

Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně

**Institut celoživotního vzdělávání ve spolupráci s
Ústavem zemědělské, potravinářské a environmentální techniky**

Brno, Zemědělská 1, PSČ 613 00

P ř í r u č k a

**Uplatnění a ověření možnosti využití
masokostní moučky (MKM) a kejdy
v režimu výroby bioplynu
s aplikací biopreparátů**

Brno 2008

| | |
|--|---|
| Název | Příručka – Uplatnění a ověření možnosti využití MKM a kejdy v režimu výroby bioplynu s aplikací biopreparátů |
| Objednatel | Česká republika - Ministerstvo zemědělství Praha 1, Těšnov 17, PSČ 117 05 Odbor bezpečnosti potravin, environmentálního rozvoje a prevence znečištění IČO: 00020478 |
| Důvěrnost, copyright a kopírování | Důvěrné sdělení. Tento dokument byl zpracován v rámci Smlouvy o dílo č.14/IPPC/2008 o poskytnutí prostředků z funkčních úkolů MZe ČR z rozpočtu běžných výdajů pro rok 2008. Obsah nesmí být poskytován třetím stranám za jiných podmínek, než jak je uvedeno ve smlouvě. |
| Jednací číslo | PM / ED / 24092008 |
| Zpráva číslo | MZe / MZLU / IPPC / 25092008 |
| Status zprávy | Vydání 2 |
| Zhotovitel | Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně Institut celoživotního vzdělávání ve spolupráci s Ústavem zemědělské, potravinářské a environmentální techniky Brno, Zemědělská 1, PSČ 613 00 |
| Řešitelé | Ing. Luděk Kamarád, Ing. Petra Dundálková, Dr. Ing. Petr Marada, prof. Ing. Jan Mareček, DrSc. |
| Oponoval | MVDr. Bohuslav Vostoupal |

OBSAH:

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | Předmluva | 3 |
| 2 | Úvod | 5 |
| 3 | Literární přehled | 7 |
| 4 | Cíl práce | 23 |
| 5. | Metodika | 23 |
| 6. | Vlastní řešení | 24 |
| 7. | Výsledky a závěr | 28 |
| 8. | Přehled použité literatury | 29 |
| 9. | Přílohy | 34 |
| 9.1 | Přehled o aplikovaných grafech | 34 |
| 9.2 | Přehled o aplikovaných tabulkách | 34 |
| 9.3 | Tabulkový přehled použitých zkratk a značek | 35 |

1. Předmluva

Odborným podkladem této příručky bude evropský dokument BREF pro kategorii č. 6.4 a) a 6.5 přílohy č. 1 k zákonu č. 76/2002 Sb., o integrované prevenci a omezení znečištění, ve znění pozdějších předpisů „Jatka a zařízení na zneškodňování zvířecích těl a živočišného odpadu“. Stávající provozovatelé asanačních podniků a pracovníci státní správy řeší problematiku možného uplatnění a využití masokostní moučky v rámci kejdového hospodářství zemědělských provozů za účelem využití v technologii bioplynových stanic faremního typu.

Obsahem příručky bude řešení a vývoj nových biotechnologií jako možného návrhu nové a použitelné BAT technologie pro využití masokostní moučky v provozech faremních bioplynových stanic, provedení rešerše dostupných informací, jejich praktického ověření a uplatnění v praxi.

Aktuální potřeba setrvalého zlepšování podmínek životního prostředí nejenom ve městech, ale i v typických venkovských sídelních aglomeracích a jejich technologických subsystémech je stále velice aktuálním apelem. Ten je sice celospolečensky vnímán, diskutován, avšak realizační podoba tohoto pozitivního trendu nemívá vždy patřičně rychle uplatnitelnou a dostatečně progresivní podobu.

Nezbývá tedy, než čile hledat a bezodkladně volit postupy, které jsou jak technicky, tak i ekonomicky dosažitelné a proveditelné, ale také dostatečně efektivní a přínosné. Je tedy proto třeba neustále vyhledávat a ověřovat nové možnosti, formy a materiály, které by umožňovaly za optimálních podmínek dosahovat maximálního energetického zisku

Musí však být současně plně spolehlivé a působící v co nejširším spektru variabilních prostor a zařízení, produkujících jako katabolity rozmanité organické zátěže, a to nejenom plynného skupenství. Jedním z významných faktorů tohoto sanativního segmentu jsou právě rychle se rozvíjející bioplynové stanice ve všech svých technologických variantách. A pokud tyto soudobé energetické jednotky, zhodnocující odpadní a zbytkovou biomasu jsou schopny zvažování efektivitu a následně tedy i produktivity, pak je nezbytné vyhledávat nové postupy, výhodné materiálové kombinace i technologických specifik, jakou je na příklad mikrobiotechnologická potenciace transformačních energetických toků

Jejich provoz sebou přináší nejenom energetický efekt v podobě zisku cenné energie z obnovitelných zdrojů, případně z odpadních materiálů, ale i nezanedbatelný podíl zřetelné zátěže – a to především v podobě plynných, ale i kapalných katabolitů, vyžadujících

patřičnou péči ve smyslu cíleného omezování jejich nežádoucích ataků vůči biotickému prostředí. A to je náplní tohoto elaborátu, přinášejícího technologickou inspiraci k dostupnému a provozně jednoduchému řešení zmíněného základního problému.

Připomínáme proto příhodnou možnost uplatnění polyfunkčnosti osobité kategorie bioalginátů, využívajících vlastních naturálních mechanismů a přírodních relačních dispozic ke stimulaci jednak produkčních metanogenních, ale také i dalších saprofytických mikrobiálních společenstev. Tedy především společenstev, směřujících k nastolení potřebných mikrobiotechnologických dějů, kterými lze, aniž by měnily podstatu okolního prostředí, toto významně a v několika směrech regulovat a zejména pak příznivě usměřňovat.

Úkolem této studie proto je provozní ověření vhodné operativní metody mikrobiotechnologické stimulace metanogenních procesů bioalginátovými přípravky ve fermentorech bioplynové stanice, používajících jako dílčího vstupního substrátu kafilerní produkt – masokostní moučku, A to s cílem dosáhnout navýšení energetického zisku a současně zpracovávat specifickou surovinu, jejíž jiné uplatňování je striktně limitováno zdravotně-hygienickými normativy

2. Úvod

Původní naivistické představy, že hrozící schodek energetických zdrojů a jejich rezerv z kategorie fosilních paliv plně pokryjí vodní elektrárny a velké hydrocentrály. Realistické hodnocení současnosti již kalkuluje se všemi dostupnými technologiemi a zdroji, které jsou schopny efektivně a v pokud možno kontinuálním režimu potřebnou energii poskytovat. A tato kritéria se jeví být shodnými s možnostmi bioplynových stanic.

Jejich skutečný význam je samozřejmě podpořen ještě dalším, neméně závažným faktem. Zpracovávají totiž nezanedbatelná množství organického odpadu a kromě toho, že tím napomáhají v řešení nároků na úložiště odpadů, řeší současně i nežádoucí kontaminaci biotického prostředí spontánně vznikajícími katabolity.

Jejich ataky směřují primárně do aerosféry, rizika tohoto jevu dostávají čím dál, tím zřetelnější globální význam. Relativně skryté jsou však druhotné úniky rozpadných složek směrem do pedosféry a zejména pak do hydrosféry – s následky, majícími intoxikační charakter, jenž se manifestuje negativním ovlivňováním životodárné tekutiny. Tedy především pitné vody a návazně i významných článků potravního řetězce

Změna přístupu k množícím se odpadům ve smyslu jejich zodpovědnějšího obhospodařování sebou logicky přináší nutnost řešit stále naléhavější problematiku, jak tyto odpady neškodně, ekonomicky a pokud možno ještě i s následným přínosným efektem zpracovávat. Tato tendence se velice citlivě dotýká i oblasti živočišné výroby, konkrétně způsobu hospodaření s jejími organickými odpady v podobě exkrementů.

Nově k této skupině přibyla ještě i kategorie, která produkuje významně přepracovaný biologický odpad, tedy sféra kafilerických provozů. Do té doby, než získala nevábnou popularitu skupina mikroskopických původců těžkého a neléčitelného onemocnění centrálního nervového systému – tedy mikrosvět prionů – byla situace v tomto sektoru podstatně jednodušší. Masokostní moučka byla bezproblémovým krmivem a docela zajímavou tržní komoditou.

Po průniku prionů do našeho povědomí je masokostní moučka materiálem, který působí na více stranách řadu materiálních, ale i jiných starostí. Cílem tohoto úkolu, který je nyní předkládán, bylo pokusit se zjistit, zda a za jakých okolností by se tato živinami velice bohatá druhotná surovina mohla stát alespoň podpůrným donátorem energie v systémech bioplynových stanic.

3. Literární přehled

Využití kejdy v provozech bioplynových stanic

Biologický rozklad organických látek je složitý víceetapový proces, na jehož konci působením metanogenních acetotrofních a hydrogenotrofních mikroorganismů vzniká bioplyn, který se v ideálním případě skládá ze dvou plyných složek, metanu (CH_4) a oxidu uhličitého (CO_2). Průběh tohoto procesu ovlivňuje řada dalších procesních a materiálových parametrů, například složení materiálu, podíl vlhkosti, teplota prostředí, číslo pH neboli kyselost materiálu, anaerobní (bezokyslíkaté) prostředí, absence inhibičních biochemických látek atd.

Anaerobní fermentace je biochemickým procesem, sestávajícím z celé řady posloupných fyzikálních, fyzikálně-chemických a biologických procesů. Vytváření bioplynu je konečnou fází biochemické konverze organických látek v anaerobních podmínkách na bioplyn a zbytkový fermentovaný materiál. Proces probíhá při teplotách od 0°C do 70°C a na rozdíl od jiných procesů nevzniká při anaerobní fermentaci teplo, ale vyvíjí se hořlavý plyn – metan. Současně s ním se vytváří oxid uhličitý a voda.

Kejda – a to jak hovězí, tak i vepřová – je osvědčeným a velmi rozšířeným energetickým substrátem, používaným v provozech bioplynových stanic. V provozech bioplynových stanic je kejdy využívána jako monosubstrát nebo kosubstrát v kombinaci např. s travní nebo kukuřičnou siláží. Nejčastější chybou, které se provozovatelé BPS dopouštějí, je při zpracovávání kejdy z chovů hospodářských zvířat zadávání množství vstupů v m^3 nebo v t zpracované kejdy.

Pouze takovýto údaj je však v praxi velmi nedostatečným, neznáme-li skutečný obsah sušiny a organické sušiny ve zpracovávané surovině.

Například kejda z chovu vepřů se může v obsazích sušiny pohybovat zcela běžně v rozmezí 2 – 6 % hm., podle toho, jak intenzivně a jak často jsou stájové prostory takových chovů splachovány při čištění. Protože na tvorbě bioplynu se podílí pouze organická sušina (jen část celkové sušiny), lze snadno odvodit, že bez přesné znalosti údaje o podílu sušiny ve vytěžované organické hmotě se můžeme při výpočtu středního výtěžku dopustit velice snadno chyby až na úrovni $\pm 150\%$ okolo střední hodnoty.

