

# MOŽNOSTI MATERIÁLOVÉHO A ENERGETICKÉHO VYUŽITIA OBILNÝCH A KUKURIČNÝCH LIEHOVARNICKÝCH VÝPALKOV

Ing. Vladimír HLAVAČKA, Ph.D.

EVH SK, s.r.o., Kopčianska 20, SK - 852 01 Bratislava 5; evhsk@stonline.sk

## 1 ÚVOD

Obilné / kukuričné výpalky sú vedľajším produktom po destilácii etanolu zo zápary, získanej fermentáciou škrobu z pôvodnej suroviny, rozloženého na utilizovateľné sacharidy. Výpalky sú kyslé (pH = 3,0-4,8) a predstavujú značný potenciál znečistenia zložiek životného prostredia ( $ChSK_{Cr} = 50-140 \text{ kg.m}^{-3}$ ), najmä vody a pôdy. Obsahujú tie zložky primárnej suroviny, ktoré neprekvasili na etanol ani iné produkty liehového kvasenia - všetky rozpustné a nerozpustné zložky suroviny, zbavené pri teplote destilácie prchajúcich zlúčenín.

Zloženie týchto výpalkov býva neštandardné - závisí od druhu, kvality a predúpravy vstupnej suroviny, metódy práce liehovaru, podmienok kvasenia, stupňa prekvasenia zápary a od spôsobu riadenia procesu destilácie. Tieto výrobné parametre majú tiež vplyv na množstvo produkovaných liehovarských výpalkov na hmotnostnú jednotku spracovanej suroviny resp. na  $\text{m}^3$  získaného etanolu (8-12  $\text{m}^3.\text{m}^{-3}$  pri starších a 4-9  $\text{m}^3.\text{m}^{-3}$  pri novších technológiách).

Na kvalitu obilných výpalkov má vplyv spôsob a rýchlosť ich spracovania. V okamihu odťahu z destilačnej kolóny sú prakticky sterilné (samozrejme až na výskyt neseparovaných kvasiniek), veľmi rýchlo však podliehajú mikrobiálnemu rozkladu. Navyše, ak sa ihneď nespracujú, sú veľmi rýchlo kontaminované aj sekundárne (najmä plesňami).

Tab.1 Kvalita pšeničných výpalkov (z 9 liehovarov SR / ČR; n = počet vzoriek)

	jedn.	n	surové výpalky		fugát	
$ChSK_{Cr}$ (hom. / filtr.)	$\text{kg.m}^{-3}$	26	50-140	27-110	32-94	25-86
$BSK_5$ (hom. / filtr.)		22	36-100	26-85	24-52,5	21-48
$RL_{105^\circ\text{C}}$		44	17,5 - 58		15,2 - 43	
strata žih. RL (550°C)	%	26	92,0 - 98,6		92,0 - 98,4	
$NL_{105^\circ\text{C}}$	$\text{kg.m}^{-3}$	44	2,9 - 42		1,35 - 7,6	
$N_{Kj}$ (homog.)		18	1,42 - 3,35		1,16 - 2,5	
$P_{celk}$ (filtr.)		12	0,14 - 0,35		0,14 - 0,3	
Ca (sedim.)	$\text{g.m}^{-3}$	12	30 - 230		25 - 230	
K (sedim.)		12	520 - 620		500 - 600	

Tab.2 Kvalita tuhej fázy po odstredení pšeničných výpalkov (18 vzoriek)

celková sušina (105 °C)	19,2 - 33,5 %	tuky celkové (bez hydrolýzy)	1,02 - 3,16 %
popol (550 °C)	0,33 - 0,83 %		
piesok	0,08 - 0,31 %	bielkoviny	0,84 - 1,05 %

Údajov o kukuričných výpalkoch je v literatúre aj v odbornej liehovarskej praxi podstatne menej - zodpovedá to nižšiemu počtu liehovarov na kukuricu (čo sa zmení po vybudovaní aspoň časti plánovaných závodov na bioetanol).

