

# Z výzkumu a praxe

## REGENERACE ODPADNÍ KŘEMELINY

Ing. JIŘÍ CUŘÍN, CSc., Výzkumný ústav pivovarský a sladařský Praha

**KLÍČOVÁ SLOVA:** *pivo, odpadní křemelina, regenerace*

### 1. ÚVOD

Závěrečná úprava jakosti a čisti piva dnes nejčastěji zahrnuje křemelinovou filtraci, ať již samostatnou či v kombinaci s jinými typy filtrace. Ve srovnání s technologickou účinností filtrace klasickou regenerovatelnou filtrační hmotou přineslo zavedení křemelinové filtrace nesporné zásadní zlepšení, současně však vznikl i problém likvidace značných objemů odpadní křemeliny. V době zavádění křemelinové filtrace nebyla spojena likvidace odpadní křemeliny s žádnými vážnějšími problémy. Problémy začaly postupně vznikat až s prohlubujícím se poznáním nutnosti účinné ochrany životního prostředí. Odpadní křemelina je totiž materiálem, který je schopen způsobit značné ekologické škody.

Legislativní opatření spolu se stále stoupajícími ekonomickými náklady na ekologicky přijatelnou likvidaci odpadní křemeliny způsobují, že dnes již za určitých mezních okolností se náklady na likvidaci blíží nákladům na pořízení nové filtrační křemeliny. Za této situace, která charakterizuje budoucí trend vývoje, musí pivovarský průmysl hledat účinné způsoby jak ekologicky i ekonomicky přijatelným způsobem zajistit závěrečnou filtraci piva.

### 2. ZPŮSOBY LIKVIDACE ODPADNÍ KŘEMELINY

Nejradikálnějším řešením situace by pochopitelně bylo nahrazení křemelinové filtrace jiným, co do objemu užívaného materiálu méně náročným způsobem filtrace, produkujícím podstatně méně odpadů. Takovýto systém je již dnes znám a je reprezentován ultrafiltrací. Přes mimořádný rozvoj této technologie však nelze počítat s tím, že by plošně v nejbližší budoucnosti nahradila křemelinovou filtraci.

Za velmi účinnou, zvláště v našich podmínkách, je co do omezení tvorby odpadní křemeliny nutno považovat optimalizaci dávkování filtrační křemeliny při filtraci. V řadě případů se stále k filtraci používá křemelina z hlediska místních specifických podmínek nevhodných mechanických vlastností v nevhodné dávce, což vždy ve výsledném efektu nezbytně vede ke zvýšení spotřeby křemeliny. Čím méně však pivovar křemeliny spotřebuje, tím méně má samozřejmě problémů s likvidací odpadní křemeliny a celá záležitost filtrace vyjde levněji.

Racionálním využitím křemeliny při filtraci lze pochopitelně omezit problémy spojené s likvidací odpadní křemeliny, nelze je však vyřešit. Pokud bude užívána křemelinová filtrace, bude nutné vznikat odpadní křemelina.

V minulosti běžný a z hlediska pivovarství nejjednodušší postup likvidace odpadní křemeliny byl představován jejím vypouštěním do kanalizace, případně přímo do vodoteče. Tento postup je třeba dnes už považovat za zcela nepřijatelný, takže jímání odpadní křemeliny a další manipulace s ní se již stala naprostou nezbytností. Také likvidace odpadní křemeliny smísením s mlátem nepřichází v úvahu vzhledem k poškozování chrupu zemědělských zvířat, zejména pak skotu.

Zajímavou možnost likvidace odpadní křemeliny reprezentuje její kompostování a následné využití jako hnojiva [1]. Tento postup je prakticky využíván, jeho celoroční aplikace je však spojena s řadou potíží.

