

JSOU ODPADY Z VÝROBY BIOPLYNU OPRAVDU VÝBORNÝM ORGANICKÝM HNOJIVEM?

**Prof. Ing. Ladislav Kolář, DrSc., Prof. Ing. Stanislav Kužel
CSc., Ing. Jiří Peterka, Ph.D., Ing. Pavel Štindl**

Zemědělská fakulta Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích

ABSTRACT: Směs kejdy prasat a primárního kalu z městské čistírny odpadních vod v poměru 1 : 1 byla zpracována v jednotce anaerobní digesce mesofilní fermentací s cílem zjistit kvalitu kapalné a pevné fáze odpadů z tohoto procesu jako organického hnojiva. Základním požadavkem kvality organického hnojiva není jeho vyšší či nižší obsah rostlinných živin, ale především jeho vysoká labilita při biochemické oxidaci. Labilní frakce půdního uhlíku jsou dnes považovány za indikátor půdní kvality. Zjistili jsme, že anaerobní digesce u námi použité organické směsi snižuje obsah rozložitelné frakce C-látek zhruba o 50 % při posuzování z hlediska kvantity hydrolytických procesů. Při posuzování změn lability C-frakcí v komplexním biochemickém účinku faktorů působících na odpad při jeho dlouhodobé inkubaci se zeminou bylo zjištěno, že do stabilních frakcí přechází anaerobní digescí použité organické směsi o 73 % více C-látek, než je ve výchozím materiálu. To znamená, že ani půdní mikroorganismy nejsou schopny anaerobně fermentovaný kal výrazně zpřístupnit rozkladu. Organický odpad z aerobní fermentace je spíše minerálním hnojivem (jeho kapalná fáze), než organickým. Obsah minerálních živin je relativně velmi nízký. Pravý humus tento odpad neobsahuje vůbec, stupeň humifikace v anaerobně fermentovaném kalu byl nulový. Materiál se dá rozumně v zemědělství použít jen k zlehčení těžkých půd, bude-li aplikován ve vysokých dávkách.

Klíčová slova: anaerobní digesce – odpady – organické hnojivo – kvalita

1 ÚVOD

V představách bioenergetiků i v literatuře převládá názor, že odpad z fermentorů při výrobě bioplynu je výborné organické hnojivo a že anaerobní digesce je do jisté míry zušlechťovací proces z hlediska hnojivé hodnoty organických surovin, užívaných k výrobě bioplynu.

Má-li organická hmota být označena jako organické hnojivo, musí splňovat základní požadavek: Musí být snadno mikrobiálně rozložitelná, aby byla schopna uvolnit pro půdní mikroorganismy potřebnou energii. Část této energie z exothermního procesu mineralizace pak může být převedena do endothermního procesu humifikace. Humusové látky svojí sorpční a hlavně iontovýměnnou kapacitou rozhodujícím způsobem ovlivňují nejen eluci živin

z půdy, ale i samočistící funkci půdy při kontaminaci xenobiotickými polutanty, tvorbu organo-minerálních komplexů půdních agregátů a mnoho dalších faktorů, které jsou významné pro potenciální půdní úrodnost.

2 MATERIÁLY A METODY

V pokusné jednotce anaerobní digesce byla provedena 28denní mesofilní fermentace směsi kejdy prasat a primárního (surového) kalu ze sedimentace čistírny městských odpadních vod v objemovém poměru 1 : 1 a byly provedeny analýzy surovin a kalů po anaerobní stabilizaci. Složky a původní i fermentovaná směs kejdy a kalu byly podrobeny kyselé hydrolyze a stanovena velikost frakcí podle rozložitelnosti zkoušených materiálů metodou dle Roviry, Vallejo [1].

Sušina pevné fáze obou složek a obou směsí (kal + kejda před a po anaerobní fermentaci) byla smíšena s píscitohlinitou kambizemí v hmotnostním poměru 3 : 1, zvlhčena na 50 % retenční vodní kapacity a inkubována při 25°C po dobu 20 týdnů a po usušení vzorků při 60°C, odebíraných v 14-denních intervalech, bylo provedeno stanovení lipidů, hrubého proteinu, hemicelulóz, celulózy, ligninu, celkového dusíku a sušiny, nerozpustné v horké vodě. Byly stanoveny změny iontovýměnné a pufrční kapacity sledovaných hmot.

