

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
DEPARTMENT OF PROCESS AND ENVIROMENTAL ENGINEERING

# MOŽNOSTI ZPRACOVÁNÍ KALU Z VÝROBY PAPÍRU A CELULÓZY

SLUDGE UTILISATION FROM PULP AND PAPER PLANT

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE — KATEŘINA ZEMANOVÁ
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — Ing. JAROSLAV BORÁŇ, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2008

# Vložené zadání

Cíle, kterých má být dosaženo: Seznámit se s problematikou likvidace kalů z výroby papíru a celulózy. Popsat způsob likvidace kalů v konkrétním závodě a navrhnout nové řešení. Provést porovnání stávající a navržené technologie (zejména z energetického a ekonomického hlediska).

Charakteristika problematiky úkolu: Rozbor problematiky současných způsobů nakládání s kaly z výrobu papíru a celulózy. Návrh vhodného řešení kalového hospodářství pro konkrétní výrobu papíru a celulózy. Vytvoření energetických a ekonomických bilancí stávající a navrhovaných variant.

Základní literární prameny: UCEKAJ, V.; BORÁŇ, J.; HOUDKOVÁ, L.; STEHLÍK, P. Processing of Sludge from Pulp Production. In Procedings on CD-ROM. Praha: Process Engineering Publisher, 2006. s. P5.129 (13 s.) ISBN: 80-86059-45-6.
Straka F. a kolektiv; Bioplyn, GAS s.r.o., Praha 2006, 706 s. ISBN 80-7328-090-6
Schulz S., Eder B.; Bioplyn v praxi, HEL 2004, 167 s. ISBN 80-86167-21-6

## ABSTRAKT

Náplní diplomové práce je popis výroby papíru a celulózy a rozbor problematiky současných způsobů nakládání s kaly vznikajících na průmyslové čistírně odpadních vod. Důraz je přitom kladen na popis čistírenské linky, vlastnosti vznikajícího kalu a způsob jeho likvidace v konkrétním závodě na výrobu celulózy.

Stěžejní částí práce je vyhodnocení energetické a ekonomické bilance stávající technologie likvidace kalů v podniku Biocel Paskov a.s. a navrhované technologie kalového hospodářství. Bilance jsou založeny z části na datech získaných měřením v laboratoři, z části na datech získaných literární rešerší.



## ABSTRACT

The contens of diploma thesis is description of paper and pulp production and analysis of contemporary problems with disposal of sludges rising on industrial waste water treatment plant. Accent is focuses on description of waste water treatment technique, characteristics of rising sludge and the ways of his liquidation in particular plant for pulp production.

Fundamental part of this project is evaluation of power and economics balance of current sludge technology in company Biocel Paskov a.s. and suggested sludge management technology. Balances are based on data gained from measurement in laboratory and on data gained from literary research.

KLÍČOVÁ SLOVA

papír, celulóza, kal, bioplyn, biomasa, čistírna odpadních vod, fermentace

KEYWORDS

paper, cellulose, sludge, biogas, biomass, waste water treatment plant, fermentation

## Bibliografická citace

ZEMANOVÁ, K. *Možnosti zpracování kalu z výroby papíru a celulózy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 83 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jaroslav Boráň, Ph.D.

## Čestné prohlášení

Čestně prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Možnosti zpracování kalu z výroby papíru a celulózy vypracovala samostatně pod vedením svého vedoucího diplomové práce pana Ing. Jaroslava Boráně, Ph.D. Všechnu použitou odbornou literaturu jsem citovala v seznamu literatury.

V Brně dne 23. 5. 2008

.....

Zemanová Kateřina

## Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému vedoucímu diplomové práce panu Ing. Jaroslavu Boráňovi, Ph.D. za jeho cenné rady, vedení a připomínky během zpracovávání diplomové práce. Děkuji také odbornému konzultantovi panu Ing. Róbertu Máčkovi za poskytnutí užitečných informací k vypracování této práce.