Stále nejběžnější postup likvidace odpadní křemeliny představuje její vyvezení na skládku. I v tomto případě však postupně vznikají větší a větší komplikace. Provozovatelé skládek stále důrazněji požadují, aby křemelina ukládaná do skládky byla zbavena přebytečné vody a tudíž dostatečně konzistentní. Rostou i poplatky za uložení odpadu do skládky, které kryjí nejenom náklady spojené s provozem skládky, ale se zvyšujícím se respektováním hledisek ekologie formou ekonomického působení zajišťují snižování celkového množství deponovaného materiálu. Rostou pochopitelně i náklady s dopravou odpadní křemeliny na skládku.

### 3. REGENERACE ODPADNÍ KŘEMELINY

Náklady spojené s nákupem filtrační křemeliny a zejména s likvidací odpadní křemeliny lze výrazně snížit její regenerací a opětovným použitím. Odpadní křemelina je znehodnocena organickými látkami, zachycenými při filtraci piva. Při regeneraci křemeliny jde o to odstranit tyto látky z křemeliny, aniž dojde k narušení pro filtraci zásadně významné struktury křemeliny. K tomuto cíli lze zásadně použít tři postupy. Organické látky mohou být z křemeliny odstraněny vyhnitím, vyžíháním a konečně za mokra rozpouštěním v roztoku louhu.

Pro praktické využití je evidentně nejméně vhodné odstranění organických látek z křemeliny



vyhnutím. Ekonomicky by se sice jednalo o proces velmi výhodný, struktura křemeliny však zcela vylučuje možnost plného odstranění produktů hniloby z materiálu. V pivovarství i v jakémkoli jiném potravinářském průmyslu proto užití takto zpracované křemeliny nepřipadá v úvahu.

Z hlediska pivovarské technologie i z hlediska vlivu na životní prostředí je ideální odstranit organické látky z křemeliny vyžiháním. Tento elegantní postup je však energeticky velmi náročný a tudíž je spojen s vynaložením značných ekonomických nákladů. Odpadní křemelinu je třeba zcela vysušit, poté vyžít ve speciálním kalciněru při teplotě kolem 850 °C a po zchlazení znovu vytrít [2, 3].

Ekonomicky přijatelnější je regenerace odpadní křemeliny roztokem hydroxidu sodného za horka [4, 5]. Tímto postupem lze z odpadní křemeliny odstranit dusíkaté látky z piva a kvasinek, zůstává v ní však malý podíl sacharidických látek odstranitelných pouze kyselou hydrolýzou. Výsledkem regenerace je opět mokrá křemelina, kterou lze bezprostředně využít v pivovarském filtračním procesu.

#### 4. PRAKTICKÉ MOŽNOSTI ALKALICKÉ REGENERACE ODPADNÍ KŘEMELINY ZA MOKRA

Energetická, resp. ekonomická náročnost regenerace odpadní křemeliny vede k tomu, že tento postup může být prakticky realizován pouze při poskytnutí určité státní dotace, zdůvodněné vysokou ekologickou hodnotou tohoto technologického procesu. Vzhledem k tomu, že zatím s poskytnutím státní dotace u nás pro tento účel nelze počítat, byly uskutečněny čtvrtprovozní a poloprovozní zkoušky alkalické regenerace odpadní křemeliny za mokra. Postup je sice v určitém rozsahu chráněn německým patentem DE 3623484 A 1, patentní průzkum však ukázal, že zmíněný patent nebyl v bývalé ČSFR v potřebném termínu přihlášen, takže využití alkalické regenerace nemůže být spojeno s žádnými patentoprávními problémy.

##### 4.1. POUŽITÁ TECHNOLOGIE REGENERACE

Odpadní křemelina získaná z několika českých pivovarů obsahuje v průměru okolo 70 % vody. Zajímavá je skutečnost, že nebyl zjištěn zásadní rozdíl mezi obsahem vody v křemelině zahuštěné přirozenou sedimentací a v křemelině získané z deskového filtru. Znečištění odpadní křemeliny značně kolísá především v závislosti na stupni vyčištění filtrovaného piva a na dávce a složení filtrační křemeliny. Obsah organických látek v odpadní křemelině případ od případu značně kolísá a to i v rámci jednoho pivovaru, v průměru dosahoval hodnoty 18 % hmot. v sušině.

