíka a fosforu (nepriaznivý pomer organického uhlíka k dusíku). To predpokladá použitie externého zdroja organického uhlíka (pomerne veľké množstvo), alebo zrážanie dusíka a fosforu napr. vo forme struvitu.**

Anaeróbne spracovanie výpalkov je investične a prevádzkovo náročné, avšak tento materiál v každom prípade vyžaduje nejaký ekonomicky a ekologický vhodný spôsob zneškodnenia. Anaeróbne spracovanie ponúka navyše jeho zhodnotenie a zlepšenie energetickej bilancie liehovaru.

Náš najväčší producent bioetanolu v súčasnosti výpalky odparuje a suší na krmivo pre hospodárske zvieratá. Brídový kondenzát z odparovania spracováva v anaeróbnom reaktore s aeróbnym dočistením.

2. Spracovanie výpalkov vo voľných kapacitách anaeróbných stabilizačných nádrží ČOV

Na Slovensku je 52 veľkých komunálnych ČOV s anaeróbnou stabilizáciou.

Z nich má 23 inštalovanú kogeneračnú jednotku.

Mnohé z týchto ČOV majú projektovanú kapacitu anaeróbnej stabilizácie značne vyššiu oproti skutočnému zaťaženiu. Odhaduje sa, že voľná kapacita stabilizačných nádrží ČOV je cca 60 %. Je zrejmé, že zvyšovanie produkcie bioplynu z kalu vznikajúceho na ČOV je obmedzené (iba rôzne formy rozkladu kalu), preto prichádzajú do úvahy externé zdroje organických látok.

Používané externé zdroje organických látok:

- poľnohospodárske (pozberové zvyšky, účelovo pestované plodiny a i.)
- potravinárske medziprodukty a odpady (zvyšné a nevyhovujúce suroviny, vedľajšie produkty, nekvalitné potraviny a i.)
- priemyselné medziprodukty a odpady (chemický priemysel, spracovanie organických látok a i.)
- reštauračné zvyšky jedál, potraviny po záruke
- zelený mestský odpad, odpad z trhovísk a pod.
- separovaný organický odpad od obyvateľstva
- odpady zo živočíšnej výroby, bitúnkov, uhynuté zvieratá a pod.
- ďalšie zdroje.

Použitie takýchto externých substrátov často komplikuje technologický proces stabilizácie kalov (hygienizačný reaktor, mechanické predspracovanie...) a výsledný efekt nemusí byť vždy jednoznačne pozitívny.

Významné zvýšenie produkcie bioplynu môže byť sprevádzané zhoršením kvality kalovej vody, ktoré zvýši nároky na technológiu čistenia odpadových vôd (napr. vyššie náklady na odstraňovanie dusíka a fosforu) či zvýšením produkcie stabilizovaného kalu, ktorý je potrebné zneškodňovať.

V tejto časti sme posudzovali vplyv spracovania kukuričných výpalkov vo voľných kapacitách anaeróbnej stabilizácie na ČOV. Ako s modelovým prípadom sme uvažovali s ČOV s počtom EO (ekvivalentných obyvateľov) 120000 a kapacitou anaeróbného stupňa využitou na 60 %

Stabilizácia kalu

Pri samostatnom spracovaní 6840 kg čistiarenských kalov v stabilizácii s objemom cca 4800 m³ sa vyprodukuje 1915 m³/d bioplynu a 4700 kg anaeróbne stabilizovaného kalu. Zodpovedajúci elektrický výkon KGJ bude 235 kW.

Externý substrát

Pre doplnenie kapacity stabilizačného stupňa na 1,5 kg/(m³.d) SŽ bude dávkovaných 42 m³ výpalkov. Produkcia bioplynu sa spracovaním externého substrátu zvýši o 844 m³ a produkcia stabilizovaného kalu vzrastie o cca 200 kg.

Anaeróbnym spracovaním daného množstva výpalkov získame o 44 % viac bioplynu. Elektrický výkon KGJ môže byť podstatne vyšší, pričom jej tepelný výkon už postačuje na ohrev vstupov do anaeróbnej stabilizácie. Bez použitia externého substrátu by bola potrebná na ohrev anaeróbného reaktora dotácia zemným plynom.