Také děkuji svým rodičům za podporu během celého studia na vysoké škole, bez které by tato práce nemohla vzniknout.

OBSAH:

**1 ÚVOD ..... 10**

**2 VÝROBA PAPÍRU A CELULÓZY ..... 12**

**2.1 Výroba sulfátové buničiny ..... 13**

2.1.1 Popis procesu výroby sulfátové buničiny ..... 13

2.1.2 Emise a odpad ..... 15

**2.2 Výroba buničiny sulfitovým procesem ..... 15**

2.2.1 Popis procesu výroby sulfitové buničiny ..... 16

2.2.2 Emise a odpad ..... 17

**2.3 Výroba mechanických nebo chemicko-mechanických vláknin ..... 17**

2.3.1 Popis procesu výroby mechanické vlákniny ..... 18

2.3.2 Emise a odpad ..... 19

**2.4 Zpracování sběrového papíru ..... 20**

2.4.1 Popis procesu zpracování sběrového papíru ..... 20

2.4.2 Emise a odpad ..... 22

**2.5 Výroba papíru ..... 23**

2.5.1 Popis procesu výroby papíru ..... 23

2.5.2 Výmět ..... 25

2.5.3 Vodní okruhy a recyklace vláken ..... 26

2.5.4 Emise a odpad ..... 27

**3 ZPRACOVÁNÍ ODPADŮ Z VÝROBY PAPÍRU A CELULÓZY VE FINSKU ..... 28**

**3.1 Odpadní vody a vnikající kaly ..... 28**

3.1.1 Složení kalu ..... 29

3.1.2 Úprava kalu ..... 29

3.1.3 Nakládání s kaly ..... 30

**3.2 Nakládání s pevným odpadem ..... 32**

**4 DRUHY KALŮ, JEJICH VZNIK A NAKLÁDÁNÍ S KALY ..... 34**

**4.1 Odpadní vody ..... 34**

4.1.1 Výrobní postup v Biocelu Paskov a.s. ..... 34

4.1.2 Zdroje odpadních vod ..... 36

4.1.3 Vlastnosti odpadních vod přitékajících na ČOV ..... 36
4.1.4 Vlastnosti odpadních vod vypouštěných do recipientu ..... 37
**4.2 Čištění odpadních vod ..... 38**
4.2.1 Základní pojmy a názvosloví ..... 38
4.2.2 Popis čistírenské linky ..... 39
**4.3 Vznikající kaly, nakládání s kaly ..... 43**
4.3.1 Vlastnosti vnikajících kalů ..... 43
4.3.2 Možnosti nakládání s kaly ..... 45
**5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST ..... 49**
**5.1 Výroba bioplynu ..... 49**
5.1.1 Materiál vhodný pro anaerobní fermentaci ..... 51
**5.2 Vlastnosti bioplynu ..... 51**
**5.3 Popis anaerobní fermentace v laboratoři ..... 52**
5.3.1 Pokus č.1 ..... 54
5.3.2 Pokus č.2 ..... 57
5.3.3 Vyhodnocení výsledků pokusů ..... 59
**6 VYUŽITÍ VÝSLEDKŮ EXPERIMENTÁLNÍHO VÝZKUMU ..... 63**
**6.1 Výpočty a zavedení předpokladů ..... 63**
**6.2 Spalování bioplynu ..... 67**
**6.3 Kogenerační jednotka ..... 69**
**6.4 Porovnání provozních nákladů ..... 72**
**7 ZÁVĚR ..... 75**
**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY ..... 76**
**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ ..... 78**
**SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK ..... 80**
**SEZNAM OBRÁZKŮ ..... 81**
**SEZNAM TABULEK ..... 82**
**SEZNAM PŘÍLOH ..... 83**

# 1 ÚVOD

Papír existuje už tisíce let a jak se zdá, ani v dnešní době nebude překonán moderními elektronickými médii ani plastovými či jinými obalovými materiály. Dá se spíše předpokládat, že jeho produkce bude stále vzrůstat. Většina z nás se již začala snažit o třídění odpadu a doufá, že jimi vytříděný papír bude i úspěšně recyklován. Málokdo se ale zamýšlí nad odpadem, který vzniká při výrobě samotného papíru nebo při výrobě celulózy, z které se papír vyrábí.