Tab.3 Priemerná kvalita výpalkov z obilia a kukurice podľa odbornej literatúry

	jedn.	pšenica	jačmeň	raž	kukurica
produkcia (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> etanolu)		8,2 - 10,3	5,7 - 12,5	??	9,3 - 11,7
ChSK <sub>Cr</sub>	kg.m <sup>-3</sup>	50 - 130	50 - 135	16,5 - 58	55 - 97
BSK <sub>5</sub>		26 - 52	26 - 88	11 - 37,5	27 - 45
N <sub>celk</sub>		1,5 - 3,3	1,5 - 8,2	0,5 - 1,2	0,5 - 1,0
P <sub>celk</sub>		0,16-0,25	0,17 - ?	0,15 - 0,6	0,22 - 1,1
počet literárnych údajov		17	7	5	6

## 2 KRMOVINÁRSKO-ENERGETICKÉ VYUŽITIE OBILNÝCH VÝPALKOV

Krmna hodnota obilných resp. kukuričných výpalkov sa udáva na úrovni 25-35 % krmnej hodnoty primárnej suroviny. Oproti tejto pôvodnej surovine sú výpalky bohatšie na stráviteľné N-látky (bielkoviny, dextríny, aminokyseliny ...), pričom obsahujú aj ďalšie nutrične významné zložky - makro- a mikronutrienty - neskvasiteľné resp. neskvasené sacharidy, pentózy, tuky, vlákninu, vitamíny, soli K a P, ďalej vedľajšie produkty kvasenia (glycerol a iné prirodzené vyššie alkoholy, kyselinu mliečnu, jantárovú ...) atď. Ak však nie je zabezpečený odbyt (dostatočný počet hospodárskych zvierat) a pri väčších vzdialenostiach na prepravu bývajú s odbytom výpalkov na priame skrmovanie problémy (náklady na dopravu, rýchly rozklad, sekundárna kontaminácia ...).

Pri odstredovaní horúcich výpalkov sa potom necháva skrmovať už len tuhá fáza (15-20 % pôvodných výpalkov), teda sa „nevozí voda“ a odvoz môžu vykonávať mechanizmy, ktoré privádzajú obilie resp. kukuricu. Údržnosť tuhej fázy (pôvodne max. 24 h) sa nám aplikáciou vhodných druhov fungicídov (povolených krmovinárskym kódexom) podarilo zvýšiť na 4-6 d, čo postačuje na prevoz a dočasné uskladnenie výpalkov pred skfmením. Zabezpečili sme aj dlhodobé krmne skúšky s pšeničnými výpalkami, ktoré potvrdili, že tuhú zložku výpalkov celkom logicky zvieratá bez problémov prijímajú (pri skúškach išlo o hovädzí dobytok). Navyše došlo aj ku štatisticky významnému zvýšeniu laktácie kráv, čo jednoznačne potvrdili majitelia zvierat.

Pre prípad nezabezpečenia či zlyhania odbytu tuhej fázy na skrmovanie sme preverili aj možnosť jej sušenia a spaľovania. Štandardnou metódou bola určená výhrevnosť sušenej tuhej fázy pšeničných výpalkov  $\approx 42,4$  MJ.kg<sup>-1</sup>, teda porovnateľná s kvalitnými palivami (napr. vykurovacím olejom). Úspešne bolo odskúšané aj briketovanie tejto suroviny (aj bez externého pojiva) - pevnosťou a lámavosťou sú tieto brikety podobné tým z hrubších drevených pilín.

Obilné a kukuričné liehovarské výpalky sú prirodzeným materiálom, teda neobsahujú žiadne rizikové zložky (polutanty) - ich spaľovaním sa neprodukujú nežiadúce emisie. Pri termickej analýze (určovaní spaľného tepla a výhrevnosti pšeničných výpalkov) boli zaznamenané výrazne podlimitné hodnoty pre všetky rozhodujúce zložky znečisťovania ovzdušia (tuhé látky - prach, SO<sub>2</sub> aj NO<sub>x</sub>).