Laboratorní i poloprovozní zkoušky prokázaly, že pro regeneraci odpadní křemeliny se jako optimální, v souladu s údaji literatury [4, 5], ukázala regenerace přirozenou cestou zahuštěného materiálu roztokem hydroxidu sodného o koncentraci 1,8 % hmot. za teploty 80 °C po dobu 60 minut v podmínkách intenzivního míchání regenerovaného materiálu. Odbourání balastních látek pouhou autolýzou bylo sice zřetelné, z hlediska regenerace původních filtračních vlastností křemeliny však nedostatečné. Neosvědčilo se ani zvýšení regeneračního efektu aplikací celulasy.

Doplnění alkalického regeneračního procesu kyselou regenerací zředěnou kyselinou sírovou sice vedlo k dalšímu výraznému snížení obsahu organických látek v křemelině, zlepšení filtračních vlastností křemeliny však nebylo úměrné vynaloženým nákladům a celkovému komplikování realizace regeneračního procesu (nutnost užití kyselinovzdorných konstrukčních materiálů atd.).

Regenerovanou křemelinu suspendovanou v regeneračním louhu je třeba v závěru procesu separovat. V tomto směru byly ověřeny dva postupy. Regenerovaná křemelina byla jednak separována za použití vakuového filtru s vyvedenou plachetkou, jednak byla separace provedena přirozenou sedimentací.

Stěžejní otázkou separace regenerované křemeliny vakuovým filtrem je správná volba hustoty filtrační plachetky s ohledem na mechanické složení regenerované křemeliny. Relativně řídkými tkaninami křemelina, zvláště pak křemelina užívaná na filtrech vybavených nosnými deskami, proniká. Podíl zachycené křemeliny je pak neúnosně nízký. Příliš husté plachetky zase naopak křemelinu zachycují, materiál obsažený v regeneračním louhu však plachetku ucpává natolik, že vakuový filtr zcela ztrácí výkonnost. Při optimální volbě hustoty plachetky lze zachytit až 99 % hrubé křemeliny a kolem 90 % jemné křemeliny.

Velmi důležitou podmínkou úspěšné separace regenerované křemeliny vakuovým filtrem je jeho odpovídající konstrukční řešení. Nelze totiž nikdy zcela vyloučit určité pronikání křemeliny, která vydírá nevhodně řešené těsnicí plochy.

Další variantou separace regenerované křemeliny je využití přirozené sedimentace probíhající po dobu přibližně 24 hodin.

Závěrečnou fází regenerace odpadní křemeliny je neutralizace materiálu zředěnou kyselinou sírovou a dvojnásobné promytí křemeliny vodou opět s využitím přirozené sedimentační separace křemeliny.

##### 4.2. KVALITA REGENEROVANÉ KŘEMELINY

Výsledky laboratorních i poloprovozních zkoušek ukázaly, že původní průtočnost filtrační křemeliny lze alkalickou regenerací obnovit dle stup-



Tabulka 1 Výsledky poloprovozních regenerací křemeliny

Druh regenerované křemeliny	F-60: Hyflo-Super-Cell 80 : 20			Filter-Cell: Hyflo-Super-Cell: F-60 9 : 18 : 73		
	Původní křemelina	Odpadní křemelina	Regenerovaná křemelina	Původní křemelina	Odpadní křemelina	Regenerovaná křemelina
Koncentrace NaOH [% hmot.]	—	—	1,8	—	—	1,8
Teplota regenerace [°C]	—	—	80	—	—	80
Doba regenerace louhem [min]	—	—	60	—	—	60
Sušina [% hmot.]	99,7	33,4	29,7	99,8	29,3	27,7
Organické látky v sušině [% hmot.]	0,2	12,1	6,5	0,3	12,3	4,1
	[%]	—	100	—	100	33,3
Průtočnost [l . min. <sup>-1</sup> . m <sup>-2</sup> ]	377,7	32,5	143,6	274,5	47,0	157,5
	[%]	100	8,6	100	17,1	57,4
Objem za mokra [l . kg] <sup>-1</sup>	2,60	2,60	3,50	2,30	2,90	2,50