Po dvaceti týdnech inkubace byly stanoveny ještě labilní organické látky frakcionací do 4 stupňů dle Chana et al. [2].

Byly analyzovány kapalné frakce obou složek a jejich směsí před a po anaerobní fermentaci.

Iontovýměnná kapacita [mmol.chem.eq./kg] byla stanovena v sušině zkoumaných materiálů podle Gillmana [3], pufrční kapacita byla stanovena ze vzorků, uvedených do H⁺-cyklu HCl zředěnou vodou 1 : 1 a vymytím vodou až do vymizení reakce na Cl⁻. V prostředí 0,2 M KCl byly vzorky titrovány do pH = 7 0,1 M NaOH, z jehož spotřeby byla vypočítána pufrční kapacita.

Matematicko-statistické vyhodnocení analytických výsledků včetně výpočtu intervalu spolehlivosti průměru byl použit Lordův test a další metody, vhodné pro máloprvkové soubory a vycházející z rozpětí R paralelních stanovení [4].

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

V tab. 1 jsou analýzy v experimentu použité směsi kejdy prasat a primárního kalu. Při procesu dochází k přeměně organického dusíku na (NH₄)₂CO₃, který se částečně rozkládá na NH₃ + H₂O + CO₂ a částečně přechází do kalové vody. Roschke [5] uvádí, že při 54 % odbourání organických látek sušiny může až 70 % celkového dusíku přejít do amonné formy. I když u ostatních živin došlo vlivem úbytku organické sušiny k zvýšení jejich koncentrace v sušině anaerobně stabilizovaného kalu, došlo také k zvýšení jejich obsahu v kalové vodě (tab. 2).

Tab. 1: Analýza v pokusech použité kejdy prasat a použitého primárního kalu, směsi kejdy prasat a primárního kalu před methanizací ve fermentoru a po methanizaci v % sušiny (Kejda prasat a primární kal byly míchány do anaerobní digesce v objemovém poměru 1 : 1.) Počet vzorků n = 6, interval spolehlivosti průměru pro hladinu významnosti $\alpha = 0,05$.)

| | | Kejda prasat | Primární kal | Směs kejdy a kalu před methanizací | Směs kejdy a kalu po methanizaci |
|-----------------|----|--------------|--------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Organické látky | OL | 65.1 ± 2.6 | 62.7 ± 2.4 | 64.1 ± 2.4 | 36.9 ± 1.5 |
| Celkové živiny | N | 6.2 ± 0.2 | 2.6 ± 0.1 | 3.9 ± 0.2 | 3.1 ± 0.1 |
| | P | 1.6 ± 0.1 | 0.7 ± 0.0 | 1.1 ± 0.0 | 1.3 ± 0.1 |
| | K | 2.3 ± 0.1 | 0.2 ± 0.0 | 1.2 ± 0.0 | 1.2 ± 0.0 |

Tab. 2: Analýza tekuté frakce (kalové vody) směsi kejdy prasat a primárních kalů z čistírny odpadních vod (1 : 1) před fermentací a po fermentaci v mg/l. Hodnoty A a B vyjadřují % v kapalně fázi z celkového množství kalu před a po fermentaci (Počet vzorků n = 5, interval spolehlivosti průměru pro hladinu významnosti $\alpha = 0,05$.)

| | [%] A | [%] B | [mg/l] Před fermentací | [mg/l] Po fermentaci |
|---------------|----------|----------|---------------------------|-------------------------|
| Celkový N | 8.40 | 55.20 | 246.2 ± 14.7 | 994.7 ± 59.6 |
| Amoniakální N | 52.60 | 90.80 | 153.7 ± 8.4 | 907.2 ± 48.2 |
| Celkový P | 12.20 | 25.30 | 134.5 ± 8.7 | 176.3 ± 11.6 |
| Celkový K | 19.90 | 28.10 | 172.9 ± 10.4 | 184.1 ± 11.0 |

Tab. 3: Zastoupení 3 frakcí podle stupně lability organických látek dle Roviry, Vallejo [1]. (Počet vzorků n = 4, interval spolehlivosti průměru pro hladinu významnosti $\alpha = 0,05$.) (Materiály byly použity včetně tekuté frakce.)