Vzhledem k tomu, že bioplyn vzniká právě z organické sušiny a nikoliv z vody, může být špatný odhad průměrné sušiny zpracovávaného materiálu zcela jasnou příčinou chybného hodnocení výtěžku plynu.

Přesné údaje alespoň o obsahu organické sušiny v dávkovaném substrátu je nezbytné znát pro napočítání optimálního organického zatížení fermentorů bioplynových stanic. V praxi by proto bylo nejlépe vhodným systémem vzorkování v pravidelných intervalech provádět rozbory sušiny a organické sušiny ve vstupním materiálu, aby bylo těmto nepřesnostem zabráněno.

Toto je v zájmu každého provozovatele BPS, který chce mít vývoj ve svém zařízení pod kontrolou. Pokud je organické zatížení fermentoru nižší než projektovaná hodnota, provozovatel plně nevyužívá kapacity BPS. Pokud dosáhne organické zatížení vyšší než projektované hodnoty, připojí se často problémy s biochemickou stabilitou procesu ve fermentorech, zkracování potřebné doby zdržení a v neposlední řadě problémy se zápachem nedostatečně vyfermentovaného materiálu.

Toto bylo prakticky potvrzeno na BPS RAB v Třeboni během generální opravy reaktoru 1. stupně. Provozem pouze 2. stupně se zkrátily retenční doby na zhruba 47 % původních časů, s čímž automaticky při zachování obdobných denních dávek substrátu stoupalo i organické zatížení provozovaného fermentoru. Tato BPS zpracovává vepřovou kejdu a aerobní kal z ČOV v poměru organické sušiny přibližně 90 % ku 10 % (kejda/kal ČOV).

Zatímco reakční časy při plné provozuschopnosti jednotky poskytují tuhý zbytek naprosto postrádající jakýkoliv postřehnutelný zápach, zkrácení doby zdržení na 12 – 15 dnů způsobilo sice velmi slabý, nicméně postřehnutelný zápach typický pro vepřové exkrementy. Intenzita pachu byla sice stěží 5 – 10 % z pachu původní vstupní suroviny, nicméně neúplné odbourání nositelů zápachu bylo zcela jednoznačným a typickým následkem příliš krátkých reakčních časů a nepřiměřeně stoupajícího organického zatížení fermentoru. Po opětovném nastartování provozu v 1 stupni fermentace zápach produktu téměř okamžitě zmizel.

Je zcela samozřejmé, že celkovou retenční dobu reaktoru je třeba navrhovat a hodnotit ve vztahu k typu a množství zpracovávané suroviny.

Dalším rizikem při používání kejdy může být obsah antibiotik, která se zde mohou objevit následkem medikace a ošetřování zvířat. Provozovatel by se měl mít tedy při používání

Stručná charakterizace technologie výroby bioplynu z tekutých materiálů (mokrý fermentace)

Reaktor je základní technologickou částí anaerobního procesu, zde se primárně rozmnožují mikrobiální kultury. Hlavní podmínkou pro toto množení a pro dobrou činnost bakterií je udržení stálé teploty na optimální úrovni.

Zajištění požadované teploty je prováděno pomocí ohřevu substrátu přímo ve fermentoru nebo externě mimo fermentor. V prvním případě slouží jako topné médium horká voda přiváděná dovnitř reaktoru systémem zabudovaných topných hadů (kovových nebo plastových) kde dochází ke sdílení tepla. Tento systém se používá zejména u menších a středních nádrží.

Druhou možností je provádění ohřevu externí cirkulací reaktorové směsi přes tepelné výměníky, do nichž je opět přiváděna topná voda. Tento způsob zároveň umožňuje kvalitní míchání reaktorové směsi. Pro ohřev teplé vody se využívají horkovodní kotle na spalování bioplynu, nebo lépe kogenerační jednotky. U starších provozů se můžeme setkat s tzv. kombinovanými ohřivači, což je vlastně spojení kotle a výměníku do jedné jednotky. Nevýhodou těchto ohřivačů je jejich nízká tepelná účinnost.

Konstrukce výměníků mohou být řešeny systémem trubka v trubici, výměníky deskové, šroubovicové nebo spirálové [9]. K cirkulaci kalu mezi reaktorem a výměníkem se používají kalová čerpadla.

Reaktor musí být rovněž opatřen zařízením pro míchání kalu. To může být zabezpečeno pomocí čerpadla umístěného vně nádrže – při externím ohřevu, který je často kombinován s proplyňováním bioplynem, (obvykle proplyňování zajišťuje dmychadlo). Míchání stlačeným bioplynem je výhodné z hlediska snížení usazování písku na dně nádrže a tvorbě kalového koláče na povrchu hladiny kalu.

Další možností je použití vrtulového míchadla – buď rychloběžného, nebo pomaloběžného s velkým průměrem míchací vrtule.

Anaerobní reaktorové systémy můžeme podle způsobu fixace reagující biomasy rozdělit na systémy „prázdné“ tedy reaktory, v nichž je biomasa nesena na reagujícím substrátu, což je drtivá většina zemědělských bioplynových stanic. Tyto systémy patří mezi reaktory tzv. suspenzní, a kromě míchadel, topných systémů anebo usměrňovacích vestaveb není v reaktorech žádná výplň, na rozdíl od systémů, kde je biomasa fixována na náplních či vestavbách reaktorových nádob.

Tab. 1 Vybrané fyzikální vlastnosti metanu:

| | |
|---|---|
| Průměr molekuly 4.10-10 m | Wobbeho číslo ideálního plynu (0 °C, tlak 101,325 kPa) 53,781 MJ.m⁻³ |
| Relativní molekulová hmotnost 16,043 | Reálný molární 22,3518 m³.kmol⁻¹ |
| Hustota plynu 161,52 °C, tlak 101,352 kPa) 1,819 kg.m⁻³ (- | Hustota plynu (15 °C, tlak 101,325 kPa) 0,7049 kg.m⁻³ |
| Kritický tlak 45,96 bar | Kritická teplota 190,53 K |
| Kritický měrný objem 0,0061 m³.kg⁻¹ | Molární hmotnost 16,043 g.mol⁻¹ |
| Teplota 90,68 K | Tlak 0,117 bar |
| Skupenské teplo tání 58,720 kJ.kg⁻¹ | Bod varu 161,52 °C - |
| Skupenské teplo varu (-161,52 °C, tlak 101,325 kPa) 510,20 kJ.kg⁻¹ | Množství plynu z 1 m ³ kapaliny (15 °C, 1 bar) 630 m³ |
| Výhřevnost (ref. teplota spal. 15 °C, tlak 101,325 kPa) | Objemová 34,016 MJ.m⁻³ |
| Molární 802,69 kJ.mol⁻¹ | Spalné teplo (ref. teplota spal. 15 °C, tlak 01,325 kPa) |
| Objemové 37,782 MJ.m⁻³ | Molární 891,56 kJ.mol⁻¹ |
| Měrná tepelná kapacita cp ideálního plynu 2,195 kJ.kg-1.K⁻¹ | Měrná tepelná kapacita cv ideálního plynu 1,686 kJ.kg-1.K⁻¹ |
| Poměr cp:cv ideálního plynu (15 °C, tlak 101,325 kPa) 1,301 | Mez výbušnosti směsi s kyslíkem 555 °C |
| Minimální zápalná energie (vzduch + 8,5 CH₄) 0,28 mJ | Koncentrace s největším nebezpečím vznícení 8,2 % obj. |
| Teoretic. množství. spalovaného vzduchu 9,563 m³.m⁻³: 17,233 kg.kg⁻¹ | Stechiometrické spalování směsi s kyslíkem (20 °C tlak 101,325 kPa) |
| Teplota plamene 2 810 °C | Maximální spalovací rychlost 3,9 m.s⁻¹ |
| Stechiometrické spalování směsi se vzduchem (20 °C tlak 101,325 kPa) | Teplota plamene 1,957 °C |
| Wobbeho číslo reálného plynu (0 °C, tlak 101,325 kPa) 53,4568 MJ.m⁻³ | Maximální spalovací rychlost 0,4 m.s⁻¹ |

Reaktory v nichž je biomasa fixována na pevném nosiči anebo na výplních aparátů anebo je granulována a zdržuje se jako kalový mrak ve vzosu, dosahují vyšší zatížitelnosti oproti reaktorům „prázdným“, kde reagující biomasa je nesená zpracovávaným substrátem.

Reaktorové systémy s fixovanou biomasou se používají více pro technologické zpracování odpadů v chemických a potravinářských technologiích (roztoky, koloidní roztoky, jemné suspenze), ale rovněž tak i v technologii čištění městských i průmyslových odpadních vod.

Reaktory bezvýplňové s biomasou nesenou na substrátu jsou určeny především pro husté, anebo nerovnoměrně granulované suspenze, které by ve fixovaných vrstvách a náplních nemohly být použity, neboť by docházelo k ucpávání reaktoru.

Využití masokostní moučky (MKM) v podmínkách produkce bioplynových stanic

Masokostní moučka je bílkovinné krmivo, produkt zpracování živočišného odpadu v kafilériích. Obsahuje vysoké množství proteinů a má značnou výživovou hodnotu. V některých zemích je přidávána do krmných směsí pro přežvýkavce jako zdroj dusíku pro bachorovou mikroflóru, používá se také jako dobrý zdroj snadno stravitelných bílkovin v krmných směsích pro prasata a další zvířata.

Od 1. 11. 2003 je v Česku zákonem o krmivech zakázáno použití masokostní moučky a jiných zpracovaných živočišných proteinů jako krmiva pro hospodářská zvířata, jejichž maso je určeno k lidské spotřebě

Masokostní moučka je původně průmyslově vyráběným krmivem, získávaným z jatečných odpadů a nízkorizikových konfiskátů živočišného původu, Surovina - jatečný odpad - se rozvaří, vysuší, rozemele a sterilizuje za zvýšeného tlaku a teploty (v ČR se používá metoda 1 dle nařízení č. 1774/2002 EU t.j. teplota nejméně 133 °C, tlak nejméně 3 bary po dobu minimálně 20 minut). Vysoké požadavky na teplotu a tlak by měly zaručit, že při zpracování dojde k denuraci všech proteinů, včetně prionů, způsobujících spongiformní encefalopatie nejenom u skotu.

Přesto však legislativní patření chrání společnost před i jen teoreticky uvažovaným rizikem. proto v současnosti vyvstává aktuální problém, jak nadále masokostní moučku využívat. Vzhledem k relativně vysokým obsahům tuku a bílkovinných složek. tedy látek – bohatých donátorů energie, naskýtá se možnost její využití při výrobě alternativní energie prostřednictvím bioplynové technologie.

