

Minerální fáze ve fermentačních zbytcích bioplynových stanic

Mineral phase in the digestate from the biogas power plants

MILAN GERŠL¹ – PAVOL FINDURA² – JAN MAREČEK¹ – DALIBOR MATÝSEK³ – TOMÁŠ VÍTĚZ¹ – EVA GERŠLOVÁ⁴

¹ Ústav zemědělské, potravinářské a environmentální techniky, Agronomická fakulta, Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno; milan.gersl@mendelu.cz

² Katedra strojů a výrobních systémů, Technická fakulta, Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, Trieda A. Hlinku 2, 949 76 Nitra

³ Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin, VŠB-Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava

⁴ Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

Key words: Digestate, Biogas, X-ray diffraction analysis, Rietveld method, Opal-CT

Abstract: The biogas is produced from maize silage, grass si-

lage, beef and pig manure and slurry, sewage sludge, organic wastes from food industries, organic household waste. As the main result the digestate (anaerobic digestion residues) is manufactured. The digestate is used as fertilizer and/or fuel. The digestate mineral composition was analyzed on samples from 7 agricultural biogas plants, and from university testing biogas reactor. Maize silage, beef and pig manure and slurry were examined as input substrates. The mineral composition was determined by x-ray diffraction with internal standard ZnO, evaluated according to Rietveld methods. The main components in the digestate present are in amorphous phase (77.5–98.7 wt. %), sylvite (1.2–4.1 wt. %), calcite, Mg-calcite (1.05–5.7 wt. %), and opal-CT (1.26–12.1 wt. %). The opal-CT in the studied samples originates from the SiO₂ crystallization in technology. In the digestate were identified following minerals from agricultural soils: quartz 0.22–11.94 wt. %, albite 2.15–2.92 wt. %, orthoclase 0.86–2.31 wt. %, muscovite max. 3.60 wt. %, hornblende max. 0.12 wt. %.

Primárně žádaným výstupním produktem anaerobního rozkladu biologicky rozložitelných materiálů je bioplyn. Sekundárním výstupním produktem je fermentační zbytek, tzv. digestát (Callander – Barford 1983). Fermentační zbytek bývá aplikován na pozemky jako hnojivo, pokud nespĺňuje požadavky legislativy, je používán jako vstupní materiál v kompostárnách, rekultivační materiál nebo po vysušení jako palivo. Fermentační zbytek obsahuje vysoké koncentrace celkového dusíku, z čehož 60–80 % je dusík amoniakální, dále fosfor a draslík, což zvyšuje kladný vliv digestátu při aplikaci na zemědělskou půdu (Stams et al. 2003, Tambone et al. 2009). Hodnota pH fermentačního zbytku je obvykle 7,5–8,3 (Gómez et al. 2007).

Metodika výzkumu

Minerální složení fermentačních zbytků bylo studováno na reálných vzorcích odebíraných v roce 2013 ze sedmi zemědělských bioplynových stanic (technologie: 2× Agrikomp, 2× ENSERV, 1× Bioproject, 2× netekutá fermentace). Z každé bioplynové stanice byly odebrány minimálně dva vzorky v různých obdobích. Souběžně byly studie prováděny na čtyřech vzorcích z univerzitních laboratorních fermentorů o objemu 120 l. Fermentační zbytek vždy pocházel z běžných surovin, které nebyly v technologii nijak chemicky upravovány. Po odběru byly vzorky sušeny při 105 °C a následně mlety střížným mlýnem na frakci pod 0,063 mm a homogenizovány. Ve všech vzorcích byla stanovena sušina, celkový organický uhlík (TOC), minerální uhlík (TIC), spalitelné látky, obsah minerálních fází meto-

dou rtg.-difrakcí a analýza elektronovou mikroskopií s mikrosondou. Semikvantitativní fázové analýzy byly provedeny metodou rentgenové práškové difrakce (XRD) na difraktometru Bruker D8 Advance, záření CoK α /Fe, 40 kV/40 mA, úhlový interval 5–80° 2 θ , krok 0,014° 2 θ , 0,75 s, s pozičně citlivým detektorem Lynxeye. Pro analýzu byly použity homogenizované práškové preparáty vzorků s přídavkem interního standardu. Pro interní standardizaci byl použit ZnO přidávaný do vzorku v množství cca 6 hmot. % (Mandile – Hutton 1995). Semikvantitativní fázová analýza byla provedena pomocí Rietveldovy metody (Bish – Post 1993, Bish – Post, ed. 1989) za použití programu Topas verze 4.2.

Získaná analytická data

Majoritní součást všech vzorků tvořila amorfní fáze o obsahu 77,5–98,7 hmot. % (medián = 91,8 hmot. %, rozptyl = 43,5). Obsah celkového organického uhlíku (TOC) u hodnocených vzorků byl v intervalu 32,0–52,0 hmot. % (medián = 41,2, rozptyl = 38,6). Obsahy amorfní fáze stanovené metodou XRD a obsahy celkového organického uhlíku dosahují v datovém souboru korelačního koeficientu 0,87. Tato kontrolní procedura slouží k ověření výsledků minerální fázové analýzy.

Minerální fáze alochtonního původu s minoritním obsahem jsou reprezentovány křemenem (0,22–11,94 hmot. %), albitem (2,15–2,92 hmot. %), ortoklasem (0,86–2,31 hmot. %) a amfibolem (MD–0,12 hmot. %). Tyto minerály pocházejí ze zemědě-

ské půdy, do technologického procesu se dostávají jako kontaminace substrátu (MD = mez detekce použité metody.)