Za najperspektívnejší a „najlákavejší spôsob“ energetického využívania obilných a kukuričných výpalkov možno jednoznačne považovať ich cielený anaeróbny rozklad na bioplyn. Logicky však musí za tým nasledovať doriešenie odseparovanej kalovej vody - biologické (oxické) dočistenie - obvykle spolu s ďalšími odpadovými vodami liehovaru (oplachy, lutrové a splaškové vody ...).

V literatúre je pre tieto organické substráty pomerne málo relevantných údajov, nezistili sme dokonca žiadne väčšie funkčné zariadenie s prevádzkovou kapacitou. Z týchto dôvodov sme postupne zrealizovali dlhodobé laboratórne modelovanie anaeróbného rozkladu obilných výpalkov (neskôr aj kukuričných) s analytickou kontrolou kalovej vody a bioplynu. Cieľom bolo získať rozhodujúce informácie o priebehu procesu resp. základné údaje pre voľbu zaťažovacích a ďalších technologických parametrov anaeróbného procesu rozkladu pšeničných výpalkov v mezofilných podmienkach pre reálne anaeróbne reaktory.

Pre pšeničné výpalky boli získané základné údaje, uplatniteľné v praxi na reálny návrh tejto technológie (vedome vychádzame z najhorších údajov !):

- špecifická produkcia bioplynu  $\geq 0,40 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  dodanej ChSK<sub>Cr</sub>  
 $\geq 40 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$  výpalkov
- špecifická produkcia metánu  $\geq 0,25 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  dodanej ChSK<sub>Cr</sub>  
 $\geq 25,3 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$  výpalkov
- energetický obsah bioplynu  $\approx 8,85 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  ChSK<sub>Cr</sub>  
 $\approx 895 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  výpalkov
- účinnosť odstraňovania ChSK<sub>Cr</sub>  $\geq 92 \%$

Žiaľ, konkrétnejšie údaje nemôžeme publikovať, nakoľko nemáme súhlas súkromných subjektov, financujúcich modelovanie a štúdie. Navyše - vzhľadom na výrazný nedostatok konkrétnych použiteľných technologických údajov v akýchkoľvek publikačných zdrojoch, považujeme prevažnú časť získaných údajov za svoje know-how. Ide o „obchodovateľné“ informácie na prípravu predprojektových štúdií, reálne projektové práce a najmä na realizáciu cielene pripravovaných bioplynových staníc s jediným organickým substrátom - fugátom po odstredení pšeničných resp. kukuričných výpalkov.

Jednoznačne tu treba zdôrazniť, že naše technologické riešenie pre realizáciu v praxi počítá s 2- až 4-násobným objemovým (látkovým) zaťažením B<sub>v</sub>(ChSK<sub>Cr</sub>) ako navrhujú pre obdobné riešenia (s podobnými, ale prevažne zmesnými organickými substrátmi rastlinného pôvodu) konkurenčné inžiniersko-projekčné organizácie. Vychádzame z výrazne nižšej potrebnej doby mezofilnej anaeróbnej biodegradácie fugátu kukuričných resp. obilných výpalkov. Logicky z toho vyplýva aj potreba výrazne menšieho funkčného objemu anaeróbného reaktora (po zohľadnení žiaducej recirkulácie), teda aj výrazne nižšia investícia.

Bezpodmienečne si však treba uvedomiť jeden fakt - liehovarské výpalky nie sú odpadová voda (ani „koncentrovaná odpadová voda“), teda uplatňovať

klasické čistiarenské riešenie (hoci aj s anaeróbnou technológiou) je v tomto prípade nevhodné, ba až riskantné.