Procesy anaerobní fermentace odbourávají základní biologicky rozložitelné substráty simultánně, přičemž bílkoviny, na něž jsou MKM bohaté, patří mezi složky velmi dobře rozložitelné. V procesu anaerobní fermentace může být totálně rozloženo 40 – 60 % hm. (anebo i více) z veškeré organické hmoty substrátu, podle doby zdržení (hydraulického retenčního času) a aktivity metanogenních bakterií.

Tukové složky obsažené v MKM jsou rovněž velmi účinně odbourávány s vysokými výtěžky plynu. Obecně je anaerobní biometanizace ideálně vhodná v tzv.,kofermentačním zapojení, kdy společně s MKM jsou zpracovávány i další substráty, jejichž účelem není jen udržování stabilních mikrobiologických podmínek pro provoz reaktoru, ale též docílení optimální kvality tuhého zbytku odvodňovaného na kompostový substrát.

Masokostní moučky obsahují relativně vysoké koncentrace minerálních složek tvořených převážně fosforečnanem vápenatým. Vlastní fosfor z tohoto zdroje představuje

více než dostatečnou zásobu pro potřeby acidogenních, syntrofních i metanogenních bakterií. Biologicky nezpracovaný fosfor a přebytečný vápník přecházejí do tuhého zbytku jako nerozpustné fosfáty a karbonáty.

Klíčem k úspěchu anaerobní fermentace MKM je snadná biologická rozložitelnost proteinových substrátů společenstvy acidogenních, syntrofních a metanogenních mikroorganismů. Jako primární bezpečnostní opatření je možno aplikovat ještě předběžné termické napadení vstupních materiálů. I kdybychom považovali procesní teploty v technologii veterinární asanace

Ze zkušeností dosavadní praxe se využívání MKM poměrně často ukazovalo být více či méně problematickým. Nebylo to však z důvodu nevhodnosti této suroviny pro výrobu bioplynu. Právě naopak. Provozovatelé BPS si velice často prostřednictvím MKM chtěli pomoci k vyššímu výkonu svého zařízení. Avšak velice často tak činili bez dostatečných znalostí vlastností a rizik tohoto materiálu.

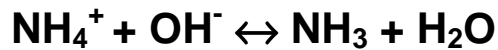
V principu je MKM pro bioplynové stanice velice dobrým substrátem, lépe řečeno kosubstrátem. Z analýzy složení je patrné že se jedná o materiál velice bohatý na bílkoviny a tuky, což dává předpoklad velmi dobrých výtěžků bioplynu s vysokým obsahem metanu. Nepřiměřeně vysoké dávky MKM, které provozovatelé svým bioplynovým stanicím „naordinovali“ však často vedly díky zvyšujícímu se organickému zatížení fermentorů a vysokému obsahu dusíku v tomto substrátu k následným provozním problémům.

| Sledovaná substrátová skupina | produkce bioplynu | obsah metanu prakticky nalézáný |
|----------------------------------|--|---------------------------------|
| | [m ³ /kg rozložené org. sušiny] | [% obj.] |
| polysacharidy a jednoduché cukry | 0,75 – 0,90 | 50 – 58 |
| proteiny | 0,60 – 0,80 | 65 – 75 |
| lipidy | 1,10 – 1,60 | 70 - 85 |

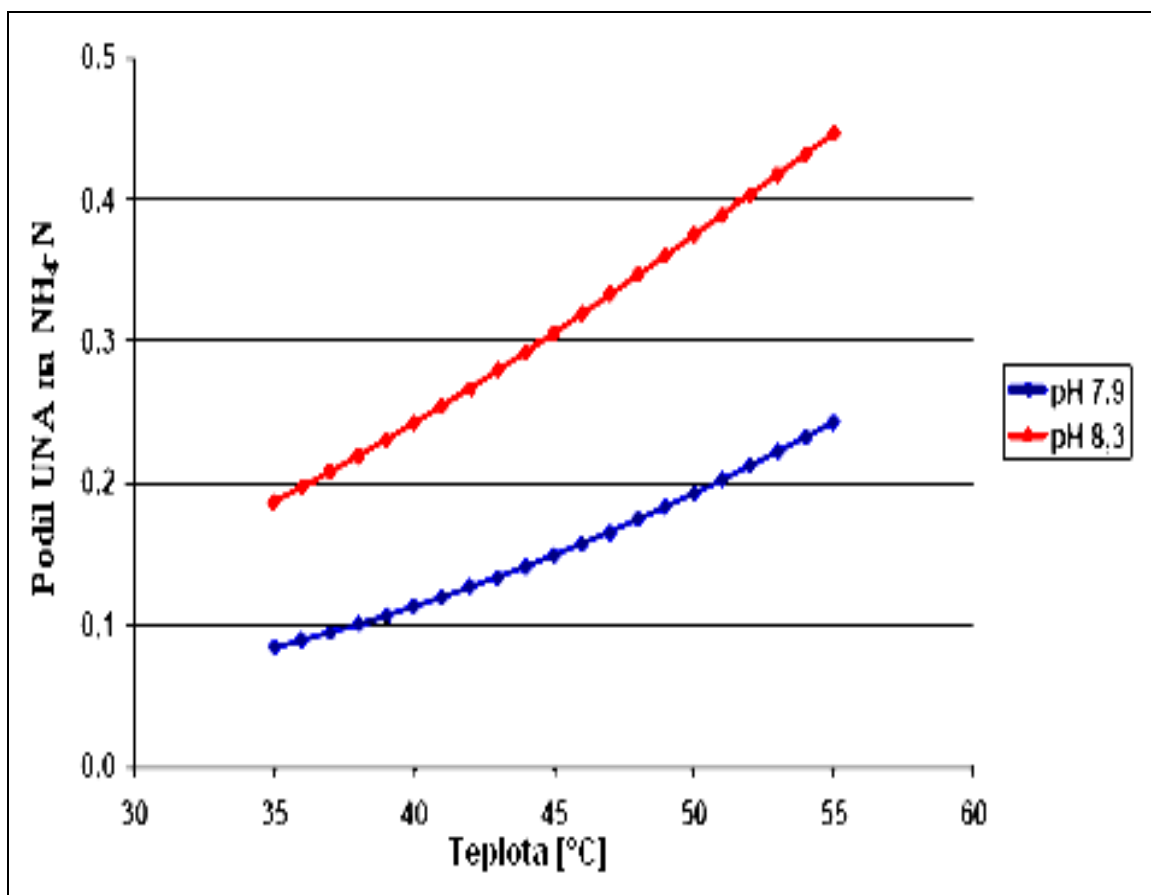
Tab. 2 Produktivita různých substrátových skupin v procesu biometanizace

Dusík je převážně poután v proteinech, obsažených v substrátech dávkovaných do BPS. Při fermentačním procesu jsou přibližně dvě třetiny dusíku přeměněny na dusík amoniakální (NH₄-N), který je pak rozpuštěn v konečném výstupním produktu fermentace.

Význam amoniakálního dusíku spočívá především v jeho toxicitě. V silné závislosti na hodnotě pH a teplotě se může disociační rovnováha přesunout od disociovaného (NH_4^+OH^-) k nedisociované formě (UAN = amoniak NH_3). Tato pak ve zvýšených koncentracích působí toxicky na mikroorganismy.



Kvůli závislosti na hodnotě pH a teplotě lze jen těžko určit optimální hodnotu koncentrace, protože se podíl nedisociované části může i velmi nepatrnou změnou procesních podmínek rychle měnit (viz graf. 1).



Graf. 1: Hodnota pH a závislost disociační rovnováhy $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (polynomická datová regrese dle Lideho)

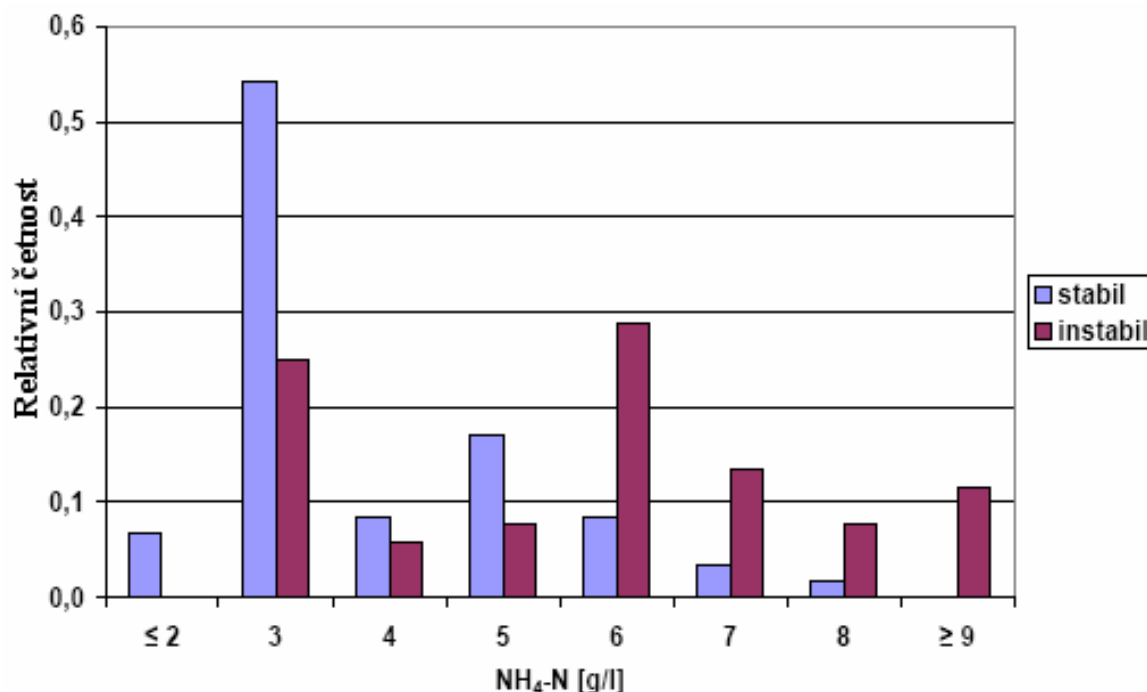
Na pracovišti IFA-Tulln se zabývali stabilitou procesu bioplynových stanic. Snahou výzkumu bylo identifikovat relevantní parametry a jejich hodnoty pro hodnocení stability

fermentorů bioplynových stanic. Jedním z výsledků výzkumu bylo, že koncentrace a forma dusíku ve fermentorech má významný vliv na stabilitu metanogenního procesu.