K výrobě papíru a celulózy vede velké množství procesů a ty mohou být dále rozděleny do mnoha jednotkových operací. Jednoduše řečeno je papír list vláken s řadou přidaných chemikálií, které ovlivňují jeho vlastnosti. Proces výroby tedy vyžaduje zdroj vlákniny a různé chemikálie. Vedle nich je však zapotřebí velké množství vody a energie ve formě páry, elektřiny a tepla. Proto je a bude výroba vláknin a papíru spojena s emisemi do vody, do ovzduší a se spotřebou energií. Velká spotřeba energie je dána energeticky náročnými procesy, kdy ze zředěné suspenze papíroviny je potřeba dosáhnout 95 % sušiny pomocí lisování a sušení. V některých případech je i přímým snížením emisí do ovzduší dosaženo úspor energií v procesu.

Papírem je označován list celulózových vláken s množstvím přidaných látek ovlivňujících kvalitu listu a jeho způsobilost pro zamýšlené použití. Vláknina pro výrobu papíru může být vyrobena ze surového vlákna chemicky či mechanicky nebo může být získána zpracováním sběrového papíru. Základní výrobní surovinou je dřevo, celulózu však obsahují i jiné materiály, např. sláma, tráva, bavlna, konopí apod. Nejdůležitějšími složkami dřeva jsou voda (50 %), celulóza (45 %), hemicelulóza (25 %), lignin (25 %) a zbytek tvoří ostatní organické a anorganické materiály. Surovina obsahující celulózu je při rozvlákňování rozmělněna na jednotlivá vlákna. Při chemickém postupu se pro rozpouštění ligninu a uvolnění vláken používají chemikálie. Při mechanickém rozvlákňování se pro oddělení vláken od sebe využívá smykových sil. Pokud zdrojem vlákna pro výrobu papíru je sběrový papír, musí se do procesu zahrnout čištění vláken od příměsí daných předchozím používáním papíru. V závislosti na kvalitě recyklovaného materiálu a požadavcích na konečný výrobek může být zařazeno i zesvětlení.

Jak je vidět, výroba papíru je různorodá. Pro zajištění ochrany životního prostředí je tedy nutné brát v úvahu mnoho různých faktorů. Zatím neexistuje jediná nejlepší možná technologie pro zajištění vysoké úrovně ochrany životního prostředí. Naopak seznam technologií nabízí mnoho možností, které mohou být navíc mezi sebou kombinovány různými způsoby. Hledání vhodných technologií a jejich zařazování do procesu je a vždy bude hlavním a přednostním opatřením pro snižování emisí. Nejlepší dostupné techniky (BAT - Best Available Technology) uvádí [1].

Papírny a celulózky jsou od pradávna stavěny blízko vodních zdrojů, jelikož voda a její dostupnost hraje ve výrobním procesu hlavní roli. Pro výrobu energie potřebné k výrobě mechanických vláknin, k dodávce provozní vody a jako příjemce odpadních vod byly používány řeky. Vodní cesty byly taktéž využívány pro levnou dopravu a to jak výrobků, tak i surovin. Proto není divu, že významným znečišťovatelem životního prostředí byl až do roku 1980 celulózopapírenský průmysl. Mimo jiné byl vždy považován za hlavního spotřebitele přírodních zdrojů a energie, vody nevyjímaje. Do osmdesátých let minulého století byly vody značně znečišťovány odpadními vodami z papíren a celulózek, což z nich odčerpávalo kyslík a následkem byly velké úhyny ryb. Díky zlepšení kvality vypouštěných odpadních vod, které

je umožněno inovacemi technologií čištění a vyžadováno legislativou, byly sníženy emise až o 90 %. Dá se předpokládat, že do budoucna tomu nebude jinak. Snižování vypouštění odpadních vod, omezování vzniku odpadů a šetření a rekuperace energií bude stále hlavními body výzkumu pro zlepšení životního prostředí.

