

# Modelové overenie anaeróbného spracovania ovocných liehovarských výpalkov

663.551.6

Ing. VLADIMÍR HLAVAČKA, Ing. VIERA KOSKOVÁ, Výskumný ústav LIKO Bratislava

**Kľúčové slová:** *anaeróbný proces, ovocné liehovarské výpalky, odpadové vody, bioplyn, modelovanie*

## ÚVOD

V oblasti ochrany hydrosféry poskytujú anaeróbne procesy sľubné možnosti. Sú výhodnou alternatívou likvidácie organických odpadov — je produkován stabilizovaný kal (kvalitné hnojivo) a bioplyn (kryje časť energetickej potreby).

Anaeróbne spracovanie odpadových vôd či kalov z potravinárskeho priemyslu nie je u nás ešte bežné. Je výhodné, ak iné využitie neprichádza do úvahy z technologických, ekologických, ale najmä ekonomických dôvodov. Umožňuje spracovať odpadové vody v širokom koncentračnom rozsahu pri prevahe organických látok v nich. Výhodou anaeróbného procesu oproti aeróbnemu je nižšia spotreba energie, asi 10krát nižšia produkcia biomasy, asi 5krát menšie nároky na živiny, mož-

nosť udržania vysokej koncentrácie biomasy v reaktore. Nevýhodou je dlhšia doba zapracovania procesu, nízka reakčná rýchlosť (dlhšia doba zdržania), pomerne vysoké zostatkové znečistenie (potreba dočistenia), vyššia citlivosť mikroorganizmov voči rôznym vplyvom a pod. [1—3].

## TEORETICKÁ ČASŤ

### Ovocné liehovarské výpalky a odpadové vody

Prekvasením ovocia sa zužitkujú glycidické zložky, časť dusíkatých látok a minerálnych solí. Ostatné ne-skvasené a neprchavé zložky prejdú takmer bez zmeny do odpadu — výpalkov. Je to zmes dusíkatých organických látok (betaín, bielkoviny, amidy, aminokyseliny,

apod.), bezdusíkatých organických látok (tuky, organické kyseliny, alkoholy, farbivá, celulóza atď.), anorganických látok ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ostatné kovy) a samozrejme vody [4–6]. K tomu treba prirátat fyzikálne (sušina, viskozita, zákal, teplo) a biologické „znečistenie“ vo forme živých a mŕtvych buniek mikroorganizmov.

Na zloženie a koncentráciu výpalkov vplýva druh a kvalita suroviny, spôsob ohrevu a kvasenia, kapacita závodu, úroveň strojno-technologického zariadenia, disciplína obsluhy atď. Situácia s výpalkami nie je u nás zatiaľ doriešená; spôsobujú problémy výrobcom aj vodohospodárom. Vo svete sa presadzuje trend oddelenej likvidácie odseparovaných tuhých zložiek výpalkov a odpadovej vody. Separuje sa na kalolisoch, odstredivkách, filtroch, pásových lisoch, scedovacích separátoroch a pod. [5–8], v poslednom období sa skúša aj elektroflotácia.

Tabuľka 1. Súhrn hodnôt zloženia odpadovej vody po separácii nerozpustných zložiek ovocných liehovarských výpalkov [4–6, 9–14]

pH (20 °C)	2,3– 8,8	tuky celkové (kg . m <sup>-3</sup> )	0,49– 1,6
CHSK <sub>Cr</sub> (kg . m <sup>-3</sup> )	4,35 – 130	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (kg . m <sup>-3</sup> )	0,60– 1,70
BSK <sub>5</sub> (kg . m <sup>-3</sup> )	2,25 – 54	Cl <sup>-</sup> (kg . m <sup>-3</sup> )	0,30– 0,8
organické kyseliny (kg . m <sup>-3</sup> )	0,43 – 9,6	K <sub>T</sub> (kg . m <sup>-3</sup> )	0,83– 1,75
alkoholy (kg . m <sup>-3</sup> )	0,10 – 2,23	Na <sub>T</sub> (g . m <sup>-3</sup> )	0 – 224
glycerol (kg . m <sup>-3</sup> )	2,40 – 9,0	Mg <sub>T</sub> (g . m <sup>-3</sup> )	130 – 450
reduk. cukry (kg . m <sup>-3</sup> )	1,10 – 19,5	Ca <sub>T</sub> (g . m <sup>-3</sup> )	310 – 980
bielkoviny (kg . m <sup>-3</sup> )	4,60 – 5,8	S <sub>T</sub> (g . m <sup>-3</sup> )	60 – 203
amino-kyseliny (kg . m <sup>-3</sup> )	4,63 – 5,2	Zn <sub>T</sub> (g . m <sup>-3</sup> )	0,03– 0,05
nerozpustené látky sušené (kg . m <sup>-3</sup> )	2,85 – 52,5	Cu <sub>T</sub> (mg . m <sup>-3</sup> )	6 – 82
nerozpustené látky žihané (kg . m <sup>-3</sup> )	0,06 – 8,0	Fe <sub>T</sub> (mg . m <sup>-3</sup> )	0,3 – 1,3
rozpustené látky sušené (kg . m <sup>-3</sup> )	13,3 – 44,8	Mn <sub>T</sub> (g . m <sup>-3</sup> )	10 – 13
rozpustené látky žihané (kg . m <sup>-3</sup> )	0,002– 11,1	KNK <sub>4,5</sub> (mol . m <sup>-3</sup> )	66,5 – 76,5
betain (kg . m <sup>-3</sup> )	14,5 – 19,6	ZNK <sub>4,5</sub> (mol . m <sup>-3</sup> )	35 – 62
amidy (kg . m <sup>-3</sup> )	15,5 – 25,7	ZNK <sub>7,0</sub> (mol . m <sup>-3</sup> )	56 – 104
N <sub>T</sub> (kg . m <sup>-3</sup> )	0,80 – 1,40	ZNK <sub>8,3</sub> (mol . m <sup>-3</sup> )	40 – 82
P <sub>T</sub> (kg . m <sup>-3</sup> )	0,025– 0,27		