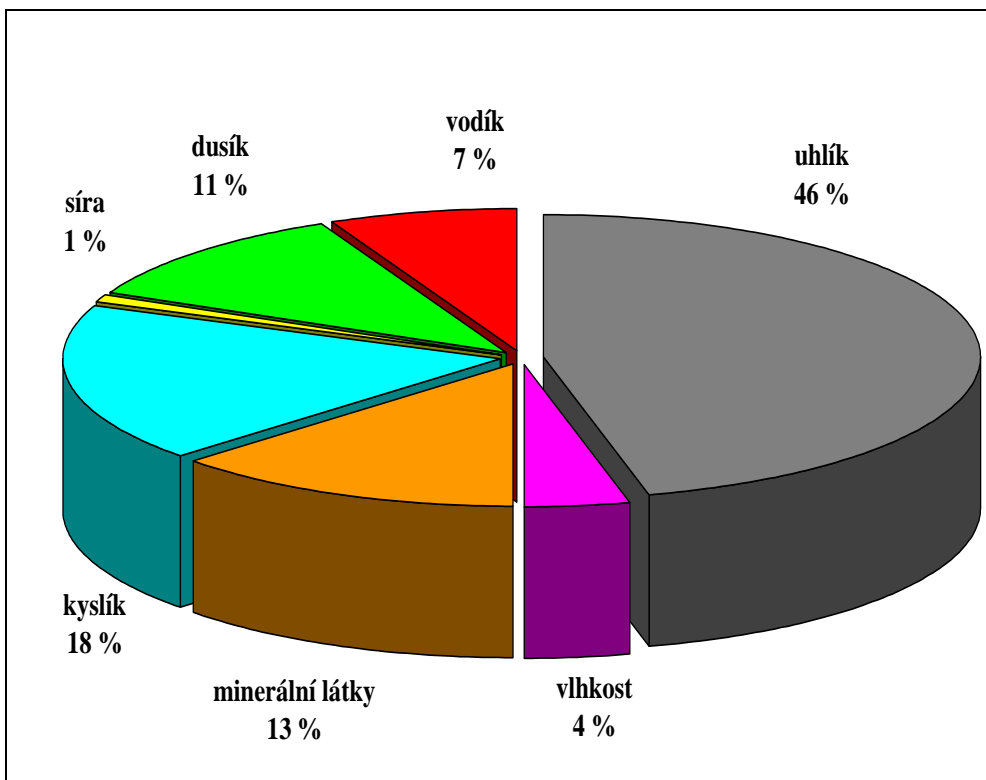
Na základě statistického vyhodnocení zde byla rovněž zjištěna závislost mezi zvyšujícím se obsahem $\text{NH}_4\text{-N}$ a nárůstem koncentrace VFA (nižší karbové kyseliny). Literatura udává jako inhibiční mez fermentačního procesu obsah $\text{NH}_4\text{-N}$ 5g/l, některé zdroje udávají ještě nižší hodnotu koncentrace. V praxi se ale rovněž vyskytují fermentory, které vykazují koncentraci $\text{NH}_4\text{-N}$ až 6g/l a zadaných podmínek jsou provozovány jako stabilní.

BPS-OZ (BPS zpracovávající substráty z obnovitelných zdrojů – zemědělské BPS) vykazují v praxi koncentrace $\text{NH}_4\text{-N}$ mezi 2 a 5g/l. Kvůli výše zmíněným rozdílům je koncentrace $\text{NH}_4\text{-N}$ považována pouze za vedlejší parametr pro posouzení stability procesu.

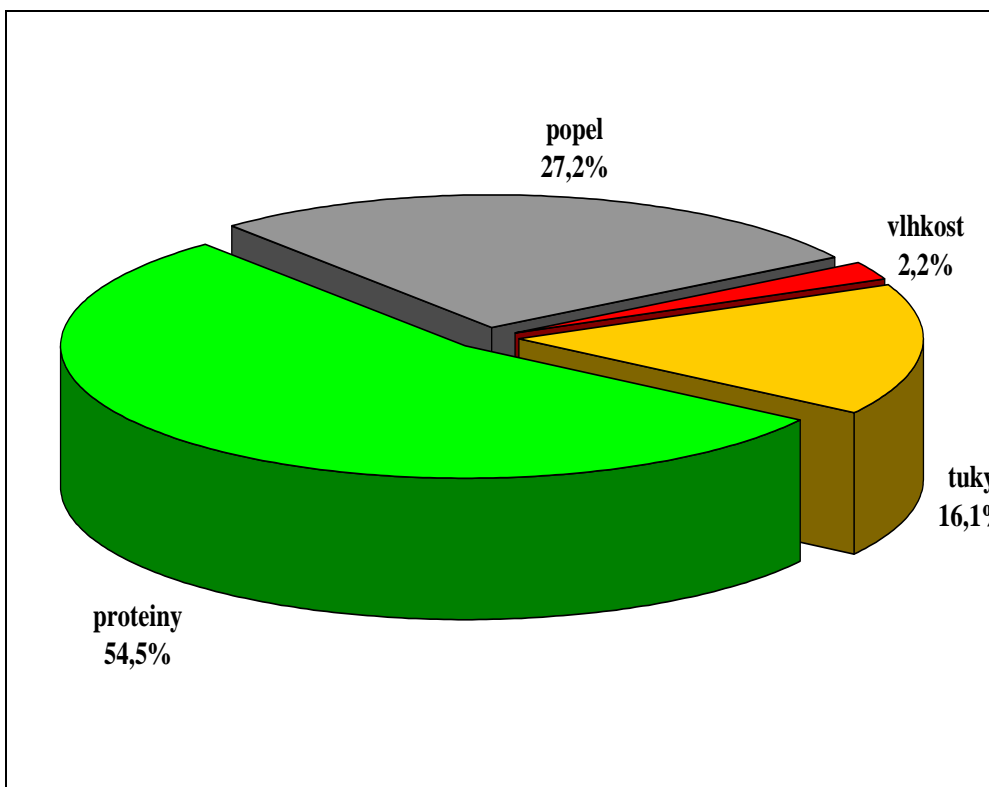
U BPS-ODP (BPS-zpracovávající odpady) je však závislost mezi koncentrací $\text{NH}_4\text{-N}$ a stabilitou významnější. V závislosti na substrátu mají tyto fermentory většinou vyšší obsah amoniakálního dusíku. Jak ukazuje Obr. 2, vykazuje přes 80% „stabilních“ BPS-ODP hodnoty koncentrace $\text{NH}_4\text{-N}$ mezi 2,7 a 5,7g/l, zatímco „nestabilní“ fermentory (hlavně zpracovávající odpady bohaté na proteiny např. z jatek) vykazují koncentrace $\text{NH}_4\text{-N}$ dokonce vyšší než 9g/l. Přesto je patrné, že pouze na základě znalosti koncentrace $\text{NH}_4\text{-N}$, není možné jasně určit, zda lze fermentor označit za „stabilní“ nebo „nestabilní“.



Graf. 2: Rozdělení koncentrace $\text{NH}_4\text{-N}$ u BPS-ODP (Braun et al., 2006)



Graf. 3: Chemické složení MKM (Straka a kol.)



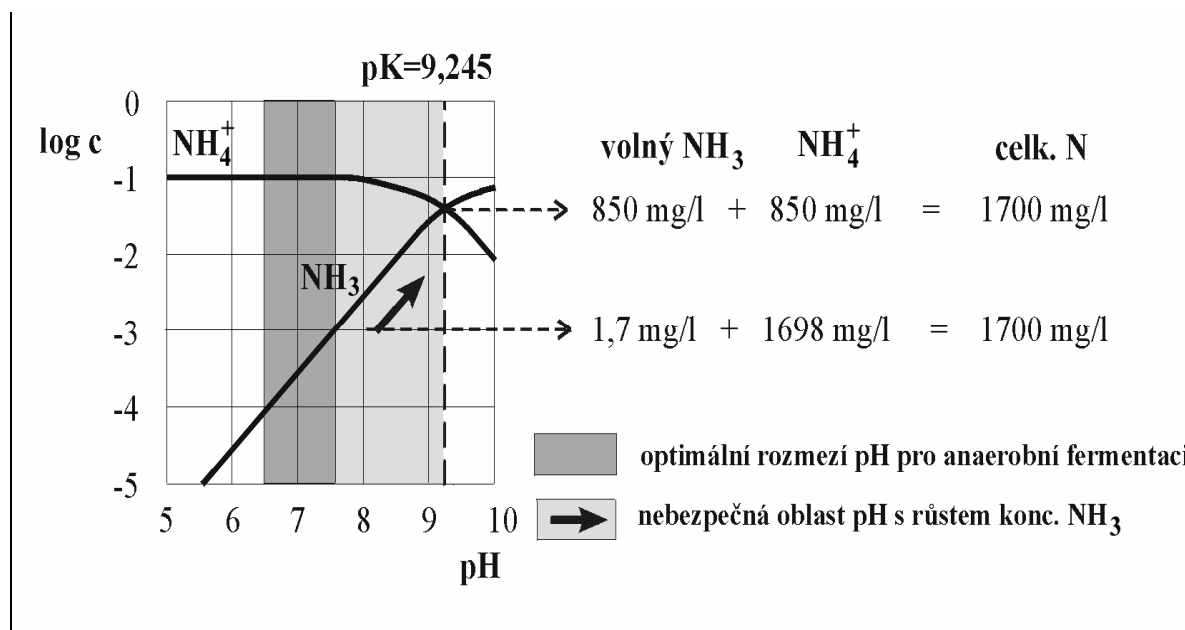
Graf. 4: Skupinové složení MKM (dle Straky a kol.)

Bílkoviny jsou vysokomolekulární polymery, složené hlavně z aminokyselin. Proteiny patří mezi dobře biologicky rozložitelné látky a vykazují vysokou výtěžnost metanu. Proteiny jako jediné z výše uvedených substrátových skupin obsahují ve svých molekulách heteroatomy, kromě uhlíku, vodíku a kyslíku obsahují hlavně dusík a síru. Dusík při anaerobní fermentaci přechází na amoniak, který při vyšších koncentracích může způsobovat inhibici tvorby metanu.

Do biometanizace tak přicházejí jako dusíkem zvláště bohaté především právě různé odpady z výroby masa anebo masokostní moučky.

Jak ukazují grafy. 3 a 4, jsou právě masokostní moučky nositeli velmi vysokých obsahů organicky vázaného dusíku.

Poměr C:N je důležitý pro dobrý průběh anaerobního procesu. Jestli je tento poměr vysoký, dochází k deficitu dusíku. Při nízkém poměru dochází k vysoké produkci amoniaku, který je při vyšších koncentracích toxický pro anaerobní bakterie, zejména metanogeny. Toxicky působí nedisociovaná forma amoniaku, jejíž koncentrace závisí především na pH, s vyšším pH silně vzrůstá (viz obr. 5).



Graf. 5: Rovnovážný diagram koncentrace $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ pro 0,1 M roztok (Straka a kol.)

Optimální poměr C:N pro anaerobní stabilizaci organické frakce tuhého odpadu se pohybuje okolo 25 až 30, vztaheno na biologicky rozložitelný uhlík, pro anaerobní fermentaci

exkrementů hospodářských zvířat nebo jatečních a kafilerních odpadů se za optimální poměr C:N považuje 16 až 19.