V současnosti vývoj v papírnách a celulózkách směřuje k uzavřeným vodním okruhům se stále větším omezením vzniku odpadu. Také recyklace vláken z použitého papíru již dosáhla docela dobré úrovně. V posledních deseti letech došlo k razantnímu snížení používání molekulárního chlóru jako bělícího prostředku. Vypouštění odpadů chlorových organických látek do vody, měřených jako AOX (adsorbovatelné halogenované organické sloučeniny), bylo omezeno úřady zabývajícími se životním prostředím na základě veřejného zájmu. Velké snížení se podařilo také díky recirkulaci vod z bělíren zpět do systému regenerace chemikálií v podniku. Další pozitivní vliv na snížení emisí AOX a nechlorových toxických organických sloučenin do vod má instalace koncových čistíren vod různých typů.

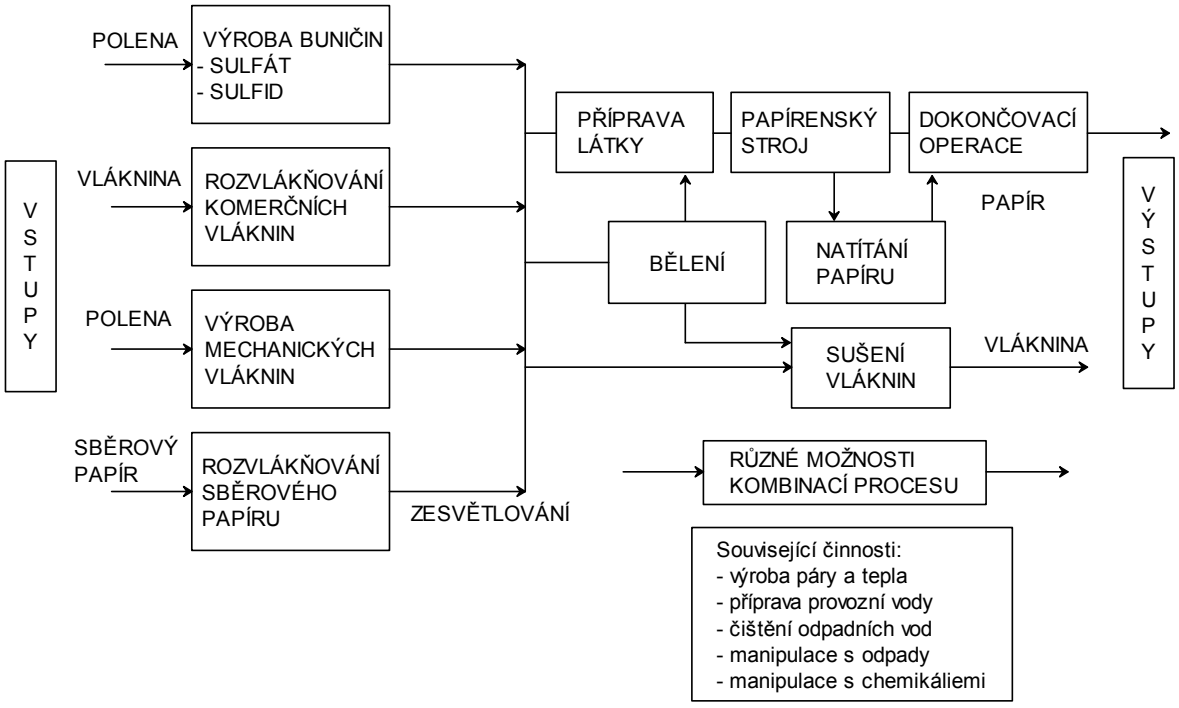
Koncové čistírny odpadních vod mají za úkol z odpadních vod odstranit nerozpuštěné látky a odbourat rozpuštěné organické látky. Cílem je dosáhnout požadované kvality vyčištěných odpadních vod vypouštěných do recipientu. Sedimentací mechanických nečistot a biologickým čištěním odpadních vod vznikají na čistírně odpadních vod kaly. Ty jsou odčerpávány do kalového hospodářství, kde jsou většinou odvodněny, stabilizovány a hygienizovány. Způsoby likvidace kalu však ještě stále přináší velké pole působnosti pro další nové provozní technologie. Problém zbavování se kalu by mohlo vyřešit zpětné získávání energie z kalu, např. spalování či proces vyhnívání za současného vzniku bioplynu. Výrobou bioplynu se podrobně zabývá publikace [2] a bude se jí více věnovat i tato práce, jejíž stěžejní částí je vyhodnocení možností zpracování kalu z čistírny odpadních vod v konkrétním závodě.