| Materiál | Frakce | | |
|--|-----------|------------|------------|
| | labilní I | labilní II | reziduální |
| Primární čistírenský kal | 68 ± 5 | 23 ± 2 | 9 ± 1 |
| Kejda prasat | 59 ± 5 | 15 ± 2 | 26 ± 2 |
| Směs primárního kalu a kejdy prasat v obj. poměru 1 : 1 | 63 ± 5 | 20 ± 2 | 17 ± 1 |
| Směs primárního kalu a kejdy prasat v obj. poměru 1 : 1 po methanizaci | 18 ± 2 | 16 ± 1 | 66 ± 5 |

Tab. 4: Obsah vybraných organických látek (%) a iontovýměnná a puфраční kapacita pevné fáze primárního kalu (A), kejdy prasat (B), směsi kalu a kejdy prasat 1 : 1 před fermentací (C) a po fermentaci (D) před a po 20 týdnech inkubace s písčitolinitou ornici kambizemě v poměru 3 : 1 při 25°C v sušiči
(Počet vzorků n = 4 (suš. rozp. v horké vodě n = 7), interval spolehlivosti průměru pro hladinu významnosti $\alpha = 0,05$.)

| | I Před inkubací (25°C) | | | | II Po inkubaci (25°C, 20 týdnů) | | | |
|---|------------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | A | B | C | D | A | B | C | D |
| Lipidy (látky extrahovatelné petroletherem) [%] | 8.60 ± 0.69 | 14.27 ± 1.14 | 10.82 ± 0.86 | 2.01 ± 0.15 | 7.97 ± 0.65 | 13.50 ± 1.09 | 10.39 ± 0,85 | 2.08 ± 0,17 |
| Bílkoviny (Berstein) [%] | 13.43 ± 1.30 | 17.95 ± 1.62 | 15.31 ± 1.60 | 8.50 ± 0.93 | 11.81 ± 1.20 | 16.10 ± 1.53 | 13.89 ± 1.42 | 8.50 ± 0.98 |
| Hemicelulózy [%] | 1.82 ± 0.19 | 5.03 ± 0.73 | 3.32 ± 0.61 | 0.70 ± 0.60 | 1.43 ± 0.11 | 4.23 ± 0.51 | 2.89 ± 0.30 | 0.69 ± 0.10 |
| Celulóza [%] | 7.45 ± 0.92 | 11.18 ± 1.33 | 9.61 ± 1.05 | 6.03 ± 0.95 | 5.42 ± 0.82 | 9.27 ± 0.98 | 7.96 ± 0.94 | 6.05 ± 0.83 |
| Ligniny [%] | 4.84 ± 0.62 | 5.16 ± 0.84 | 4.99 ± 0.75 | 5.18 ± 0.92 | 4.83 ± 0.91 | 5.18 ± 1.07 | 4.98 ± 0.84 | 5.20 ± 0.91 |
| Celkový A [%] | 1.59 ± 0.06 | 2.70 ± 0.11 | 2.29 ± 0.10 | 1.07 ± 0.04 | 1.51 ± 0.06 | 2.50 ± 0.11 | 2.14 ± 0.09 | 1.08 ± 0.05 |
| Sušina nerozpustná v horké vodě [%] | 98.25 ± 2.94 | 98.26 ± 2.95 | 98.25 ± 2.95 | 98.23 ± 2.92 | 89.05 ± 2.67 | 85.17 ± 2.60 | 87.26 ± 2.58 | 98.20 ± 2.93 |
| Iontovýměnná kapacita [mmol chem.ekv./kg] | 48 ± 3 | 55 ± 3 | 53 ± 3 | 145 ± 9 | 50 ± 3 | 61 ± 4 | 55 ± 4 | 168 ± 10 |
| Puфраční kapacita [mmol chem.ekv./kg] | 62 ± 4 | 69 ± 4 | 65 ± 4 | 157 ± 9 | 65 ± 4 | 72 ± 4 | 70 ± 4 | 179 ± 11 |

Tab. 5: Frakcionace organického uhlíku (g/kg) primárního kalu, kejdy prasat, směsi kalu a kejdy 1 : 1 před fermentací (A) a po fermentaci (B) ve směsi s písčitohlinitou kambizemí (3 : 1) v sušině po 20 týdnech inkubace při 25°C modifikovanou Walkley-Blackovou metodou podle Chana et al. [2] se změnou koncentrace H₂SO₄. (V závorce uvedené hodnoty jsou % C frakce z celkového uhlíku sušiny.)
(Počet vzorků n = 5, interval spolehlivosti průměru pro hladinu významnosti $\alpha = 0,05$.)