Prvým dôležitým krokom v rámci komplexného spracovávania obilných alebo kukuričných výpalkov sa ukazuje ich dekantáčne odstredovanie. Za jeden z dôvodov, prečo treba čerstvé výpalky ešte za horúce odstrediť, považujeme bezproblémovjšie využitie odstredenej tuhej fázy na krmne účely (napr. aj s možnosťou predĺženia trvanlivosti). Druhým faktorom je veľká nekonzistentnosť oboch separovaných fáz (tuhej zložky a fugátu) - ich rozdielne reologické a iné fyzikálne vlastnosti dôležité pre ďalšie racionálne spracovávanie tohto média. Rozhodujúcim faktorom však predovšetkým je výrazne rozdielna doba rozkladu oboch fáz za anaeróbných podmienok (z hľadiska zloženia úplne pochopiteľná).

Odstredovanie čerstvých horúcich obilných výpalkov už praktizuje zopár liehovarov v SR. Kvôli konštantnosti nátoky do dekantéra sa vyžaduje zberná nádrž na výpalky. Tuhá fáza sa zhromažďuje v prepravnom kontajneri resp. na ložnej ploche automobilu. Neodporúča sa jej akumulácia v priestoroch liehovare - je to jedna manipulačná operácia navyše s rizikom sekundárnej kontaminácie.

Kvapalnú fázu odstredených výpalkov (fugát) možno teda jednoznačne zaradiť medzi veľmi vhodné organické substráty na cielenú produkciu bioplynu. Jeho energetická hodnota je  $\geq 23 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$  (závisí od obsahu  $\text{CH}_4$  v bioplyne). Pri technológii anaeróbného rozkladu fugátu obilných resp. kukuričných výpalkov je však treba dodržiavať určité zákonitosti a technologické predpoklady. Väčšina vyplýva už priamo z charakteru tohto organického média - v prvom rade voľba vhodného anaeróbného reaktora a teplotného režimu, ďalej návrh zaťažovacích parametrov, vrátane nábehu procesu (otázka hydrolýzy a acidifikácie), riešenia makronutrientov, vyššieho obsahu S a pod. Napr. nižší až stredný obsah  $\text{H}_2\text{S}$  v bioplyne sa dá riešiť jeho post-úpravou, vyšší obsah  $\text{H}_2\text{S}$  však až zásahom do technológie výroby liehu (overené riešenie).

Klasický kontinuálne resp. diskontinuálne pracujúci obilný resp. kukuričný liehovar je veľkým „žráčom“ energie - najmä na technologické účely predúpravy suroviny a destiláciu. Náhrada časti tejto energie z iných zdrojov je preto veľmi vítaná. Do úvahy potom pripadá buď priame spaľovanie bioplynu v kotloch s horákmi, umožňujúcimi prepínať medzi zemným plynom a bioplynom, ale tiež kogenerácia. Zhruba asi 1/3 celkového energetického obsahu bioplynu možno priamo pretransformovať na elektrickú energiu a asi 2/3 na tepelnú energiu. Prepočty ukazujú dokonca na veľmi výhodnú cenu takto získanej energie.

### **3 INÉ MOŽNOSTI SPRACOVÁVANIA OBILNÝCH VÝPALKOV**

V minulosti bolo najrozšírenejším spôsobom likvidácie liehovarníckych výpalkov priame skrmovanie, využívajúce ich pomerne slušnú nutričnú hodnotu. Druhý najrozšírenejší postup využíval obsah týchto cenných zložiek na hnojivé závlahy. Pri dnešnej recesii poľnohospodárstva (rastlinnej aj živočíšnej výroby) sú však oba tieto jednoduché a účinné postupy viac či menej už nereálne. Preto treba hľadať iné racionálne a ekonomicky prijateľné riešenia.