Různé druhy organického odpadu mají různou koncentraci dusíku, proto je výhodné kombinovat zpracovávané materiály s vysokým (např. prasečí kejda, odpady z jatek aj.) a nízkým (např. celulóznové materiály) obsahem, tak aby výsledný poměr C:N se blížil optimálnímu. Příklady poměrů C/N a vybraných surovin pro anaerobní fermentaci jsou uvedeny v tab. 2.

| Surovina | Sušina [%] | Org. sušina [%] | Orientační obsah CH ₄ v BP [%] | C:N |
|-------------------|------------|-----------------|---|--------|
| Bramborové slupky | 12-15 | 90 | - | 16 |
| Obilné plevy | 6-8 | 87-90 | 53 | 11 |
| Ovocná drť | 45 | 93 | - | 50 |
| Řepkové pokrutiny | 88 | 93 | 55 | 8 |
| Masokostní moučka | 98 | 72 | 66,9 | 4,8-10 |
| Kejda prasat | 3-6 | 6075 | 53 | 14 |

Tab. 3 Orientační příklady obsahu sušiny a poměrů C/N ve vybraných surovinách

Negativní vliv nízkého poměru C:N ve zpracovávaném materiálu lze řešit několika způsoby:

- změnou charakteru směsného substrátu – kofermentací s nízkodusíkatými materiály
- adaptací anaerobní kultury na vysoké koncentrace amoniaku a vyrovnaním snížené reakční rychlosti dlouhou dobou zdržení
- odstraňování amoniaku mezi dvěma stupni anaerobní fermentace
- snížení množství dávkované MKM

Vliv amoniaku je možno alespoň částečně omezit kofermentací, to jest společnou fermentací se substrátem s nízkým obsahem dusíku, který příznivě ovlivňuje poměr uhlíku k dusíkatým a siričným sloučeninám ve vstupní surovině. Možným přídatným materiálem je rostlinná biomasa různého původu, která obsahuje malý podíl dusíku i síry.

Kofermentace fytomasy slámy s kejdou stabilizuje proces produkce bioplynu vyšší pufrovací schopností kejdy. Neutralizační kapacita měřená jako spotřeba 1N HCl v ml na titraci do pH 4 na 100g sušiny substrátu může být u fytomasy 10 - 30 krát nižší, než u substrátu na bázi zvířecích exkrementů a omezuje inhibice způsobené vyššími koncentracemi amoniaku. Přídavek fytomasy optimalizuje poměr C: N a kejda vnáší do substrátu živiny a mikroelementy, nezbytné pro rozvoj mikroorganismů. Při kofermentaci rostlinné biomasy s kejdou je organická hmota biomasy zdrojem větších výtěžků bioplynu nežli organická hmota pouze kejdy. Například kofermentací s přídavkem sena bylo dosaženo produkce bioplynu 500 l / kg organických látek, u kukuřičné slámy 500-600 l / kg organických látek, zatímco produkce ze zvířecích exkrementů se pohybuje mezi 400 - 470 l/kg organických látek. Anaerobně stabilizovaný produkt ze směsného substrátu má lepší agronomickou účinnost při hnojení, než pouze stabilizovaná kejda.

Problémem v zavádění anaerobní fermentace rostlinných materiálů je však nízká účinnost rozkladného procesu, způsobená relativně špatnou rozložitelností těchto bílkovinných materiálů. Jejich nízká rozložitelnost se odráží v neadekvátně nízké produkci bioplynu a naproti tomu potřebě velkoobjemových reaktorů.

Kofermentace MKM spolu s rostlinnou biomasou je ale – s hlediska biochemie cílového procesu – zřejmě ten nejlepší a nejúčinnější způsob jak problémy s vysokými koncentracemi amoniaku zvládnout s minimálními náklady.

Jinou otázkou je velice problematická vhodnost mechanické struktury masokostních mouček, jejich abrazivita vůči citlivým součástem produkčního systému a nepříznivý vliv na povrchy mechanických součástí generátorových systémů. Tato záležitost byla zásadním regulativem při řešení tohoto úkolu a při formulaci našich stanovisek k danému programu.

Využití zvolených biopreparátů při zpracování masokostní moučky (MKM) v provozech bioplynových stanic

Intenzifikační trendy, které sledují jak zvýšení samotné produkce v provozovaných biotechnologiích, tak – zcela přirozeně – i žádoucí navýšení z nich plynoucích zisků, se zaměřují čím dál tím více na možnosti systémového využívání mikrobiotechnologických postupů.

Pro mikrobiotechnologické procesy jsou bazálně důležitou biokatalytickou veličinou specifické biopreparáty, mezi kterými čelné místo zauímají v reálné praxi delší čas zavedené přípravky bio-algeenové řady.

Jejich výrobce se v programovém vývoji cíleně zaměřil na systematické asanační a bezreziduální stimulaci biodegradačních dějů. Zejména pak při působení na odpady a organické elementy, vznikající v procesech výroby a při zpracování živočišných a rostlinných produktů. Jejich účinek je koncipován na využití bohatého spektra známých příznivých vlastností bioalginátů.

Jsou to vlastně koncentráty vybraných rostlinných gelů a přírodních polysacharidů, složených z polyuronových kyselin, získávaných právě z uvedené mořské řasy, sklizené z čistých vod pobřeží Islandu. Tyto polyuronové kyseliny jsou vlastně aktivními polyelektrolyty s vysokou iontově-výměnnou kapacitou, tedy 5.000-20.000 m/val. Dokážou proto rychle absorbovat rozmanité substance, uvolněné rozkladem organické hmoty, zvláště pak substance v plynné formě. Absorbují substance, uvolněné biologickým rozkladem organické hmoty, zvláště pak jejich plynné formy, ale i celou řadu toxických prvků a komponent, včetně radioaktivních

Bioalgináty jsou hydrolyzáty hnědé mořské řasy *Ascophyllum nodosum*, získávané v čistých pobřežních vodách v okolí Islandu. Navazují na úspěšné uplatnění řas a řasových přípravků v potravinářství a humánní i veterinární medicíně a nabízejí nejenom vlastní účast na tradiční sféře sanace a zhodnocování odpadních biologických materiálů, ale i specifické konzervace uvolňovaných živin.

Bioalgináty disponují navíc i desodorační i detoxikační schopností, která se uplatňuje v půdním profilu nebo ve sládkovaných vrstvách odpadních materiálů biologického původu, kde svým vlivem na specifickou biologii dekompozitorů účinně potlačují emise plyných katabolitů z rozkladných dějů. Bio-Algeen WKL na principu silné aktivace bakteriálního rozkladu organických látek podporuje – jako vysoce účinné pomnožovací médium – rychlý a masivní reprodukční proces zejména u metanogenních mikrobiontů.

První řasy se údajně na Zemi objevily někdy před 3,2 miliardami let a podle dedukcí odborníků prý tehdy byly pouze jednobuněčné. Do vyspělejších, mnohobuněčných forem se vyvinuly až asi o 1,8 miliardy let později. Biologové dodnes popsali zatím na 50 000 druhů řas - od těch miniaturních a jednobuněčných velikosti kolem 10 mikronů až po obrovské mnohobuněčné chaluhy, dorůstající do výšky až šedesáti metrů. Drobné jednobuněčné řasy tvoří plankton, jímž se živí většina mořských živočichů. Mnohobuněčným se daří zejména v pobřežních pásmech moří

Schopnost bioalginátů významně podporovat specifické mikrobiální kooperátory, žijící v navazujícím prostředí, schopné potlačovat úniky fugativních plyných katabolitů, jejichž chemickou podstatu de facto efektivně konzervují, se stává v reálné současnosti mimořádně potřebnou. Tento fakt extrémní potřeby desodorace dokládáme odkazem na fenomén IPPC (integrované prevence před znečišťováním), prosazovaný Evropskou unií, který si v blízké budoucnosti doslova vynutí aplikaci zmiňovaných mikrobiotechnologických systémů

Přehled funkčního uplatnění technologického biostimulátoru v podobě bioalginátových přípravků (Bio-algeen WKL), aplikovaných do procesu metanogeneze v bioplynové stanici:

1. bioalgináty navozují intenzivní mikrobiotechnologickou podporu vitálních dějů metanogenních mikroorganismů (zrychlení a zintenzívnění jejich rozmnožování, potenciace růstu, kolonizace, zlepšení trofických procesů a jejich metabolického potenciálu);
2. v přímé souvislosti s tím bioalgináty stimulují zvýšení a zdokonalení využitelnosti (výtěžnosti) energetických látek, přítomných v technologické vkladce a tím podporují významné zvýšení produkce bioplynu s vyšším obsahem vlastní energeticky významné složky – metanu;
3. mikrobiotechnologickým principem podporují výrazné zlepšení procesu biodegradace vkladky organického materiálu a zintenzívnění vlastního procesu metanogeneze pod přímým vlivem bioalginátů. Principem tohoto jejich pozitivního vlivu je podpora mikrobiální biodegradace substitucí řady významných a stimulačních komponent, přítomných v bioalginátech – tj. esenciálních aminokyselin, peptidů s krátkým řetězcem, významných minerálií a stopových prvků a zejména pak mnohostranně podpůrně účinných polyuronových složek;
4. významným je i mohutný hydratační potenciál bioalginátů (mají schopnost na sebe vázat vodu až jako 350ti násobek svého hmotnostního objemu), což výrazně

zkvalitňuje proces vlhké fermentace a vytěžení energetického potenciálu z veškeré vložené biomasy;

5. podporují dokonalejší biodegradaci a výrazně zintenzívnělá metanogeneze pod přímým vlivem bioalginátů navíc podmiňuje výrazné snížení reziduálního organického podílu v digestátu a proto i rozšiřuje jeho finální využitelnost v závlahových programech;
6. paralelním efektem působení bioalginátů je pak rovněž podstatné omezení zápašnosti zbytkové organické hmoty, pasážované separátorem a následně tedy i finálních koproduktů procesu koncové separace;
7. bioalgináty přidávané do metanogenního procesu v bioplynové stanici významně urychlují kompostovací děje při finálním zhodnocování využití biomasy po její separaci;
8. současně zvyšují pohotovou nutriční hodnotu takto kompostovaného separátu pro fotosféru a jeho pohotových dispozic pro včasnou výživu jím ošetřených rostlinných kultur. Tedy zkvalitňují nutriční hodnotu finálního organického hnojiva takto fortifikovaného kompostu;
9. přítomnost huminových kyselin a polyuronových komponent vnáší do takto vyrobeného organického hnojiva i nezanedbatelnou detoxikační schopnost, danou vysokým valenčním potenciálem (5 000 – 20 000 m/val);
10. polyuronové složky, dodané spolu bioalgináty do vkládané biomasy v procesu takto řízené metanogeneze, jsou svým velkým aktivním povrchem schopny vázat těžké kovy a omezovat tak jejich škodlivé účinky v místě aplikace takto vyrobeného organického hnojiva ze separátu z bioplynové stanice;
11. současně s právě uvedenými přínosy v oblasti biodegradačních procesů bioalgináty těmito svými specifickými mikrobiotechnologickými mechanismy zvyšují vytěžitelnost použité biomasy a zkvalitnění hlavního výsledného produktu, čímž podstatně zvyšují ekonomickou efektivitu jejich zhodnocování, ale především celého provozu bioplynové stanice, fortifikující svou technologii přidáváním bioalginátů;
12. zvýšená intenzita řízené biodegradace činí způsob zhodnocování organických odpadů touto cestou nejenom ekonomicky výhodnější, ale také i nezanedbatelně bezpečnější s ohledem na jejich interakci se složkami biotického prostředí;
13. použití bioalginátů podporuje formování spektra vlastností finálního produktu tohoto biotechnologického odpadu ve smyslu hygienických a ekotoxikologických požadavků Evropské unie i našich normativů.