Poznámka: index T znamená celkový

Súhrn analyticky zistených hodnôt zloženia odpadovej vody po separácii nerozpustných zložiek z ovocných výpalkov udáva tab. 1 [4–6, 9–14]. Spoločným znakom liehovarských výpalkov sú nízke hodnoty pH a vysoká chemická a biochemická spotreba kyslíka.

#### Využitie a likvidácia liehovarských výpalkov a odpadových vôd

Odvod výpalkov do kanalizácie je zriedkavý a možný, len ak vyhovuje kanalizačnému poriadku — je žiadúci vysoký zriedovací efekt ostatných odpadových vôd. V každom prípade je treba výpalky neutralizovať, čo sa týka aj ich spracovania v centrálnych čistiarňach odpadnej vody. Zriedkavé je tiež deponovanie výpalkov na vhodných skládkach [4, 9]. Logicky najvýhodnejšie riešenie by bolo skrmovanie. Priame skrmovanie výpalkov si vyžaduje zložitú predúpravu (odsolenie, separácia, egalizácia a pod.). Na kŕmne účely sú najmenej vhodné ovocné, vínne a melasové výpalky, na rozdiel od obilných a zemiakových. Limitujúcim je tu vysoký obsah solí (najmä K), potreba precízneho dávkovania, nízky zvyškový obsah glycidických zložiek [4–6, 10]. Kladom tohto spôsobu je väčšinou komplexné využitie výpalkov [5, 6]. Sú prípady spracovania výpalkov v kom-

binácii s krmovinárskymi surovinami (kŕmne múky, otruby, šrot, druhotný škrob) [15], celulóзовými sulfitovými odpadmi, drożdžiarskymi odpadmi, fermentačnými odpadmi (mycelium z výroby kyseliny citrónovej z repnej melasy) [5, 6, 15], drevnou múčkou [10] a pod. na kŕmne zmesi.

Aplikácia výpalkov ako postreky či závlahy je zriedkavá, aj to s ohľadom na pôdne a zrážkové pomery a spôsob využitia pôdy. Výpalky z poľnohospodárskych liehovarov majú negatívne účinky ešte aj pri zriedení 1:5. V rastlinách nežiadúco stúpa obsah dusíkatých látok, K, Ca, KNO<sub>3</sub>, celkovo rastie salinita pôdy [4–6, 11].

Vodohospodárske riešenie problému výpalkov je ekonomicky asi najmenej výhodné oproti skrmovaniu či využitiu v pôde, v ktorej je deficit organických zložiek v niektorých lokalitách vysoký. Pre aeróbne biologické čistenie výpalkov a liehovarských odpadových vôd sú principiálne vhodné obidva základné typy — biofiltrácia aj aktivačný proces [4, 16]. V dôsledku vysokej koncentrácie nerozpustných a organických látok je však možné len po separácii oboch fáz a po silnom zriedení inými odpadovými vodami závodu [4]. Pri čistení tohto typu odpadových vôd sú veľké problémy aktivácie spôsobené silným sklonom aktivovaného kalu k vláknitému napučievaniu [16, 17]. Dôvodom je zloženie odpadovej vody a nutričná nevyváženosť (nevhodný pomer C:N:P).

V minulosti sa v menších poľnohospodárskych liehovaroch úspešne využívali dočistovacie rybníky a stabilizačné nádrže s aeráciou, najmä pre zriedené odpadové vody [4–6].

Liehovarské výpalky a odpadové vody sú oveľa vhodnejšie na anaeróbne ako aeróbne spracovanie, najmä v prípade vysokej koncentrácie organických látok a neprítomnosti toxických látok.

#### Anaeróbne spracovanie výpalkov a liehovarských odpadových vôd

Výpalky majú na anaeróbny rozklad väčšinou vhodný pomer C (vyjadrené ako CHSK či BSK<sub>5</sub>) : N : P, spravidla si nevyžadujú dodatočné dávkovanie živín. Tieto údaje sú totožné takmer pre všetky druhy liehovarských výpalkov. Treba ale opäť zdôrazniť, že vzhľadom na vysoké zostatkové znečistenie nie je anaeróbny proces konečným čistiarenským procesom.

Stupeň eliminácie organických látok závisí od druhu a akosti výpalkov. Podľa toho sa ráta pri anaeróbnom spracovaní s výťažkom bioplynu asi 15 až 20 m<sup>3</sup> . m<sup>-3</sup> výpalkov, pričom obsah metánu v ňom kolíše od 50 do 75 % [3, 4].