Tabulka 2 Výsledky filtračních zkoušek

Číslo zkoušky		1	2	3	4	5	6	7
Složení základní vrstvy I	křemelina	HSC	HSC	HSC	HSC	HSC	HSC	HSC
	Podíl % hmot.	100	100	100	100	100	100	100
Složení základní vrstvy II	křemelina	HSC	HSC	HSC	HSC	HSC	HSC	HSC
	Podíl % hmot.	60	60	60	60	60	60	60
	křemelina	FCE	FCE	FCE	FCE	FCE	FCE	FCE
	Podíl % hmot.	40	40	40	40	40	40	40
Složení dávkované křemeliny	křemelina	HSC	F60	vzorek č. 1	vzorek č. 2	vzorek č. 3	F60	vzorek č. 2
	Podíl % hmot.	60	100	100	100	100	60	60
	křemelina	FCE					FCE	FCE
	Podíl % hmot.	40					40	40
ΔP <sub>5</sub> kPa . h <sup>-1</sup>		4,3	1,4	1,4	1,5	2,7	4,6	2,0
čirost j.EBC		0,36	0,53	0,46	0,47	0,45	0,32	0,43

Čirost nefiltrovaného piva 2,23 j. EBC

HSC = Hyflo-Super-Cell

FCE = Filter-Cell

ně a kvality znečištění z 25 až 99 %. Dva příklady výsledků regenerace křemeliny jsou patrný z tab. 1.

Stupeň regenerace původní průtočnosti křemeliny závisí zejména na stupni jejího znečištění. Při nižším znečištění odpadní křemeliny, reprezentovaném obsahem organických látek v sušině 10–15 % hm., lze počítat s obnovením původní průtočnosti v rozsahu nad 60 %. Při obsahu organických látek převyšujícím 20 % hm. v sušině lze obnovení původní průtočnosti křemeliny očekávat v rozmezí od 25 do 45 %. Regenerovaná křemelina musí zůstat trvale ve vodním prostředí,

částečné proschnutí materiálu vede k trvalým negativním změnám filtračních vlastností křemeliny.

Jak je zřejmé, z hlediska možnosti regenerace odpadní křemeliny alkalickou cestou za mokra, je žádoucí, aby obsah organických látek nedosahoval enormně vysokých hodnot. Je to ostatně účelné i z hlediska spotřeby filtrační křemeliny, neboť vysoký obsah organických látek v odpadní křemelině je nutně spojen s rychlým nárůstem tlakové ztráty při filtraci, což vede ke zkracování doby filtrace s využitím jednoho základního náplavu a tím i k vyšší celkové spotřebě křemeliny.