4. Cíl práce

Odborným podkladem této příručky bude evropský dokument BREF pro kategorii č. 6.4 a) a 6.5 přílohy č. 1 k zákonu č. 76/2002 Sb., o integrované prevenci a omezení znečištění, ve znění pozdějších předpisů „Jatka a zařízení na zneškodňování zvířecích těl a živočišného odpadu“.

Stávající provozovatelé asanačních podniků a pracovníci státní správy řeší problematiku možného uplatnění a využití masokostní moučky v rámci kejdového hospodářství zemědělských provozů za účelem využití v technologii bioplynových stanic faremního typu.

Obsahem příručky bude řešení a vývoj nových biotechnologií jako možného návrhu nové a použitelné BAT technologie pro využití masokostní moučky v provozech faremních bioplynových stanic, provedení rešerše dostupných informací, jejich praktického ověření a uplatnění v praxi.

5. Metodika

Experimentální fermentor (o pracovním objemu 70m³) tak byl v úvodní fázi ponechán bez přísunu substrátu s cílem dosáhnout jeho produkčního minima a co nejlepšího rozkladu zbytkové organické složky přítomné ve fermentoru.

Po ustálení minimálního produkčního stavu byl do fermentoru jednorázově aplikován přípravek Bio-Algeen WKL v ředění 28 l přípravku na 1m³ vody a bylo sledováno, zda započne rozklad dosud nerozložených organických látek ve fermentoru a s tím spojená zvýšená produkce bioplynu. Kvůli hromadění kuchyňských odpadů, které bylo nutné zpracovat musel být pokus 3. 7. z provozních důvodů ukončen.

Množství produkovaného bioplynu bylo kontinuálně zaznamenáváno elektronickým záznamovým zařízením (clona), zároveň byla produkce každý den v 7h odečítána z instalovaného plynoměru.

Měření clonou a plynoměrem vykazují jistou diferenci, která je způsobena nepřesností clony. Hodnoty kontinuálně měřené na cloně tak lze brát spíše jako vývojový trend v čase. Hodnoty naměřené plynoměrem odpovídají skutečnému množství vyprodukovaného

bioplynu. Jednou denně probíhalo měření teploty ve fermentoru, měření pH a koncentrace metanu v bioplynu pomocí analyzátoru plynů.

Příprava a označení hodnocených vzorků:

Vzorek č. 1: kontrola (*digestátu + tradiční směs biologického materiálu, standardně používaného pro metanogenezi + 0,2 ml Bio-algeenu WKL*)

Vzorek č. 2: pokusný vzorek (*1 litr digestátu + tradiční směs biologického materiálu, standardně používaného pro metanogenezi + **MKM** + 0,2 ml Bio-algeenu WKL*)

(provozní dávka = 0,2 l přípravku B.A WKL /1m³ digestátu)

Bioalginátový přípravek byl před aplikací nejdříve primárně pečlivě rozmíchán ve užitkové vodě v poměru **1:100** a takto vzniklý rozředěný roztok byl pak v druhé fázi ředění znovu dobře promíchán se vzorkem digestátu a následně byl zahájen proces experimentální metanogeneze biomasy obohacené masokostní moučkou pod vlivem biolaginátu.

6. Vlastní řešení

Za relativně krátké období sledování v délce pouhých deseti dnů (technické a provozní důvody vedly k předčasnému ukončení sledování) byl v založeném experimentu, sledujícím možnou energetickou interakci mezi klasickou biomasou, tradičně vkládanou do fermentoru bioplynové stanice. Ta byla pro účely zadaného experimentu obohacena empiricky stanoveným podílem živočišného bílkovinného substrátu – v tomto případě kafilerní krevní moučkou.

Zatímco u srovnávací šarže bez kafilerního produktu byl zaznamenán pokles koncentrace amonného dusíku ve fermentoru o 22,1% a celkového dusíku o 13,6%. (tento velice pozitivní jev je přímým důsledkem bezprostředního vlivu ověřovaného biopreparátu, v tomto konkrétním případě tedy bioalginátu ve verzi Bio-algeen WKL.), kombinace s krevní moučkou reagovala značně odlišně, a to velmi překotnou metanogenezí s masivním uvolňováním amonných podílů.

| Sledované komponenty | 24. 6. 2008 | 3. 7. 2008 | rozdíl | % |
|--|-------------|------------|----------|--------|
| CHSK _(Cr) [g/l] | 83,55 | 107,95 | +24,40 | 29,2 |
| Sušina (TS) [%] | 8,45 | 7,19 | -1,26 | -14,9 |
| Org. sušina (oTS) [%] | 80,9 | 75,85 | - 5,05 | - 6,2 |
| Sušina v 1000g vzorku [g] | 84,5 | 71,9 | -12,60 | -14,9 |
| Org. sušina v 1000g vzorku [g] | 68,36 | 54,54 | -13,82 | - 20,2 |
| pH | 7,68 | 7,56 | - 0,12 | -1,6 |
| N-NH ₄ [g/l] | 4,142 | 3,226 | - 0,92 | - 22,1 |
| N _{celk.} [g/l] | 8,81 | 7,615 | -1,20 | -13,6 |
| mastné kyseliny (přepoč.na CH ₃ COOH) [mmol/l] | 112 | 81,3 | - 30,70 | - 27,4 |
| kys.octová [mg/l] | 81,5 | 89,4 | + 7,90 | + 9,7 |
| kys.propionová [mg/l] | 2450 | 570 | -1880,00 | - 76,7 |
| kys.isomáselná [mg/l] | 193,5 | 122 | - 71,50 | - 37,0 |
| kys.máselná [mg/l] | 20 | 17,35 | - 2,65 | -13,3 |

Tab. 3 Výsledky analýz proměn chemismu obsahu fermentoru BPS Brno – Černovice na začátku a na konci pokusu

Příčinou byl zřejmě vysoký proteinový potenciál, zakomponovaný ve struktuře krevní moučky, z níž bylo pod vlivem bioalginátem stimulované reprodukce biodegradačních mikrobiontů překotně odbourávána – desaminační procedurou – bílkovinná složka. A frakční podíl takového procesu je samozřejmě amoniak. Vzhledem k nečekané rychlosti těchto biochemických dějů nestačila rozvíjející se kooperativní bakteriální společenstva zareagovat mikrobiotechnologickou vazbou volných amonných radikálů – navzdory jejich výrazné podpoře bioalgináty – a nezvládnutelný uvolněný amoniak neprogramově unikal.

Při pokusech na BPS Brno – Černovice byly při tom zjištěny n kontrolním vzorku (bez přítomnosti bílkovinného substrátu) byly zjevné katalytické účinky zkoušeného biopreparátu na schopnost biomasy, obohacené pracovním (naředěným) roztokem bioalginátu (Bioalgeen WKL) redukovat kyselinu propionovou v biologickém obsahu fermentoru. Bioalginát se zde uplatnil jako mikrobiotechnologický stimulátor cílených dějů – tedy procesu metanogeneze. A to přímou podporou reprodukce metanogenních mikroorganismů, jejich intenzivního růstu a plné funkční disponovanosti.

Ze zkušeností získaných při zpracovávání etapy 1. a 2. funkčního úkolu lze proto říci, že ověřovaný biopreparát typu bioalginátů měl i zde prokazatelný pozitivní vliv na start metanogeneze, její protražovanou stimulaci a tím i prolongaci metanogenního procesu v reaktorech bioplynových stanic, stejně tak jako na intenzitu využití energetického potenciálu, obsaženého ve zpracovávané biomase.

Adice masokostní moučky do fermentované biomasy (experimentální vzorek) , za podpory souvisejících mikrobiotechnologických dějů přidavkem bioalginátů, však změnila přepokládaný průběh pokusu v tom smyslu, že došlo k velmi rychlé a velmi dynamické metanogenezi. Její průběh nesl znaky bouřlivé reakce a enormního uvolňování amoniakálních podílů.

Současně bylo ale také zjištěno, že z technického a mechanoskopického hlediska ve směsi přítomná masokostní moučka vytváří silně abrazivní hmotu, jejíž působení na mechanické součásti produkčního zařízení nelze označit za neškodné.

Na základě tohoto zjištění a s ohledem na neočekávanou spontaneitu uvolňování amonných složek byl tento experiment pozastaven a jeho dořešení odloženo na pozdější dobu – po laboratorní na následně poloprovozní fázi zjištěné :

- 1.) jednak možností minimalizace mechanického poškozování pohyblivých součástí fermentoru a
- 2.) in vitro provedené titraci vhodné kompozice tradiční biomasy a MKM do relace, dovolující efektivně kontrolovat, případně neutralizovat enormní uvolňování amonných podílů-.

Oba tyto závěry současně mohou být považovány i za inspirativní stimul k formulování dalšího funkčního úkolu, který by tuto bazální a dosud neprozkoumanou záležitost systematicky vyřešil nejméně do fáze poloprovozní použitelnosti

Současně se jeví být rovněž nezbytné zaměřit výzkumnou pozornost na definování reálné technické možnosti vedoucí k dostupné metodě vyloučení, případně neutralizace (zneškodnění) přechodu amonného dusíku do nebezpečné nedisociované formy při překrotném nebo jinak nadměrném uvolňování této složky ze směsi biomasy s MKM.

I když popisované experimenty nemohly být z výše uvedených závažných důvodů zcela dokončeny, získané zkušenosti a poznatky mají nezanedbatelnou cenu – zejména pak pro případné pokračování v daném záměru najít vhodné aplikační a technologické formy využití pro netradiční zhodnocování masokostních mouček a jim podobných substrátů.

Toto však nebylo při stávajícím vybavení pracoviště a v daném časovém prostoru možné seriózně zjistit a potvrdit. Jako náhradní řešení původního zadání, nahrazující mnohostranně málo vhodnou MKM, byla v popisovaném screeningovém experimentu dávkována do sledovaného fermentoru - jako skladebně příbuzná komponenta - krevní moučka (substrát do jisté míry podobný MKM), která byla do fermentoru aplikována jako kosubstrát.