Väčšina literatúry sa venuje melasovým výpalkom, menej už zemiakovým a obilným. O ovocných a vínnych výpalkoch sú údaje veľmi strohé. Najlepšie výsledky anaeróbného procesu sú dosahované pochopiteľne pri výpalkoch s prevahou rozpustných organických látok. Braun a Huss [12] dosiahli v protiprúdnom zariadení s extrémnym objemovým zafarbením 38 kg . m<sup>-3</sup> . d<sup>-1</sup> (na organickú sušinu) pri dobe zdržania 30 h produkciu bioplynu 14 m<sup>3</sup> . m<sup>-3</sup> . V podobnom zariadení (UASB) spracovával Morper [4] neutralizované vínne výpalky. Pre stabilnú prevádzku udáva hraničnú hodnotu objemového zafarbenia (B<sub>v</sub>) v CHSK asi 6 kg . m<sup>-3</sup> . d<sup>-1</sup> pri dobe zdržania (Θ) 7 dní. Zvýšením B<sub>v</sub> nad 8 kg . m<sup>-3</sup> . d<sup>-1</sup> narástol vývoj bioplynu, čím sa vyplavila aktívna biomasa a prudko klesol výkon. Stander [4] udáva ešte nižšie maximálne B<sub>v</sub> (len 3 kg . m<sup>-3</sup> . d<sup>-1</sup>) v zariadení typu Clarigester (Θ = 7 dní). Naproti tomu Jover a Bories [4] pracovali s vysokým B<sub>v</sub>, resp. krátkou Θ [12–17 h] v súpružnom usporiadaní poloprevádzkového reaktora s vínnymi výpalkami a s redukciami CHSK asi 90 %. Identické hodnoty udávajú pre prevádzkové reaktory Anderson et al. [4] a van der Berg a Kennedy [4]. Títo pracovali so súpružným zariadením (objem 13,6 tis. m<sup>3</sup>) s plastovou náplňou tzv. Bacardi-filter. V práci [4] je aj stručná zmienka o ovocných výpalkoch — v kontaktnom zariadení (2000 m<sup>3</sup>, Θ = 10 dní) s koncentráciou prítoku CHSK = 3,5 až 4,8 kg . m<sup>-3</sup> bola v mezofilnom režime dosiahnutá produkcia bioplynu 1,75 m<sup>3</sup> . m<sup>-3</sup> . d<sup>-1</sup>, tj. 0,36 až 0,50 m<sup>3</sup> na 1 kg odstránenej CHSK.



Požiadavku na vysoké zaťaženie pri dobrej účinnosti procesu spĺňajú najmä anaeróbne filtre a reaktory typu UASB (ale pri nižšom zaťažení) [4–7]. Ich použitie sa však vylučuje, ak nie je možné vopred odseparovať tuhú fázu výpalkov. Základom pôvodom holandského systému UASB je umelé udržiavanie vysokej koncentrácie biomasy v uzatvorenom reaktore (až 20 kg.m<sup>-3</sup>) pri  $\Theta = 6$  až 10 h. Zadržiavanie kalu a jeho vracanie späť do procesu zabezpečuje trojfázový odlučovač.

Naše prvé laboratórne skúšky anaeróbného spracovania ovocných výpalkov (s aeróbnym dočistením) boli tiež uskutočňované v maloobjemovom zariadení typu UASB vlastnej konštrukcie [5, 6].

Príkladom pre samostatnú komplexnú likvidáciu výpalkov je anaeróbny-aeróbny systém ANAMET [18, 19]. Pri vstupnej sušine surových výpalkov 42 kg.m<sup>-3</sup> a  $\Theta = 10$ –14 h sa dosiahol čistiaci účinok na BSK<sub>5</sub> asi 70 % [5, 6, 20].

Košel [21] udáva, že liehovar s kapacitou 100 m<sup>3</sup> liehu za deň môže denne vyprodukovať vyše 13 tis. m<sup>3</sup> metánu (ekvivalent vyše 16 t merného paliva). Organické látky výpalkov sa využijú z 83 až 90 % (prepočet na BSK), pričom len 5 % z nich sa spotrebuje na syntézu biomasy, ostatné na produkciu bioplynu.

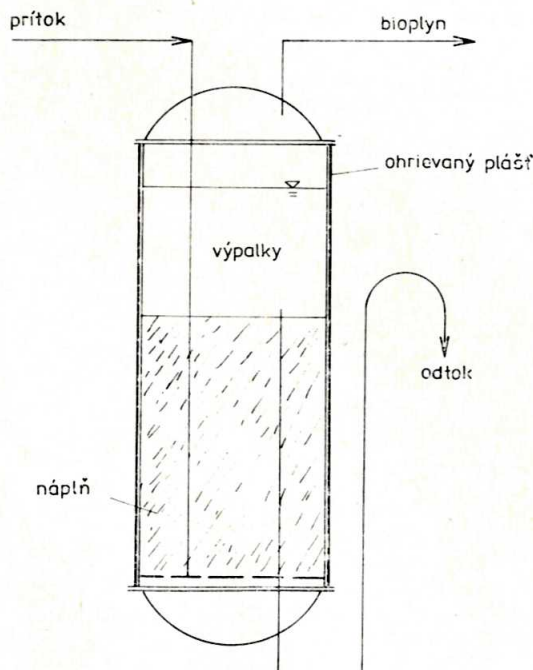
Russo et al. [22] overovali vzostupný anaeróbny filter pri  $\Theta = 6$ –15 dní a  $B_v$  (CHSK) = 0,42–3,4 kg.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>. Ani redukcia CHSK do 90 % nevylúčila potrebné dočistenie odtoku v aeróbnom režime. Takéto usporiadanie navrhujú aj Atanasoff a Haberl [23], pričom odporúčajú dvojestupňové aeróbne dočistenie, vzhľadom na spomínaný sklon aktivovaného kalu k vláknitému napučianiu [16, 17].

## EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

### Použitie zariadenie a výpalky

Bola použitá jednoduchá modelová náplňová kolóna s externým ohrevom (termostat) v mezofilnom režime, s prietokom substrátu zdola nahor. Schéma modelu je znázornená na obr. 1 a jeho parametre sú zhrnuté v tab. 2.

Na modelovanie boli používané ovocné výpalky zo závodu SKL Liptovský Mikuláš (po separácii nerozpustených látok na hydrosite). Boli dovážané pravidelne, ukladňované pri +3 °C a pred dávkovaním vytemperované na prevádzkovú teplotu kolóny (33 °C).



Tabuľka 2. Parametre modelovej anaeróbnej náplňovej kolóny

využitelný objem	(l)	20
prevádzková teplota	(°C)	33±1,2
prítok $Q_0$	(l.d <sup>-1</sup> )	0,8
doba zdržania	(d)	25
objemové zaťaženie $B_v$ :		
minimálne	(kg.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> )	3,04
maximálne	(kg.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> )	3,44
priemerné	(kg.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> )	3,21
počet hodnôt $B_v$		13
smerodajná odchýlka	(kg.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> )	0,08

### Analytické metódy

Na sledovanie procesu boli vybrané analytické metódy z literatúry [24], kde je najnovšie spracovanie doporučených metód z predpisanej literatúry [25]. Bolo realizované meranie pH (20 °C), stanovenie CHSK štandardnou dichromanovou metódou, BSK<sub>5</sub> štandardnou zriedovacou metódou (so stanovovaním rozpusteného kyselika jodometricky Winklerovou metódou v Alsterbergovej modifikácii), stanovenie rozpustených a nerozpustených látok sušených (pri 105 °C) a žíhaných (pri 550 °C), stanovenie ZNK<sub>4,5</sub> a ZNK<sub>7</sub> (potenciometrickou titráciou) a stanovenie obsahu mastných kyselín (destiláciou vodnou parou a titračne). Hodnoty ZNK sa stanovovali na vstupe do kolóny, obsah mastných kyselín na výstupe, ostatné hodnoty v oboch profiloch. Objem vyprodukovaného bioplynu sa meral plynomerom, jeho zloženie sa stanovovalo plynovou chromatografiou na prístroji CHROM 42 (štandard zemný plyn).

Údaje z dlhodobej kontroly procesu boli podrobené Grubbsovmu parametrickému testu odhľadých pozorovaní podľa [26] (rozsah „n“, hladina významnosti  $\alpha = 0,05$ ).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na zapracovanie kolóny (celkom 22 dní) bol použitý anaeróbny kal naadaptovaný na substrát separovaných ovocných výpalkov z predošlých pokusov [5, 6]. Do kolóny sa dávkovali čerpadlom surové výpalky (priemerné pH = 3,32) v množstve 1 l.d<sup>-1</sup> pri stanovenej dobe zdržania  $\Theta = 20$  dní. Odtokom bol pôvodný substrát z kolóny — anaeróbne predčistené koncentrované škrobárenské odpadové vody. Po vzostupe pH (na asi 5,8) a náraste obsahu mastných kyselín (zo 16 na 53 mmol.l<sup>-1</sup> ako kyselina octová) sme začali druhú (prevádzkovú) fázu overovania, ktorá prebieha už vyše 180 dní. Doba zdržania bola predĺžená na 25 dní znížením daného prítoku na 0,8 l. Vzhľadom na extrémne nízke pH sa upravuje pH vstupných výpalkov na hodnotu okolo 7. Koncentrovaný roztok NaOH je nevhodný z ekonomického hľadiska (asi 8,5 ml.l<sup>-1</sup>). 5% roztok Ca(OH)<sub>2</sub> (150 až 270 ml.l<sup>-1</sup>) substrát zasa veľmi zriedoval, preto sa pH upravuje pomocou technického hydroxidu vápenatého. Úprava pH sa prejavila na výstupe asi po 15–20 dňoch.

Sledované hodnoty pH, ZNK<sub>4,5</sub> a ZNK<sub>7</sub> (na zistenie potrebnej dávky neutralizačného činidla) sú zhrnuté a spracované v tab. 3. Uvedené sú tiež hodnoty obsahu mastných kyselín (vyjadrené ako kyselina octová), napomáhajúce posúdiť priebeh acidogenézy.