Pro úspěšnou aplikaci regenerace odpadní kře-

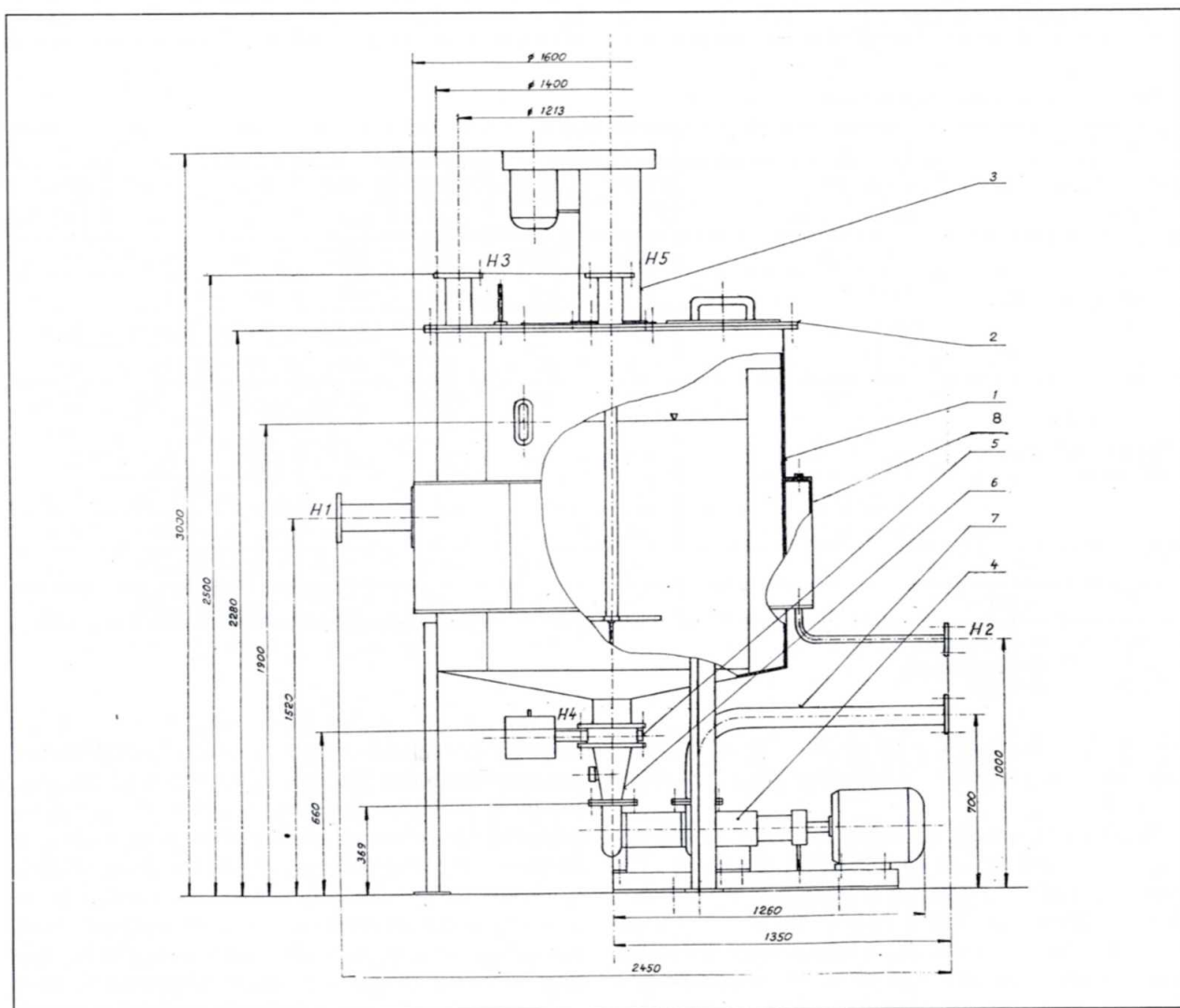
meliny mokrou cestou je velice žádoucí, aby celý pivovarský výrobní postup byl co nejvíce stabilizován tak, aby i vlastnosti odpadní křemeliny byly co nejstabilnější. Tento požadavek je ostatně v souladu se současným trendem českého pivovarství, který k potřebné standardnosti výroby velmi rychle směřuje.

Tabulka 3 Charakteristika vybraných křemelin užitých k filtračním zkouškám

Křemelina	F 60 Borovany	Regenerovaná křemelina		
		vzorek č. 1	vzorek č. 2	vzorek č. 3
Průtočnost $\text{l} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	642,6	286,0	270,1	245,4
Specifický filtrační odpor $10^{11} \cdot \text{m}^{-3}$	10,7	18,3	16,8	20,7
Objem za mokra $\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$	2,50	3,30	3,80	3,40

Možnost nového využití odpadní křemeliny byla prověřována v sériích čtvrtprovozních filtračních zkoušek na svíčkovém filtru Stella-Meta-Filters s filtrační plochou  $140 \text{ cm}^2$  [6], při kterých byla testována poloprovozně regenerovaná odpadní křemelina různého složení a původu. Regenerovaná křemelina byla v různém poměru míšena s vhodnými dosud nepoužitými křemelinami. Příklad získaných výsledků shrnují tabulky 2 a 3.