Od jejího dalšího zpracovávání v tomto programu však bylo zatím, v důsledku problémů se stoupající koncentrací dusíku v produkovaném bioplynu ve fermentoru, a překrotné tvorbě bioplynu dočasně upuštěno.

Předpokládáme však, že sledování tohoto problému a exaktní ověření a definování vhodných kombinačních a koncentračních relací by mohlo být následujícím programem, který by tuto problematiku – jako ekonomicky i energeticky významnou – mohl a měl dále řešit a dořešit.

7. Výsledky a závěr

Pro současně probíhající výzkum a vývoj je jedním z velice důležitých úkolů stanovení limitní normy odbourávání biomasy v podobě MKM v závislosti na reakčním čase, a to jak u masokostních mouček samotných, tak i u jejich směsí s materiály celulóзовého typu (např. kukuřičná siláž), případně i u podobných bílkovinných materiálů.

Vzhledem ke specifickému průběhu popisovaného experimentu a při něm získaným zkušenostem a výsledkům lze konstatovat, že mikrobiotechnologické přípravky biolaginátového typu jsou schopny pozitivně působit i při zpracování substrátů bohatých na dusík jako je MKM.

Současně lze také z provedených sledování zcela realisticky odvozovat, že nadměrná relaxace amonných podílů při řízené metanogenezi bioplynu ze směsi biomasy s přídavkem masokostní (případně krevní) moučky není způsobována biostimulativním účinkem bioalginátů, ale kvantitativní nepřislusností vysoce koncentrovaného bílkovinného substrátu pro takovýto energetický proces

Jedná se však zatím pouze o hypotézu, kterou, bohužel, nebylo možné v podmínkách oslovených bioplynových stanic za stávajících podmínek - ať už z provozních nebo finančních důvodů - ověřit.

Poměrně vysoká produkce amoniaku, pocházejícího právě z procesu spontánní deaminace proteinových struktur je v této fázi zatím významným zdrojem rizikových problémů.

Podle Straky et al. (2007) MKM představují skutečný problém, protože jejich obsahy dusíku jsou extrémně vysoké a v důsledku toho pak může dojít k řadě provozních, ale i hygienických kolizních komplikací.

Nelze při tom pominout ani fakt, že může docházet také i k intoxikaci biodegradačních a hlavně pak metanogenních kultur uvolňovanými vysokými obsahy nedisociovaného amoniaku a následně až k úplnému kolapsu procesu.

Toto je dále nutné podpořit ještě i řešením problémů s odlišnou homogenitou vsázky, mechanické problémy se zbytky "kostí" v provozu těchto technologií, ale je nutno pečlivě zvážít a vyhodnotit vlivy tržního prostředí při úvahách o používání MKM v při energetickém využívání a relaci jejich uplatnění pro hnojení a krmení.."

8. Přehled použité literatury

1. Ahlgrimm, Heinz-Jürgen (1989)
Agricultural biogas plants : a source of alternative energy?
In: Hellebrand J, Sager D (Herausgeber). Proceedings of the 4th International Conference Physical Properties of Agricultural Materials and their Influence on Technological Processes (4th ICPPAM) : Rostock, September 4-8, 1989 ; vol. 1. Academy of Agricultural Sciences of the German Democratic Republic, 1-8.
2. Ahrens, Thorsten; Weiland, Peter (2007)
Biomethane for future mobility.
Landbauforschung Völkenrode, Band 57, Sešit 1, str. 71-79, ISSN: 0458-6859
[pdf document \(1269 KB\)](#)
3. Ahrens, Thorsten; Weiland, Peter (2005)
Energetical utilisation of biogas with PEM : fuel cell technologies.
In: Lens Piet, Westermann Peter, Haberbauer Marianne, Moreno Angelo (Herausgeber). Biofuels for fuel cells : renewable energy from biomass fermentation. London : IWA Publ., 457-465, Integrated environmental technology series , ISBN10: 1-84339-092-2
4. Ahrens, Thorsten; Weiland, Peter (2004)
Energetical utilisation of biogas with PEM-FC-Technology.
In: Wehrhan Björn (Herausgeber). 5. FKS-Symposium "Nachhaltige Energiewirtschaft und Klimaschutz in der Region" : 17. und 18. Juni 2004, Braunschweig. Braunschweig : 13 str.,
5. Alberda, T. (1980):
Possibilities of dry matter production from forage plants under different climatic conditions. In: Proc. XIII Int. Grassland Congress, Berlin, s. 61–69.
6. Amon, T., Kryvoruchko, V., Amon, B., Zollitsch, W., Pötsch, E. (2004):
Biomass production from maize and clover grass estimated with the methane energy value system.In: EurAgEng: AgEng2004 Engineering the Future, 12 – 16 September 2004, Leuven, Belgium
7. Baader, Wolfgang (Herausgeber) (1992)
Biotechnologies for pollution control and energy : proceedings of the 3rd workshop of the Working Group on Biogas Production Technologies, CNREE Network on Biomass Production and Conversion for Energy, Braunschweig, Germany, 5-7 May 1992.
[Rome] : FAO, 544 Seiten , REUR technical serie 21
8. Baader, Wolfgang (1990)
Biogas technology and implementation in the Federal Republic of Germany Report of International Conference on Biogas : technologies and implementation strategies.
In: Proceedings : International Conference on Biogas Technologies and Implementation Strategies, Pune (India), 10-15 Jan 1990. Eschborn : GTZ, 43-65,
9. Baader, Wolfgang (1990)
International conference on biogas technologies and implementation strategies january 10th to 15th, 1990, Pune, India ; report.Bremen : BORDA, 593 s.
10. Baier U., Schmidheiny P. (1997):
Enhanced anaerobic degradation of mechanically digested biosolids. *Wat. Sci. Tech.* 36, No 11, 137-146.
11. Barnes, S.P., Keller, J. (2003):
Cellulosic waste degradation by rumen-enhanced anaerobic digestion. *Water Science and Technology* Vol 48 No 4 pp 155–162

12. Braun R., Kirchmayr R., Laaber M., Madlenek R.: **Aufbau eines Bewertungssystems für Biogasanlagen – „Gütesiegel Biogas“**, 3. Zwischenbericht, Energiesysteme der Zukunft, Číslo projektu 807742, vydáno 31. 3. 2006, Braun et al., 2006)
13. Budňáková, M. (2005): **Využití odpadů v zemědělství**. Biom.cz [online]. 2005-09-12 [cit. 2007-10-27]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/index.shtml?x=546892>>. ISSN: 1801-2655.
14. Clemens, Joachim; Trimborn, Manfred; Weiland, Peter; Amon, Barbara (2006) **Mitigation of greenhouse gas emissions by anaerobic digestion of cattle slurry**. Agriculture, ecosystems and environment, Svazek 112, sešit 2-3, str. 171-177, ISSN: 0167-8809
15. Diguta, S., Jurcoane, F., Israel-Roming, M.3 Brule, M.3 Mukengele, A., Lemmer, H., Oechsner, H (2007): **Studies concerning enzymatic hydrolysis of energy crops**; University of Bucharest; Received: 15th Feb. 2007 / Accepted: 20th April 2007 (2007)
16. Dittrich, V.: **Výroba energoplynu z odpadní dřevní hmoty**. Soukromý energetik,1, 7; únor 1996,s.20 – 29.+
17. Formánek, J. (2007): **Logistika při nakládání s vedlejšími živočišnými produkty**. Sborník z konference a odborného semináře „Právní požadavky využívání vedlejších živočišných produktů v podmínkách bioplynových stanic, kompostáren a asanačních podniků“, MZLU v Brně, 7.-8. 6. 2007, s. 35-41. ISBN: 978-80-7375-072-5
18. Gerhardt, V. Pelenc, M. Buml, m: (2007): **Application of hydrolytic enzymes in the agricultural biogas production: Results from practical applications in Germany**; BiotechnologyJournal, Vol. 2 (12), 2007, p. 1481-1484
19. Gollackner, M: **Projekt: Graskraftwerk Reitbach. Biogas aus Wiesengras – Energie ohne Ende**; Energiewerkstatt; 11.08.2006, S 1-8 (2006)
20 Hahne, Jochen; Janssen, Jan; Schuchardt, Frank; Sonnenberg, Hans (1992) **Treatment of liquid manure with nutrient recovery**. In: Biotechnologies for pollution.Production Technologies, CNREE Network on Biomass Production and Conversion for Energy, Braunschweig, Germany, 5-7 May 1992. Rom, Italy : FAO, 226-244,
21. Jelínek, A., Altman, V., Andrt, M., Černík, B., Plíva, P., Jakešová, H. (2001) **Hospodaření a a manipulace s odpady ze zemědělství a venkovských sídel**. Agrospoj, SAVOV, Praha.
22. Kamarád L.(2007), **Možnosti využití zbytkového skládkového bioplynu uzavřené skládky**, Diplomová práce, MZLU Brno, Brno 2007
23. Lazarovits, G., a kol. (2000): **Utilization of high nitrogen and swine manure amendments for control of soil-borne diseases: efficacy and mode of action**. Proceedings of the Fifth International Symposium on Chemical and Non-Chemical Soil and Substrate Disinfestation, Torino, Italy, 11-15 September, Acta- Horticulturae. No. 532, 59-64.
24. Lehtomäki, A. (2006): **Biogas production from energy crop and crop residues**. Disertační práce. Jyväskylä, University of Jyväskylä.
25. Lüllmann, H., Mohr, K, Wehling, M. (2004): **Farmakologie a toxikologie**. Avicenum, Praha, 2004, 720 s.
26. Magera, Josef (2008) **Poznatky z provozu bioplynových stanic ve Velkých Albrechticích**. Seminář „ Biomasa jako zdroj energie II“ 28. – 29. února 2008 v Rožnově pod Radhoštěm.