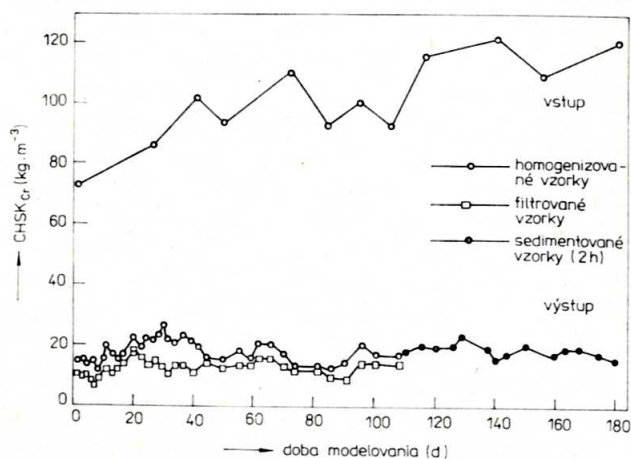
Naiviak obmedzujúcim faktorom, ktorý viac-menej znemožňoval opierať sa o literárne údaje, je neúmerne vysoká koncentrácia výpalkov. Prejavovala sa vo všetkých sledovaných analytických hodnotách (CHSK, BSK<sub>5</sub>, látky sušené a žíhané). Výrazný vplyv mala tiež nutričná nevyváženosť ovocných výpalkov (v porovnaní s inými). Stanovovali sme tiež hodnoty CHSK<sub>Cr</sub> na vstupe do kolóny (homogenizované vzorky) a na výstupe z kolóny (homogenizované a filtrované vzorky). Ich priebeh za prvých 180 dní modelovania je zachytený na obr. 2, zhrnutie a spracovanie v tab. 4. Tu je tiež uvedená účinnosť procesu anaeróbného rozkladu organických zložiek (vyjadrených v CHSK<sub>Cr</sub>). Priemerná účinnosť pre homogenizované vzorky dosahovala hodnotu 74,9 %, pre

Obr. 1. Schéma modelu náplňovej anaeróbnej kolóny



Tabuľka 3. Analytická kontrola pH, ZNK a obsahu mastných kyselín

	Výstup z kolóny		Vstup do kolóny	
	pH (20 °C)	masné kyseliny (ako $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (mmol.l <sup>-1</sup> )	ZNK <sub>4,5</sub> (mmol.l <sup>-1</sup> )	ZNK <sub>7,0</sub> (mmol.l <sup>-1</sup> )
minimálne	5,79	53,23	54,27	86,00
maximálne	7,76	95,00	56,83	97,05
priemer	6,81	71,31	55,61	89,92
počet hodnôt	48	8	7	9
smerodajná odchýlka	0,50	15,02	0,95	3,84

Obr. 2. Priebeh hodnôt  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  na vstupe a výstupe anaeróbnej kolóny

sedimentované vzorky (2 h) 83,0 % a pre filtrované vzorky 84,8 %.

Pravidelne boli tiež sledované hodnoty  $\text{BSK}_5$  na vstupe a výstupe kolóny a z nich vypočítavaná účinnosť procesu na  $\text{BSK}_5$ . Údaje sú zhrnuté a spracované tiež v tab. 4. Priemerná účinnosť procesu na  $\text{BSK}_5$  pre homogenizované vzorky bola 66,6 % a pre sedimentované vzorky (2 h) 69,8 %.

Pre lepšie hodnotenie procesu sme tiež analyzovali obsah nerozpustených a rozpustených látok sušených aj žíhaných. Údaje sú zhrnuté a spracované v tab. 5. Obsah rozpustených látok sušených klesol z priemernej

hodnoty na vstupe  $32,30 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  na priemernú hodnotu  $12,93 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  na výstupe. Podiel obsahu organických látok v rozpustených látkach klesol z priemernej hodnoty 92,1 % na 55,5 %. V nerozpustených látkach je tento pokles organického podielu pochopiteľne výrazne nižší. Obsah nerozpustených látok žíhaných (anorganický podiel) vo výstupe poklesol, čo je dôsledok ako ich prechodu do rozpustenej formy počas procesu, tak aj „filtračného“ účinku náplne. Tým je vysvetliteľný mierne vzostup obsahu anorganických látok v rozpustených látkach (RL žíhané) vo výstupe z kolóny (priemer  $5,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) oproti hodnotám vo vstupe (priemer  $3,53 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ). Vzhľadom na náplňový typ kolóny nie je možné zodpovedne sledovať obsah aktívnej biomasy. Nie je teda možný ani výpočet špecifickej produkcie bioplynu. Dennú produkciu bioplynu a jeho zloženie udáva tab. 6. Je tu zahrnutý aj prepočet produkcie bioplynu na 1 kg odstránených organických látok (vyjadrených ako  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  aj  $\text{BSK}_5$ ).

V modeli náplňovej anaeróbnej kolóny sa dosiahla pomerne vysoká účinnosť anaeróbneho procesu, prihliadnuc na neúmerne vysokú koncentráciu výpalkov. Napriek tomu nie sú tieto hodnoty postačujúcimi podkladmi pre reálny návrh anaeróbneho spracovania výpalkov. O neustálenosti modelovaného procesu svedčia údaje o vysokom obsahu mastných kyselín v kalovej vode (odtoku z kolóny), ale najmä údaje o zložení bioplynu. Aj keď výrazné zlepšenie v obsahu  $\text{CH}_4$  v bioplyne nemožno očakávať (vzhľadom na charakter substrátu výpalkov), je neúmerne vysoký podiel  $\text{CO}_2$  v bioplyne spolu s obsahom mastných kyselín v odtoku dôsledkom preťaženia procesu. Zvýšený obsah  $\text{CO}_2$  svedčí tiež o väčšom zastúpení oxidovaných foriem látok vo výpalkoch na úkor redukovaných. Teoreticky možným riešením tohto stavu je zníženie objemového zaťaženia kolóny. Ak nechceme pochopiteľne výpalky riediť, bolo by možné znížiť hodnotu objemového zaťaženia predĺžením doby zdržania znížením prítoku alebo zväčšením kolóny. Vzhľadom na dennú produkciu výpalkov v závode je však nežiadúce predlžovať dobu zdržania obmedzovaním prítoku. Zväčšenie anaeróbneho reaktora v modelovom usporiadaní by nebolo problémom. Snahou je však viesť proces s maximálnym priblížením sa budúcej reálnej situácii v závode.