Minerální fáze autochtonního původu je zastoupena sylvinem, který byl zjištěn ve třech vzorcích v intervalu 1,2–4,1 hmot. %. Tento novotvořený minerál pro svou genezi získává prvky v rostlinné hmotě a růst může až po ukončení anaerobního rozkladu ve fermentorech, tedy v meziskladech fermentačního zbytku. Jeho přítomnost je podmíněna chemicko-fyzikálními podmínkami na těchto skládkách.

Minerální fáze s možným alochtonním i autochtonním původem minoritního podílu jsou kalcit a hořečnatý kalcit (1,0–5,7 hmot. %), které byly zjištěny ve všech vzorcích. Opál-CT (1,26–12,1 hmot. %, medián = 4,1 hmot. %), stanovený v pěti vzorcích, může být vnášen do fermentorů jako součást rostlinných pletiv, tzv. fytolity, případně za určitých podmínek vzniká při anaerobním rozkladu z přítomného amorfního SiO₂.

Přítomnost minerálních fází ve fermentačním zbytku – diskuse a závěr

Prvky obsažené v systému bioplynové technologie v plynokapalných fluidech, resp. v kapalinách, plynech a aerosolech, mohou za určitých podmínek vytvářet minerální fáze, a to buď amorfní, nebo krystalické. Inkrustace brání průtoku fluid v plánovaném množství, způsobují poruchovost armatur a pohyblivých prvků. Pokud se do bioplynové stanice dostávají nečistoty již společně se substrátem, je jejich vliv na technologické prvky především mechanický. Pozitivními projevy jsou vazby prvků vhodných pro výživu rostlin (N, P, K, Mg a stopové prvky) do minerálních fází, tím dochází ke stabilizaci a při aplikaci fermentačního zbytku do půdy k pozvolnému uvolňování. Hlavním cílem výzkumu je určit, za jakých podmínek budou vznikat minerály, které mají pozitivní vliv na využití fermentačních zbytků, a popsat řídicí veličiny těchto procesů.

Minerální fázové složení bylo analyzováno na vzorcích fermentačních zbytků ze sedmi zemědělských bioplynových stanic a z univerzitní bioplynové stanice. Obsah celkového organického uhlíku (TOC) se pohyboval v intervalu 32,0 až 52,0 hmot. % (medián = 41,2 hmot. %). Majoritní součást všech vzorků tvořila amorfní fáze (77,5 až 98,7 hmot. %, medián = 91,8 hmot. %). Minoritní fáze byly tvořeny křemenem (0,22–11,94 hmot. %), albitem (2,15–2,92 hmot. %), ortoklasem (0,86–2,31 hmot. %), muskovitem (MD–3,60 hmot. %) a amfibolem (MD až

0,12 hmot. %). V různých poměrech závislých na lokální pedologické situaci byly zjištěny ve všech fermentačních zbytcích. Největší množství těchto příměsí však bylo v bioplynových stanicích se suchou fermentací. Tyto minerály jsou v daném procesu přirozené, v případě použití fermentačního zbytku jako hnojiva se vrací do půdy. Mohou však způsobovat větší opotřebení strojních součástí, snižovat čerpatelnost a způsobovat další komplikace při použití fermentačního zbytku jako paliva. Ve všech vzorcích byl rovněž zjištěn kalcit nebo hořečnatý kalcit (1,0–5,7 hmot. %), který má možný původ v alochtonním prostředí, nebo v autochtonních reakcích. Jeho přítomnost stabilizuje pH ve fermentorech i pH fermentačního zbytku. V pěti případech byl zjištěn opál-CT (1,26–12,1 hmot. %, medián = 4,1 hmot. %); může být vnášen do fermentorů jako součást rostlinných pletiv, tzv. fytolity, případně nechtěná příměs jiného původu, může vznikat také z přítomného amorfního SiO₂. Tento minerál může při mobilizaci ve formě aerosolu způsobovat závažné opotřebení strojních součástí kogeneračních jednotek.

Poděkování. Výzkum byl proveden díky podpoře projektu CZ.1.07/2.3.00/30.0031 Postdoktorové pozice v technických a ekonomických oborech na Mendelu. Autoři děkují recenzentům Michalu Poňavičovi a Josefu Zemanovi a editorovi Karlu Kirchnerovi za podnětné připomínky.

Literatura

- BISH, D. L. – POST, J. E. (1993): Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full pattern fitting method. – *Amer. Mineralogist* 78, 932–940.
- BISH, D. L. – POST, J. E., ed. (1989): *Modern powder diffraction*. – *Rev. Mineralogy* 20, 369 str.
- CALLANDER, I. J. – BARFORD, J. P. (1983): Recent advances in anaerobic digestion technology. – *Process Biochem.* 18, 24–30.
- GÓMEZ, X. – CUETOS, M. J. – GARCÍA, A. I. – MORÁN, A. (2007): An evaluation of stability by thermogravimetric analysis of digestate obtained from different biowastes. – *J. hazard. Materials* 149, 1, 97–105.
- MANDILE, A. J. – HUTTON, A. C. (1995): Quantitative X-ray diffraction analysis of mineral and organic phases in organic-rich rocks. – *Int. J. coal Geol.* 28, 1, 51–69.
- STAMS, A. J. M. – OUDE ELFERINK, S. J. W. H. – WESTERMANN, P. (2003): Metabolic interactions between methanogenic consortia and anaerobic respiring bacteria. – *Advanc. biochem. Engng/Biotechnol.* 81, 31–56.
- TAMBONE, F. – GENEVINI, P. – D'IMPORZANO, G. – ADANI, F. (2009): Assessing amendment properties of digestate by studying the organic matter composition and the degree of biological stability during the anaerobic digestion of the organic fraction of MSW. – *Biores. Technology* 100, 12, 3140–3142.