27. Mänhert, P., Heiermann, M. and Linke, B. (2005):
Batch and Semi-continuous Biomas Production from Different Grass Species. Agricultural Engineering Internationsl: the CIGR Ejournal. Manuscript EE 05 010. Vol. VII.
28. McCarty, P.L., Young, L.Y., Gossett, J.M., Stuckey, D.C. and Healy, Jr. J.B. (1976): **Heat treatment for increasing yields from organic materials.** In Schlegel, H.G. and Barnen, J.(Ed) Microbial Energy Conversion. (179 - 199) Göttingen
29. Pearce, D. (1996): **Ekonomie a výzva ke globální ochraně životního prostředí.** In: Ekonomie životního prostředí a ekologická politika. Nakladatel. a vydavatelství litomyšlského semináře, Praha, 1996. 352 s.
30. Prochnow, A., Heiermann, M., Drenckhan, A., Schelle, H. (2005):
Seasonal Pattern of Biomethanisation of Grass from Landscape Management. Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal. Manuscript EE 05 011. Vol. VII. December.
31. Růžička, J.: **Mikrobiologie pro technology životního prostředí;** Brno, Vysoké učení technické v Brně 1999, 124 s..
32. Sanchez Hernandez, E. P.; Weiland, Peter; Travieso Cordoba, L. (1992) **Final treatment for cattle manure using immobilized microalgae: study of the support media.** REUR technical series, svazek 21, str. 213-225, rawan, Tjahjono (2007) **New palm oil mill processes and the impact on EFB and POME utilization.**In: International Conference on Oil Palm and Environment : Bali ; 2007.11.15-16 Jakarta , 14 stran,
33. Straka,F., Kunčarová, M., Lacek, P. (2007) **:Optimalizace vsázek pro bioplynové stanice při použití biomasy, živočišných odpadů nebo dalších možných vedlejších živočišných produktů,** Ústav pro výzkum a využití paliv a.s., Praha 2007
34. Tritt, W. P.,; Baader, W. (1992):
Biomethanation of slaughterhouse wastes in pilot-scale.
REUR technical series, Sv. 21, str. 371-394, Weiland, Peter (2008)
Impact of competition claims for food and energy on German biogas production.In: The PROBIOGAS (UK) Seminar : Ludlow 17th April 08 ; organised by Task 37 (UK). 10 str.
35. Vostoupal, B., Šoch, M., Jelínek, a., Plíva, P., Gjurov, V. (2006). **Bioalgináty a biodegradace.** Sborník referátů z mezinárodní konference DDD VII. Přívorovy dny, Poděbrady 2006 .
36. Ward, A.J. et al., (2008):
Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources, Bioresour. Technol. doi:10.1016/j.biortech.2008.02.044 in press
37. Weiland, Peter (2007)
Biogas from energy crops : techno-scientific evaluation of the fast growing biogas market in Germany. NJF report, Sv 10.2007,10, 4 str.
38. Weiland, P. (2005)
Results and bottle necks of energy crop digestion plants - required process technology innovations. In: Proceedings "Energy, crops & biogas - pathways to success? Utrecht, 22.09.2005. Utrecht : IEA, 9 stran.
39. Weiland, P. (2003)
Agricultural biogas plants : actual state and future trends.In: 6. Internationale Tagung "Bau, Technik und Umwelt in der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung" : Vechta ; 2003.03.25-27 Münster:KTBL-Schriften-Vertrieb im Landwirtschaftsverlag, 336-341, ISBN10: 3-7843-2151-8

40. Weiland, P. (2003)
Production and energetic use of biogas from energy crops and wastes in Germany. Applied biochemistry and biotechnology, Svaz. 109(2003)1-3, str. 263-274, ISSN: 0273-2289
41. Weiland, P. (2002)
Efficient technologies for the production and energetic use of biogas.
 In: Kalyuzhnyi Sergey V (Herausgeber). Anaerobic digestion for sustainability in waste (water) treatment and re-use : proceedings of 7th FAO/SREN-Workshop, 19-22 May 2002, Moscow, Russia ; vol. 2. Moscow : Moscow State University, 299-308,
42. Weiland, P. (2002)
Process, technique and typical application of biogas technology in Germany.
 In: Biogas International 2002 : 17.-19. Januar 2002, ICC und Messe Berlin : conference script. Reutlingen : erneuerbare energien Kommunikations- und Informationsservice, 11 stran,
43. Weiland, P. (2001)
Cofermentation of biogenic wastes and energy crops : status and recent developments.In: European Science Foundation / Standing Committee for Physical and Engineering Sciences (Herausgeber). ESF/PESC Exploratory Workshop on "The need for research towards biogas usage in fuel cells : a strategic question for the European energy autonomy", Steyr, Austria, 1-4 April 2001. Steyr : PROFACTOR, 10 stran.
44. Weiland, P. (1994)
Experience with different demonstration plants for an environmental compatible treatment. In: FAO-REUR Technical Series "Biogas technology as an environmental solution to pollution". Rom, Italy : FAO, 1-10 s.
45. Weiland, P. (1992)
Anaerobic fluidized bed reactors with PUR carriers. REUR technical series, Band 21, str.175-183,
46. Weiland, P., Ahlgrimm, H. (1992)
Biogasification of solid residues from agriculture and agro-industry. REUR technical series, Band 21, str. 358-365.
47. Weiland, P., Hassan, E. (2001)
Production of biogas from forage beets. In: 9th World Congress Anaerobic Digestion 2001 : September 2-6, 2001 Antwerpen, Belgium ; Proceedings díl 2. Antwerpen : Technologisch Instituut, 631-633, ISBN10: 90-76019-16-9
48. Weiland, P., Rieger, Ch. (2005)
Experience report from the evaluation of 60 agricultural biogas plants in Germany.
 In: 7th FAO/SREN-Workshop "The future of biogas for sustainable energy production in Europe", 30 Nov - 2 Dec 2005, Uppsala. ohne Verlag, 9 str.
49. Weiland, P., Rieger, Ch., Ehrmann, T. (2003)
Biogas technology in Germany : evaluation of the actual state and future trends. In: 27. International Exhibition-Congress on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology ; Frankfurt am Main, 19-24 May 2003. Frankfurt Main : Dechema, 65, englisch
50. Weiland, P., Rieger, Ch., Ehrmann, T., (2003)
Evaluation of the newest biogas plants in Germany with respect to renewable energy production, greenhouse gas reduction and nutrient management. In: Al Seadi Teodorita (Herausgeber). The future of biogas in Europe II : European Biogas Workshop, October 2-4, 2003, University of Southern Denmark Esbjerg/Denmark. Esbjerg : University, 44-50,

51. Xiaoming, W., Cong, Li., Chenlu, S.,; Zhenjun, S., Rahmann, G. (2004)
The importance and impact of biogas production in organic farming systems in China: the case of the "China Man Village/District of Beijing". In: Tielkes Eric, Hülsebusch Christian (Herausgeber). Tropentag 2005 : The Global Food & Product Chain - Dynamics, Innovations, Conflicts, Strategies ; book of abstracts ; University of Hohenheim, Stuttgart, October 11-13, 2005. 307, ISBN10: 3-00-017063
52. Záborská J. (2008):
Možnosti anaerobního zpracování bioodpadů, Sborník příspěvků z konference „Bioplyn 2008“, České Budějovice 2008
53. Zhang, Y.H.P., Lyn, L.R. (2004):
Toward an Aggregated Understanding of Enzymatic Hydrolysis of Cellulose: Noncomplexed Cellulase Systems Biotechnology and Bioengineering ,Vol. 88, No. 7, 797-824.
- 54 -, : Top agrar, Das Magazin für moderne Landwirtschaft., *Biogas: Strom aus Gülle und Biomasse. Planung, Technik, Förderung, Rendite.* (2000) ISBN 3-7843-3075-4

Prameny na elektronických adresách

www.kh-kinetic.cz/home/velke/bioplynovestance.html - 17k

www.bioplyn.cz/at_suroviny.htm -

www.rynholec.cz/download/Poznatky_z_BPS_Albrechtice.doc

www.chytrazaba.cz/aktuality/74/bps-budoucnost-komunalni-energetiky-a-odpadoveho-hospodarstvi - 19k

cs.wikipedia.org/wiki/Masokostní_moučka - 25k

www.kh-kinetic.cz/home/velke/bioplynovestance.html - 17k

www.bioprim.cz

<http://www.ktbl.de/english/article/lt6-05e.htm>

<http://www.ias.ac.in/currensci/jul10/articles13.htm>

<http://stary.biom.cz/publikace/bioplyn/index.html>

<http://www.eeci.net/archive/biobase/B10251.html>

<http://www.biogas.ch/f+e/grasbasi.htm>

http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&list_uids=14531447&dopt=

www.bioalgeen.cz

9. Přílohy

9.1 Přehled o aplikovaných grafech

| Graf č. | O b s a h | str. |
|----------------|---|-------------|
| 1 | Hodnota pH a závislost disociační rovnováhy $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (polynomická datová regrese dle Lideho) | 10 |
| 2 | Rozdělení koncentrace $\text{NH}_4\text{-N}$ u BPS-ODP (Braun et al., 2006) | 11 |
| 3 | Chemické složení MKM (Straka a kol.) | 12 |
| 4 | Skupinové složení MKM (dle Straky a kol.) | 12 |
| 5 | Rovnovážný diagram koncentrace $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ pro 0,1 M roztok (dle Straky) | 13 |

9.2 Přehled o aplikovaných tabulkách

| Tabulka č. | O b s a h – o r i e n t a c e t a b u l k y | Strana |
|-------------------|--|---------------|
| 1 | Vybrané fyzikální vlastnosti metanu | 6 |
| 2 | Produktivita různých substrátových skupin v procesu biometanizace | 9 |
| 3 | Orientační příklady obsahu sušiny a poměrů C/N ve vybraných surovinách | 14 |
| 4 | Výsledky analýz proměn chemismu obsahu fermentor BPS Brno– Černovice na začátku a na konci pokusu | 21 |

9.3

Tabulkový přehled použitých zkratk, značek a symbolů

| Zkratka - symbol – značka | V y s v ě t l e n í - v ý z n a m |
|------------------------------|---|
| BPS | bioplynová stanice |
| BPS - OZ | bioplynová stanice zpracovávající materiál typu obnovitelného zdroje |
| BPS - ODP | bioplynová stanice zpracovávající odpadní hmoty |
| BSK-5 | biologická spotřeba kyslíku – ukazatel |
| CH ₄ | metan |
| C:N | poměr uhlíku k dusíku ve zpracovávané směsi, je důležitý pro správnou úroveň anaerobní dekompozice (opt. 25-30) . Indikátor úspěšnosti rozkladných dějů |
| ČOV | čistírna odpadních vod |
| D | digestát |
| HCl | kyselina chlorovodíková |
| HJ | homogenizační jímka |
| CHSK | chemická spotřeba kyslíku |
| IPPC | symbol programu integrované prevence a kontroly znečišťování (Integrated Prevention Pollution and Control) |
| KJ | kilojoul (kilodžoul) – násobek jednotky práce a energie |
| kW | výkonová jednotka - kilowatt |
| MJ | megajoul (megadžoul) - násobek jednotky práce a energie |
| MKM | masokostní moučka |
| MZLU | Mendelova zemědělská a lesnická universita v Brně |
| MZe | ministerstvo zemědělství |
| m.Vtg oTs | výraz pro výpočet výtěžnosti bioplynu z organického materiálu |
| N _{cel.} | výraz pro vyjádření obsahu celkového dusíku |
| NH ₄ | čpavek - amoniak |
| oTc | organická sušina |
| OZ | obnovitelný zdroj |
| pH | symbol pro vyjádření určité chemické reakce (reciproční hodnota koncentrace vodíkových iontů) |
| VFA | nižší karbové kyseliny |
| VÚZT | Výzkumný ústav zemědělské techniky v Praze |
| % hm. | hmotnostní procento |