Získané výsledky prokázaly, že za použití alkalicky regenerované křemeliny lze pivo úspěšně filtrovat, a že při smísení s vhodnými typy nepoužité křemeliny lze získat směsi křemelin, vhodné pro ten který konkrétní případ. Dále filtrační zkoušky prokázaly, že dle konkrétních podmínek je reálné použít 50 %, 60 % a případně i vyššího podílu regenerované křemeliny ve filtrační směsi.



Obr. 1. Návrh nádoby na regeneraci křemeliny louhem sodným (7)

1 — vlastní nádoba, 2 — víko nádoby, 3 — míchací zařízení, 4 — čerpadlo, 5 — uzavírací klapka, 6 — redukce, 7 — odvod křemeliny, 8 — parní duplikátor



### 4.3. KONCEPCE REGENERAČNÍ STANICE

Na základě získaných výsledků byla zpracována koncepce filtrační a regenerační stanice. Regenerační stanice by měla obsahovat zachytanou nádobu na odpadní křemelinu, vyhřívanou regenerační nádobu (obr. 1), vakuový filtr k separaci křemeliny z regeneračního louhu, dvě promývací a skladovací nádoby na regenerovanou křemelinu a konečně zachytanou nádobu na regenerační loup. Užitený objem všech nádob by měl být v zásadě shodný, větší asi v poměru 1 : 1,3 by měla být zachytaná nádoba na křemelinu. Všechny nádoby by měly být vyrobeny z nerezové oceli a opatřeny míchadly. Manipulace s křemelinou včetně jejího transportu k filtraci, bude zajištěna dvěma jednovřetenovými čerpadly.

Vakuový filtr je možno alternativně zaměnit další promývací a sedimentační nádobou s míchadlem, ve které bude křemelina separována sedimentací.

Odpadní roztok hydroxidu sodného lze rovněž regenerovat a znovu využít při regeneraci křemeliny či k jiným účelům.

### 4.4. EKONOMIKA REGENERACE KŘEMELINY

Z detailního ekonomického rozboru vyplynulo, že alkalická regenerace odpadní křemeliny za mokra je sama o sobě procesem ekonomicky přínosným, a to i za podmínek, kdy neuvažujeme s případnými ekonomickými sankcemi v důsledku legislativních opatření. Vykalkulovaná doba návratnosti investic, vložených do výstavby regenerační stanice za použití tuzemské techniky dosáhla hodnoty asi 6,4 roku. Konkrétní situace se ovšem bude trvale měnit v závislosti na pohybu cen. Rozhodující je přitom vztah ceny nové filtrační křemeliny a hydroxidu sodného. Při nárůstu cen nové filtrační křemeliny se ekonomická výhodnost regeneračního procesu zvyšuje, při růstu ceny hydroxidu sodného se naopak zhoršuje.

### 5. ZÁVĚR

Filtrace piva křemelinou je spojena se vznikem značného množství odpadní křemeliny představující nemalé nebezpečí pro životní prostředí. Nejčastějším způsobem likvidace odpadní křemeliny je ukládání na skládku, alternativou spojenou s určitými komplikacemi je její kompostování a využívání jako hnojiva. Množství odpadní křemeliny lze snížit její regenerací. Alkalická regenerace odpadní křemeliny za mokra je ekonomicky pozitivním procesem. Při náhradě 50–60 % nové křemeliny křemelinou regenerovanou lze zajistit filtraci piva na potřebné kvalitativní úrovni.