| | Nefermentovaný primární kal | Nefermetovaná kejda prasat | Směs A | Směs B | Samotná zemina |
|---|-----------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| Frakce 1 (12 N H ₂ SO ₄) | 59.84 ± 7.18 (32.00) | 55.38 ± 6.52 (28.40) | 54.09 ± 6.50 (30.05) | 2.65 ± 0.30 (2.60) | 1.30 ± 0.17 (7.22) |
| Frakce 2 (18 N – 12 N H ₂ SO ₄) | 42.45 ± 5.13 (22.70) | 35.76 ± 4.26 (18.34) | 34.22 ± 4.10 (19.01) | 9.28 ± 1.10 (9.07) | 0.80 ± 0.09 (4.44) |
| Frakce 3 (24 N – 18 N H ₂ SO ₄) | 27.34 ± 3.28 (14.62) | 20.18 ± 2.53 (10.35) | 20.30 ± 2.42 (11.28) | 11.13 ± 1.33 (10.91) | 3.70 ± 0.44 (20.56) |
| Frakce 4 (TOC = 24 N H ₂ SO ₄) | 57.37 ± 6.85 (30.68) | 83.67 ± 10.01 (42.91) | 71.39 ± 8.55 (39.66) | 78.97 ± 9.40 (77.42) | 1.22 ± 1.42 (67.78) |

I když bereme v úvahu, že množství vodorozpustných živin v kalové vodě je závislé nejen na složení substrátu, ale také na technologických podmínkách anaerobní digesce, na zatížení fermentoru a na teplotě provozu, je zřejmé, že tekutá frakce anaerobně stabilizovaného kalu obsahuje určité množství minerálních živin, zhruba 1 kg N/m³, kromě ostatních, i když u P a K jsou rozdíly koncentrace v tekuté frakci před a po fermentaci celkem nepatrné. Je to velmi malé množství a je otázka, zda vliv tekuté frakce na vegetaci je dán účinkem živin nebo samotné vody, zvláště v sušších podmínkách.

Výsledky hydrolyzy v tab. 3 dokazují, že kejda prasat má v kategorii LF I 59 % celkového uhlíku, to je labilita značná a odpovídá hydrolyzovatelnosti obilovin a trav. Primární čistírenský kal je z tohoto pohledu ještě lepší a dosahuje téměř 70 % C v LF I. Stupeň lability směsi kalu a kejdy je relativně vysoký a odpovídá poměru složek. Po methanizaci však obsah uhlíku v LF I směsi kalu a kejdy klesá na méně než třetinu původního množství a uhlík nehydrolyzovatelných látek se zvyšuje ve frakci RP dokonce téměř čtyřikrát. Součet LF I a LF II, tedy labilní, rozložitelnou frakci uhlíkatých látek směsi kalu a kejdy prasat snížila anaerobní digesce z 83 % na 34 %, tedy zhruba o 50 %. Tyto rozdíly jsou obrovské a dokazují, že při anaerobní fermentaci jsou hlavně velmi labilní organické látky anaerobním procesem velmi silně destruovány.

Také výsledky inkubace pevné fáze kalu, kejdy prasat a jejich směsí před a po anaerobní fermentaci inkubované se zeminou při 25°C a zjištěné obsahy lipidů, hrubého proteinu, hemicelulózy, celulózy, ligninu, celkového dusíku a sušiny, nerozpustné v horké vodě, dokazují totéž (tab. 4) a k stejnému jednoznačnému závěru vedou i výsledky frakcionace lability organické hmoty sledovaných variant po dvacetidenní inkubaci se zeminou, uvedené v tab. 5. Ani půdní mikroorganismy nejsou schopny anaerobně fermentovaný kal významně zpřístupnit rozkladu, jak dokazuje více než 3/4 celkového uhlíku v těžce rozložitelné frakci 4.