Je možné rozdelenie anaeróbneho procesu do dvoch stupňov s rozdielnou dobou zdržania (oddelenie fázy acidogenézy). Bude potrebná optimalizácia hydraulických a zafazovacích parametrov anaeróbnej kolóny a realizovať vhodné opatrenia v oblasti nutričnej vyváženosti procesu (N, P, stopové prvky). Ovocné liehovarské výpalky totiž oproti väčšine iných výpalkov vykazujú deficit v niektorých žiadúcich zložkách ( $\text{C}_{\text{org}}$ ,  $\text{N}_{\text{org}}$ , P, Na). Možná by preto bola aj vhodná kombinácia s inými odpadovými vodami pri čistení výpalkov.

Tabuľka 4. Analytická kontrola  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  a  $\text{BSK}_5$  a účinnosť ich odstránenia

	Vstup		Výstup				
	homogen. vzorka		homogen. vzorka		filtr. vzorka	2 h sedim. vzorka	
	$\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$\text{BSK}_5$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$\text{BSK}_5$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$\text{BSK}_5$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
minimálne	80	14	10,5	5,0	8,0	16,0	8,0
maximálne	120	27,5	27,0	8,4	19,5	23,0	11,8
priemer	103	18,9	19,5	6,9	13,0	19,5	9,7
počet hodnôt	12	9	35	12	35	14	7
smerodajná odchýlka	13	4,6	4,4	1,1	2,4	2,1	1,4
účinnosť:							
minimálna			68,5	55,6	73,3	77,0	58,1
maximálna			88,9	78,2	92,3	85,8	79,2
priemer			74,9	66,6	84,8	83,0	69,8
počet hodnôt			35	12	35	14	7
smerodajná odchýlka			5,1	4,3	3,1	1,5	4,2



Tabuľka 5. Analytická kontrola rozpustených látok, nerozpustených látok a podielu organickej sušiny

		Rozpustené látky			Nerozpustené látky		
		sušené (kg . m <sup>-3</sup> )	žihané (kg . m <sup>-3</sup> )	podiel org. sušiny (%)	sušené (kg . m <sup>-3</sup> )	žihané (kg . m <sup>-3</sup> )	podiel org. sušiny (%)
vstup	minimálne	25,98	2,46	82,4	45,26	1,10	93,6
	maximálne	40,05	6,16	93,7	51,49	2,35	97,9
	priemer	32,30	3,53	92,1	47,94	1,74	96,3
	počet hodnôt	18	17	17	18	18	18
	smerodajná odchýlka	4,34	1,16	1,60	2,17	0,37	0,80
výstup	minimálne	9,72	4,45	45,8	1,28	0,082	84,7
	maximálne	17,09	7,43	64,9	8,38	0,868	97,1
	priemer	12,93	5,71	55,5	3,43	0,304	90,8
	počet hodnôt	25	25	25	24	24	24
	smerodajná odchýlka	1,91	0,96	3,4	2,06	0,203	3,5

Tabuľka 6. Produkcia bioplynu a jeho zloženie

	Produkcia bioplynu (m <sup>3</sup> . m <sup>-3</sup> . d <sup>-1</sup> )	Prepočet na 1 kg odstránenej org. sušiny (m <sup>3</sup> . kg <sup>-1</sup> )	
		v CHSK <sub>Cr</sub>	v BSK <sub>5</sub>
minimálne	12,6	0,20	2,10
maximálne	30,9	0,32	2,43
priemer	24,8	0,29	2,31
smerodajná odchýlka	2,1	0,02	0,13
počet hodnôt	132	56	22

zloženie bioplynu (%)		
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
minimálne	32,8	16,6
maximálne	61,3	50,9
priemer	55,8	42,2
počet hodnôt	26	26
smerodajná odchýlka	5,7	4,6

S overovaním anaeróbného spracovania ovocných výpalkov sa bude pokračovať. Cieľom týchto prác je realizácia spracovania výpalkov v závode SKL Liptovský Mikuláš. Výpalky je potrebné vyčistiť na pomerne prísne limitné hodnoty, dané kanalizačným poriadkom mesta. Úlohou zainteresovaných pracovísk je pripraviť technologické podklady pre realizáciu predúpravy a anaeróbného spracovania ovocných liehovarských výpalkov na základe dlhodobého modelového overovania procesu, ktorého popis je obsahom tohto príspevku.