Možné je výpalky - samotné príp. v ich kombinácii s inými vhodnými materiálmi - spracovávať aj sušením a spaľovaním resp. ich zakoncentrovaním (odparka / membránové systémy) a granuláciou na hodnotné a uskladniteľné

krmivo. Ekonomické rozbery klasického sušenia (či už priamo resp. po vhodnej koagulácii proteínových zložiek) však doteraz vychádzali pomerne nepriaznivo. Napr. kombinácia granulácie a fluidného sušenia s využitím „odpadového“ tepla liehovaru však môže viesť k ekonomicky zaujímavejším riešeniam. Vzhľadom na vysokú cieleňú spotrebu energie sú pre liehovary príznačné tiež prebytky tepelnej energie na konci výrobného reťazca (horúce samotné výpalky, lutrové vody a pod.), takže aj akákoľvek vhodná rekuperácia tepla je vždy vítaná.

Ak nie je zabezpečená separácia fáz resp. kde nie je uzatvorený reťazec recyklácie pri krmovinárskom využití (väčšinou chýba to najdôležitejšie - odbyt !) je alternatívou spracovávania výpalkov aj kompostácia. Toto riešenie spĺňa aj kritéria eventuálnej sezónnosti, aj lokálne a/alebo časovo obmedzeného odberu na skrmovanie. Prevažne je bez problémov ľahko realizovateľné aj priamo v liehovare či u jeho dodávateľov suroviny. Výpalky jednoznačne spĺňajú aj všetky kvalitatívne požiadavky pre kompostársku surovinu, v prípade kvapalnej fázy možno zároveň kalkulovať aj s jej zvlhčovacou funkciou. Treba však pamätať na vysokú aciditu výpalkov, čo je riešiteľné kombináciou s vhodnými odpadovými „alkalizujúcimi“ substrátmi prípadne úpravou pH. Porovnaním s priamou pôdnou aplikáciou má kompostácia výhodu v zmiernení acidity a v kombinovateľnosti rôznych substrátov (napr. pre lepšie využitie N-látok). Eliminujú sa komoditné, lokálne a časové obmedzenia rozvozu a aplikácie na polia a iné zelené plochy, nehovoriac o dobrej skladovateľnosti kompostu. Kompostácia je vhodnejšia aj po stránke hygieny (eliminuje niektoré skupiny mikroorganizmov aj o 2-3 rády.

#### 4 ZÁVER

Na malé aj stredné liehovary sa doteraz hľadalo len ako na potravinárske subjekty. Obilné aj kukuričné výpalky (všeobecnejšie všetky druhy) sú v nich nealternatívnym výrobným odpadom. Ten sa vyskytuje síce už dlhé desaťročia v takmer rovnakej kvalite, ale postupom času sa mení pohľad naň. V dnešnej dobe sa už výpalky právom radia medzi také cenné organické substráty ako je biomasa, fytomasa, dendromasa, koncentráty z rôznych potravinárskych výrob (tuky, krv, srvátka, rôzne organické kaly ...), odpady z reštaurácií a pod.

Tento príspevok si kládol za cieľ najmä upozorniť odbornú verejnosť aj na možnosti cieleňého spracovávania liehovarníckych výpalkov. Takýto prístup je dokonca z pohľadu platnej legislatívy a dlhodobých zámerov energetickej aj „odpadárskej“ politiky EÚ a SR preferovaný. Jednoznačne totiž ide o recyklačné riešenie - či už s akcentom na materiálové a/alebo energetické využitie tohto prirodzeného organického materiálu.

Podiel výroby elektrickej energie z alternatívnych (najmä obnoviteľných) zdrojov sa bude neustále zvyšovať. Pritom významnejšiu úlohu budú zohrávať aj technické alkoholy - najmä etanol, perspektívne (či perspektívnejšie ?) určite aj butanol. Čoraz častejšie sa objavuje výstavba či plány nových priemyselných liehovarov na výrobu bioetanolu. Tie sa majú stať „energetickými“ zásobárňami s priamou väzbou na riadenú cieleňú produkciu vybraných poľnohospodárskych komodít, pestovaných na nevyužívanej (?!?) pôde. Aj keď sú asi rovnako silné tábory priaznivcov aj odporcov týchto riešení (často s tvrdením o ich vplyve na celosvetový rast cien potravín), je zrejmé, že výstavba liehovarov na produkciu bioetanolu, energeticky výhodnejšieho biobutanolu, atď. zo škrobnatých surovín je fenoménom dnešnej a blízkej doby. Ak k tomu pripočítame plány na výrobu týchto