Pre prevádzku ČOV je dôležité posúdenie vplyvu dávkovania externého substrátu na kvalitu kalovej vody.

Kalová voda	CHSK mg/l	NMK mg/l	N _{celk} mg/l	P _{celk} mg/l
zo spracovania kukuričných výpalkov	500	400	800	200
z anaeróbnej stabilizácie kalu	1 665	87	120,3	19,1

Ak porovnáme kvalitu kalovej vody zo stabilizácie kalu s hodnotami, uvedenými pre kalovú vodu z anaeróbného spracovania kukuričných výpalkov vidíme, že kukuričné výpalky majú nižšie hodnoty CHSK a koncentrácie NMK, avšak podstatne vyššie koncentrácie celkového dusíka a celkového fosforu. Z bilancie množstva spracovaného surového kalu a kukuričných výpalkov vyplýva, že koncentrácia celkového dusíka v kalovej vode sa pri spracovaní výpalkov zvýši takmer o 100 % a koncentrácia celkového dusíka vzrastie 2,5 násobne. S týmto faktom je potrebné počítať a upraviť podľa toho prevádzku ČOV.

3. Výpalky z výroby biopalív druhej generácie

V súčasnosti sa v SR vyrába bioetanol aj ďalšie biopalivá výlučne zo surovín, ktoré sú tradične používané ako potraviny resp. krmivá. Je zrejmé, že táto situácia nie je trvalo udržateľná z etického (potraviny by mali sýtiť ľudí a zvieratá), ekonomického (deformuje sa cena potravín) aj agronomického (problémy pri pestovaní monokultúr) hľadiska.

Preto sa čím ďalej tým viac presadzuje výroba a aplikácia biopalív druhej generácie (zo surovín mimo potravinového reťazca) - rôzne druhy odpadov a lignocelulóзовých materiálov.

Na Slovensku sú v pomerne vysokom štádiu rozpracovanosti dve investície na veľkokapacitnú výrobu bioetanolu z lignocelulózových materiálov, najmä z rôznych druhov slamy. U týchto materiálov je problematickejší stupeň hydrolýzy lignocelulózy na skvasiteľné cukry, preto je potrebná ich fyzikálna, chemická resp. biologická predúprava.

Výpalky z lignocelulózových materiálov majú iný charakter, avšak ich anaeróbne spracovanie je možné. Špecifiká použitej suroviny a jej predspracovania pri výrobe bioetanolu budú predurčovať spôsob anaeróbného spracovania vzniknutých výpalkov a najmä zneškodňovania fermentačného zvyšku. Hlavným problémom v tomto prípade nebude obsah dusíka a fosforu ale skôr vysoký obsah solí, či možný obsah kremíka, ktorý znamená prítomnosť siloxánov v bioplyne.

Záver

Výpalky z výroby bioetanolu sú materiálom, ktorý svojim zložením predstavuje značnú environmentálnu záťaž a nakladanie s ním vyžaduje zvýšenú pozornosť.

Anaeróbne spracovanie - spôsob zneškodnenia, ktorý je šetrný pre životné prostredie, poskytuje aj efektívny spôsob jeho zhodnotenia.

Pri výrobe bioplynu z výpalkov priamo v liehovare je možné nahradiť podstatnú časť jeho energetickej potreby, pričom môžu byť fosílna palivá nahradené obnoviteľným zdrojom energie.

Pri spracovaní výpalkov vo voľných kapacitách anaeróbných stabilizačných reaktorov na čistiarnach odpadových vôd je rovnako možné význame zlepšiť energetickú bilanciu bioplynového hospodárstva.

Využitie výpalkov vyžaduje vyhodnotenie vplyvu ich spracovania na celkovú prevádzku ČOV, hlavne ovplyvnenie čistiaceho procesu recirkuláciou zvýšených koncentrácií dusíka a fosforu do čistiarenskej linky.

V blízkej budúcnosti je možné u nás očakávať výraznú zmenu v kvalite výpalkov vplyvom zmeny surovinovej základne, kedy budú kukurica a obilie nahradené lignocelulóзовými materiálmi, najmä slamou.