#### Použité skratky

$B_v$  = objemové zaťaženie (kg . m<sup>-3</sup> . d<sup>-1</sup>)  
 $\theta$  = doba zdržania (h)  
 $ZNK$  = zásadová neutralizačná kapacita (mmol . l<sup>-1</sup>)  
 (do príslušného pH, označeného indexom)  
 $KNK$  = kyselinová neutralizačná kapacita (mmol . l<sup>-1</sup>)  
 (do príslušného pH, označeného indexom)

#### Literatúra

- [1] DOHÁNYOS, M., MARTAN, P.: Vodní hosp., **35**, 1985, č. 8B, s. 219
- [2] GRAU, P., DOHÁNYOS, M.: Základní principy anaerobních procesů — methanizace. In: Anaerobní stabilizace kalů. Pardubice 1985, s. 1
- [3] KOSKOVÁ, V.: Biologické čistenie odpadových vôd z výroby liehu. [Dipl. práca.] SVŠT Bratislava 1988
- [4] TEMPER, U., PFEIFFER, W., BISCHOFBERGER, W.: Stand und Entwicklungspotentiale den anaeroben Abwasserreinigung. 1. ed. München 1986
- [5] HLAVÁČKA, V.: Možnosti likvidácie odseparovaných liehovarských výpalkov. In: Liehovarsko-drožděnské dny '87. Olomouc 1987, s. 12
- [6] HLAVÁČKA, V.: Problematika odpadových vôd v liehovarníctve. In: Pokroky v octárenskom a liehovarníckom priemysle. Liptovský Mikuláš 1986, 13 s.
- [7] BOLEK, M.: Progressivní technologie a zařízení pro čištění odpadních vod potravinářských závodů. In: VODA '83. Praha 1983, 12 s.

- [8] HLAVÁČKA, V.: Možnosti intenzifikácie čistenia odpadových vôd zo závodov VHJ LIKO. In: Progressivní směry v konzervářském průmysle. Košice 1985, 9 s.
- [9] STUDNICKÝ, J.: Přehled potravinářských technologií. 1. vyd. Bratislava 1979
- [10] ŠAFÁŘIK, P.: Výzkum možností likvidace ovocných a vinných výpalků v závodech GR KO-LI Praha — II. [Výsk. správa.] Gottwaldov, Centroprojekt 1983
- [11] STEHLÍK, K.: Kvas. prům. **32**, 1986, s. 316
- [12] BRAUN, R., HUSS, S.: Proc. Biochem., **17**, 1982, č. 4, s. 25
- [13] LETTINGA, G., VAN VELSEN, A. F. M. et al.: Biotech. and Bioeng., **22**, 1980, s. 698
- [14] KOSTER, I. W., LETTINGA, G.: Bioeng., **27**, 1985, s. 1411
- [15] KOBETIČ, J.: Informácie LIKO, 1988, č. 1, s. 10
- [16] SCHWARTZ JR., H. G., POPOWCHAK, T., BECKER, K.: J. WPCF, **52**, 1980, s. 2977
- [17] HLAVÁČKA, V.: Vlákňité napučívanie aktivovaného kalu a využitie selektorej aktivácie na jeho potlačenie. [Ašpir. minimum.] SVŠT — Bratislava 1987
- [18] AC Biotechnics, Arlöv (Sweden): Eine weitestens wirtschaftliche Abwasserreinigung dank dem ANAMET-Verfahren von AC Biotechnics. (B. r.)
- [19] LIN, K. C.: Agricultural Wastes, **14**, 1985, s. 11
- [20] FROSTELL, B.: Starch/Stärke, **35**, 1983, s. 185
- [21] KOŠEL, M. I. et al.: Kvas. prům., **32**, 1986, s. 25
- [22] RUSSO, C., SANT'ANNA JR., G. L., DE CARVALHO PEREIRA, S. E.: Agricultural Wastes, **14**, 1985, s. 301
- [23] ATANASOFF, K., HABERL, R.: Österr. Wasserwirtsch., **37**, 1985, s. 99
- [24] HORÁKOVÁ, M., LISCHKE, P., GRÜNWARD, A.: Chemické a fyzikální metody analýzy vod. 1. vyd. Praha 1986
- [25] HOFMANN, P. a kol.: Jednotné metody chemického rozboru vod. 1. vyd. Praha 1965
- [26] TUČEK, F., HOLATA, I., ECKSCHLAGER, K.: Výpočetní technika pro technologii vody a prostředí. 2. vyd. Praha 1983

Lektoroval Ing. Josef Fabián, CSc.

**Hlavačka, V. - Kosková, V.: Modelové overenie anaeróbného spracovania ovocných liehovarských výpalkov.** Kvas. prům., **35**, 1989, č. 7, s. 203—208.