alebo iných alkoholov z cukrovej repy (príp. ťažkej šťavy) a renesanciu rôznych hydrolyzných programov (produkciu využiteľných sacharidov zo slamy, fytomasy, dendromasy atď.), musíme byť pripravení riešiť aj spracovanie produkovaných odpadov z týchto výrobných a problémy špecifických odpadových vôd z týchto „energetických postprodukcí“ (čomu sa v dnešnej dobe profesne u nás venuje pomerne málo odborníkov či firiem). Aby neboli takéto výroby len veľkým „strašiakom“ pre životné prostredie, musia byť vopred vyriešené nielen otázky zabezpečovania energií (výroby a transféru), ale súčasne zodpovedne vyriešené aj spracovávanie odpadov a čistenie procesových a odpadových vôd z týchto „energetických veľkovýrobní“.

## LITERATÚRA

- [1] ATV-Handbuch: Industrieabwasser-Lebensmittelindustrie. Hennef, 2000.
- [2] Bischofsberger, W.-Dichtl, N.-Rosenwinkel, K.-H.-Seyfried, C.F.-Böhnke, B. (Editors): Anaerobtechnik. 2.ed., 2005, 718 s.
- [3] Flottweg: Zentrifugen-Technik. Flottweg Vilsbiburg, 2000.
- [4] Hlavačka, V.: Ekologizácia potravinárskych a biotechnologických výrobných - VTP27-27-ČÚ04. (Záver.výsk.správa.) Bratislava, LikoSpol 2002, 22 s.
- [5] Hlavačka, V.: Možnosti komplexného spracovania obilných výpalkov. In: Kaly a odpady \*02. AČE ČR, Brno, 2002, s.121-126.
- [6] Hlavačka, V.: Výroba bioplynu pre kogeneráciu z odpadov potravinárstva a biotechnológií. In: Možnosti a perspektívy pre obnoviteľné zdroje energie z poľnohospodárstva a potravinárskej výroby. Podbanské, SPPK2006, 11 s.
- [7] Hlavačka, V.-Forsthoffer, J.: Možnosť spracovania odseparovaných obilných výpalkov BGV St.Lubovňa na bioplyn (štúdia). JG Bratislava, 2002.
- [8] Hutňan, M.-Horňák, M.-Hlavačka, V.: Možnosti anaeróbného spracovania obilných výpalkov. In: Kaly a odpady\*02. AČE ČR, Brno, 2002, s.113-120.
- [9] Hutňan, M.-Horňák, M.-Bodík, I.-Hlavačka, V.: Anaerobic Treatment of Wheat Stillage. Chem.Biochem.Eng.Q., 17, 2003, č. 3, s. 233-241.
- [10] Kim, J.S. et al.: Development of clean technology in alcohol fermentation industry. Journal of Cleaner Production, 5, 1997, č.4, s.263-267.
- [11] Mustafa, A.F. et al.: Chemical characterization and in vitro crude protein degradability of thin stillage derived from barley and wheat-based ethanol production. Animal Feed Sci.Technol., 80, 1999, s.247-256.
- [12] Perez M. et al.: Thermophilic anaerobic degradation of distillery waste-water in continuous-flow fluidized bed bioreactors. Biotech.Prog., 13, 1997, č.1, s.33-38.
- [13] Schiber, P.-Vandist, E.: Integrated Biodiesel Refinery, Crushing and Pressing Processing Plant. (Feas.study.) BFuel Canada Corp., 2007, 91 s.