#### Literatura:

- [1.] SCHILDBACH, R.: Brauwelt international, 8, 1990, s. 58  
[2.] FISCHER, W.: Brauwelt, 130, 1990, s. 470

- [3.] FISCHER, W.—DÜLSEN, R.: Brauwelt, 130, 1990, s. 2 153  
[4.] SOMMER, J.: Brauwelt, 128, 1988, s. 666  
[5.] Anonym: Brauwelt, 130, 1990, s. 151  
[6.] KÄHLER, M.—VOBORSKÝ, J.: Filtrace piva, 1. vyd., SNTL, Praha, 1981, s. 256.  
[7.] ZÍTKO, J.: Regenerace křemeliny v pivovarech (diplomová práce), ČVUT Praha, 1993.

Lektoroval ing. J. Šrogl  
Do redakce došlo 8. 5. 1995

**Cuřín, J.: Regenerace odpadní křemeliny.** Kvas. prům., 41, 1995, č. 7, s. 206—212.

Přehledový příspěvek diskutuje různé možnosti likvidace odpadní křemeliny. Na základě vlastních zkušeností autora je doporučována regenerace mokrou cestou hydroxidem sodným bez následné kyselé hydrolýzy. Takto regenerovanou křemelinu je možno použít ve směsi s vhodnými typy nepoužitých křemelin podle konkrétních podmínek z 50 až 60 %.

Za současných podmínek je návratnost investic vložených do výstavby regenerační stanice asi 6,4 roku v případě, že se neuvažují eventuální ekonomické sankce za znečišťování životního prostředí při deponaci na skládkách.

**Cuřín, J.: Waste Kieselguhr Recovery.** Kvas. prům., 41, 1995, No. 7, pp. 206—212.

Various possibilities regarding to waste kieselguhr removal are discussed. The author, relying on his own experience recommends for the kieselguhr to be recovered by wet process under using caustic soda without subsequent acid hydrolysis. In such a way recovered kieselguhr may be used in an admixture consisting of suitable types of non-used kieselguhrs (from 50% to 60%), respecting definite conditions.

Recovery of the investment cost put into recovery plant development attains, under current conditions, approx. 6.4 years presuming that possible economical sanctions arising as a result of environmental pollution during kieselguhr's dumping are not considered.

**Cuřín, J.: Regenerierung der Abfall-Kieselgur.** Kvas. prům., 41, 1995, Nr. 7, S. 206—212.

Der Übersichtsbeitrag diskutiert verschiedene Möglichkeiten der Abfallgurentsorgung. Aufgrund eigener Erfahrungen des Autors wird die Regenerierung auf nassem Wege mittels Natriumhydroxid ohne nachfolgende saure Hydrolyse empfohlen. Die so regenerierte Kieselgur kann im Gemisch mit geeigneten Typen frischer, ungebrauchter Gur je nach den Bedingungen in einem Anteil von 50—60 % angewendet werden.

Bei den gegenwärtigen Bedingungen kann mit einer Rückzahlung der durch den Ausbau der Re-

generationsstation verursachten Investitionen in cca 6,4 Jahren gerechnet werden; die Rückzahlungszeit wird jedoch noch weiter verkürzt in den Fällen, in denen für die Entsorgung der Abfallgüter auf den Deponien ökonomische Sanktionen bezahlt werden müssten.

**Цуржин, И.:** Регенерация отходной инфузорной земли. Квас. прум., 41, 1995, № 7, стр. 206—212.

Обзорная статья обсуждает разные возможности ликвидации инфузорной земли. На основе собственного опыта автора рекомендуется

регенерация мокрым путем при помощи гидроокиси натрия без последующего кислого гидролиза. Таким образом регенерированную инфузорную землю можно применять в смеси с подходящими типами непримененных инфузорных земель по конкретным условиям от 50—60 %.

В современных условиях возвратимость капиталовложений в строительство регенерационной станции представляет около 6,4 года в случае, что не учитываются возможные экономические санкции в связи с загрязнением окружающей среды при уложении на свалках.