Bola overená možnosť anaeróbného spracovania ovocných liehovarských výpalkov v modelovej anaeróbnej náplňovej kolóne v mezofilnom režime. Za uvedených podmienok pri dobe zdržania 25 d a objemovom zaťažení okolo 3,2 kg . m<sup>-3</sup> . d<sup>-1</sup> prebiehal proces s veľmi dobrou účinnosťou redukcie organických látok (v priemere 83 % ako CHSK<sub>Cr</sub> a 69,8 % ako BSK<sub>5</sub> po 2 h sedimentácie). Priemerná produkcia bioplynu bola 24,8 m<sup>3</sup> . m<sup>-3</sup> . d<sup>-1</sup>, t. j. 0,29 m<sup>3</sup> na 1 kg odstránenej organickej sušiny vyjadrenej ako CHSK<sub>Cr</sub>, resp. 2,3 m<sup>3</sup> . kg<sup>-1</sup> pri vyjadrení ako BSK<sub>5</sub>. Bioplyn obsahoval v priemere 55,8 % metánu, zloženie však dosť kolísalo. Neúmerne vysoká koncentrácia výpalkov spôsobuje preťaženie systému a nezaručuje dostatočné vyčistenie. Bude potrebné aeróbne dočistenie odtoku z anaeróbnej kolóny. Výsledky tiež dokazujú účelnosť rozdelenia procesu do dvoch stupňov — acidogénneho a metanogénneho — s rozdielnymi režimami prevádzky. To je cieľom ďalšieho výskumu a optimalizácie procesu.

**Главачка, В. - Коскова, В.: Испытание на модели анаэробной переработки фруктовой спиртной барды.** Кvas. прум., **35**, 1989, № 7, стр. 203—208.

Была проверена возможность анаэробной переработки



ки фруктовой спиртной барды в модельной анаэробной насадочной колонке в мезофильном режиме. При приведенных условиях при времени удерживания 25 д и загрузочном объеме около  $3,2 \text{ кг} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{д}^{-1}$  процесс протекал с весьма хорошей эффективностью восстановления органических веществ (в среднем 83 % как  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  и 69,8 % как  $\text{BSK}_5$  после двух часов осаждения). Средний выход биогаза составлял  $24,8 \text{ м}^3 \cdot \text{д}^{-1}$ , т.е.  $0,29 \text{ м}^3$  на 1 кг устраненного органического сухого вещества, выраженного как  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , или же  $2,3 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$  при выражении как  $\text{BSK}_5$ . Биогаз содержал в среднем 55,8 % метана, состав однако значительно колебался. Непомерно высокая концентрация барды вызывает перегрузку системы и не гарантирует достаточную очистку. Необходимо будет окончательная аэробная очистка выпуска из анаэробной колонки. Результаты также доказывают целесообразность разделения процесса на две ступени — ацидогенную и метаногенную — с разным режимом хода. Это и является целью дальнейшего исследования и оптимизации процесса.

**Hlavačka, V. - Kosková, V.: Model Study of Anaerobic Treatment of Fruit Distillation Slops.** Kvas. prům., 35, 1989, No. 7, pp 203—208.

An anaerobic treatment of fruit distillation slops in an anaerobic packed bed column under mesophilic conditions was tested. Under these conditions with the residence time of 25 days and the loading rate of about  $3,2 \text{ кг} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{д}^{-1}$ , the process showed the very good efficiency in the reduction of organic materials (in average 83 % as  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  and 69,8 % as  $\text{BOD}_5$  after 2 h sedimentation). The average biogas production was  $24,8 \text{ м}^3 \cdot \text{д}^{-1}$ , i.e.  $0,29 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$  of organic materials consumed expressed as  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  and  $2,3 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$  expressed as  $\text{BOD}_5$ . The level of methane in the biogas was about 55,8 % but its level significantly varied. A

high slops concentration results in an overloading of the reactor with the following insufficient water treatment. Therefore, an aerobic treatment of the outflow from the anaerobic column will be necessary. The results prove that the two stage water treatment (acidogenic and methanogenic) performed under different process conditions is more suitable.

**Hlavačka, V. - Kosková, V. Modellversuche der anaeroben Verarbeitung der Obst-Brennereischlempe.** Kvas. prům., 35, 1989, Nr. 7, S. 203—208.

Es wurde die Möglichkeit der anaeroben Verarbeitung der Obst-Brennereischlempe in einer Modell-Füllungskolonne und im mesophilen Regime überprüft. Unter den angeführten Bedingungen bei der Aufenthaltsdauer von 25 d und Volumenbelastung von ungefähr  $3,2 \text{ кг} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{д}^{-1}$  verlief der Prozeß mit einer sehr guten Effektivität der Reduktion organischer Stoffe (im Durchschnitt 83 % als  $\text{CHSB}_{\text{Cr}}$  und 69,8 % als  $\text{BSB}_5$  nach 2 h Sedimentation). Die durchschnittliche Biogasproduktion betrug  $24,8 \text{ м}^3 \cdot \text{д}^{-1}$ , d.h.  $0,29 \text{ м}^3$  pro 1 kg der beseitigten organischen Trockensubstanz, als  $\text{CHSB}_{\text{Cr}}$  ausgedrückt, bzw.  $2,3 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$  ausgedrückt als  $\text{BSB}_5$ . Das Biogas enthielt im Durchschnitt 55,8 % Methan, die Zusammensetzung wies jedoch große Schwankungen auf. Eine übermäßige Schlempekonzentration verursacht die Überlastung des Systems, wobei eine genügende Reinigung nicht mehr gesichert ist. Es muß dann eine aerobe Nachreinigung des Abflusses der anaeroben Kolonne eingeschaltet werden. Die Versuchsergebnisse bestätigen die Zweckmäßigkeit der Aufteilung des Prozesses in zwei Phasen — die azidogene und die methanogene — mit unterschiedlichen Betriebsregimen. Auf die Durcharbeitung dieser Erkenntnisse und auf die Optimierung des Prozesses ist die weitere Forschungsarbeit der Autoren orientiert.