Iontovými kapacitami kalu, kejdy prasat a jejich směsí před fermentací, před inkubací i po inkubaci je velmi nízká a nedosahuje ani hodnot, které jsou obvyklé pro písčitou půdu. Anaerobní fermentace spolu s inkubací ji však sice zřetelně, ale prakticky málo významně zvyšuje na úroveň, obvyklou ve středně těžkých půdách. Stejně závislosti lze nalézt i pro pufrční kapacitu, což nepřekvapuje.

4 ZÁVĚR

Výsledky dokazují, že rozložitelnost organické části anaerobně stabilizovaného kalu se silně zhoršila a že ji nelze zlepšit ani s využitím půdních mikroorganismů a půdy samé nějak zvlášť výrazně.

To nás vede k překvapivému závěru, že kaly jako odpad z procesů anaerobní digesce jsou hnojivem spíše minerálním, než organickým a že z hlediska užití jako organické hnojivo jsou mnohem méně jakostním materiálem, než výchozí suroviny. O zušlechťování organického materiálu anaerobní digescí nelze vůbec mluvit. Jejich kapalná fáze spíše se dá pokládat

za hnojivo, než fáze pevná. Ale přes četná pozorování, že hnojení tímto odpadem se příznivě projevilo na množství nové biomasy a svěžím habitu rostlin, má i kapalná fáze živin žalostně málo a při současné ceně nafty je ekonomická efektivnost hnojení tímto materiálem velmi problematická. Bereme-li tyto odpady jako hnojivo v obecném pojetí, nelze snad protestovat, protože kromě mírně vyššího obsahu minerálních, rostlinám přístupných živin (převážně dusíku) mají vyšší iontovýmennou kapacitu a vyšší pufrční kapacitu, než materiál před anaerobní fermentací, tento přírůstek je však prakticky málo významný.

Zároveň upozorňujeme na omyl, šířený v tisku, že organická hmota z fermentorů obsahuje humus. Je nutno rozlišovat mezi primární organickou hmotou (je schopna mineralizace, má sorpční, ale nikoliv iontovýmennou kapacitu) a humusem (humusové kyseliny a huminy a jejich jílové komplexy), který mineralizuje zcela zanedbatelně, ale má výraznou iontovýmennou kapacitu a proto „drží“ živiny v půdě. I když anaerobní digesce mírně zvýšila hodnotu iontovýmenné a pufrční kapacity, zvýšený stupeň humifikace, tj. $(C_{\text{oxHK+FK}}/C_{\text{ox celk}}) \cdot 100$ jsme v anaerobně fermentovaném kalu nenalezli.

Je tedy otázka, jak tento materiál využít. Měl by být aplikován ve velkých dávkách především do těžkých půd, kde by se příznivě projevilo jako meliorační zásah pro zlehčení a provzdušnění těchto půd. Lze předpokládat, že by působil při koagulaci půdních koloidů i proti vzniku neprovzdušněných pseudoagregátů, ale bylo by nutno hypotézu řádně ověřit.

Poděkování: Práce byla umožněna laskavou finanční spoluúčastí grantu MŠMT ČR MSM 6007665806.

LITERATURA

- [1] ROVIRA, P., VALLEJO, V. R., 2002: Labile and recalcitrant pools of carbon and nitrogen in organic matter decomposing at different depths in soil: an acid hydrolysis approach. *Geoderma*, 107 (1-2): 109-141
- [2] CHAN, K. Y., BOWMAN, A., OATES, A., 2001: Oxidizable organic carbon fractions and soil quality changes in an oxic Paleustalf under different pasture leys. *Soil Sci.*, 166, 1: 61-67
- [3] GILLMAN, G. P., 1979: A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. *Austr. J. Soil Res.*, 17, 129-139
- [4] ECKSCHLAGER, K., HORSÁK, I., KODEJŠ, Z., 1980: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. SNTL Praha, 1. vyd., 223 s.
- [5] ROSCHKE, M., 2003: Verwertung der Faulsubstrate, in: *Biogas in der Landwirtschaft-Leitfaden für Landwirte und Investoren im Land Brandenburg*. Ministerium für Landwirtschaft, Umweltschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg, Postdam, 29-33

Kontaktní adresa: Prof. Ing. Ladislav Kolář, DrSc., Katedra agroekologie, sekce agrochemie a pedologie, Zemědělská fakulta, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Studentská 13, 370 05 České Budějovice, tel.: 387772410, fax: 387772402, e-mail: kolar@zf.jcu.cz