# 2 VÝROBA PAPÍRU A CELULÓZY

Průmysl papíru a celulózy vyrábí mnoho různých výrobků majících odlišné vlastnosti a výrobní postupy se u jednotlivých produktů podstatně liší. Výrobky mohou být rozděleny do následujících kategorií:

- Novinový papír.
- Nenatírané tiskové a psací papíry.
- Natírané tiskové a psací papíry.
- Balicí papíry.
- Obalové lepenky a kartony.
- Krycí karton a fluting (zvlněná střední vrstva pro výrobu vlnité lepenky).
- Tissue (vícevrstevný výrobek vzniklý na samostatné lince z jednotlivých vrstev vyráběných na papírenském stroji).
- Speciální papíry (papír či lepenka pro speciální technické, medicínské či jiné účely, např. bankovky, filtrační papír apod.).

Každá výroba s sebou přináší různé množství a kvalitu surovin. Z toho vyplývá, že každému druhu produktu budou odpovídat jiné emise. Tato kapitola zpracovaná dle literatury [1] se snaží přiblížit výrobu jednotlivých druhů buničin a papíru a seznámit tak čtenáře s potencionálními místy původu odpadních vod, z kterých vzniká kal. Obr. 2.1 znázorňuje zjednodušené schéma výroby od vstupu surovin po výstup produktu [1].




Obr. 2.1 Základní operace při vzniku papíru a celulózy [1]

Sulfátová buničina, sulfitová buničina, mechanická vláknina a chemicko-mechanická vláknina patří do skupiny tzv. komerčních vláknin. Můžeme je také nazývat primární vlákna. Některé mohou být bělené i nebělené. Tři čtvrtiny z celé produkce komerčních vláknin, asi devíti milionů tun, patří bělené sulfátové buničině. Na druhém místě je sulfitová buničina, za ní mechanická a chemicko-mechanická vláknina a nejmenší produkce připadá na nebělenou

sulfátovou buničinu. Speciální skupinu tvoří recyklované vlákno. Toho je používáno přibližně 45 % všech vláken používaných při výrobě papíru.

Papírny a celulózky dělíme na integrované a neintegrované. Integrovaná celulózka a papírna provádí činnosti, které jsou potřeba při výrobě buničiny a zpracování sběrového papíru a při výrobě papíru na jednom místě, tedy integrovaně. Naproti tomu neintegrovaná celulózka vyrábí pouze komerční buničinu, kterou poté prodává a neintegrovaná papírna využívá vlákniny, kterou nakoupila na otevřeném trhu. Buď je tedy papírna spojená s celulózkou nebo získává vlákninu kdekoliv jinde. Neintegrovaných papíren je v Evropě právě nejvíce.

Emise a odpad

Každá technologie spolu přináší svoje environmentální problémy. Všechny metody výroby papíru a celulózy mají problém se snižováním odpadu, který vzniká během výroby. Pro snižování množství odpadu je zapotřebí minimalizovat vznik pevných odpadů a zajistit jejich shromažďování za účelem opětovného využití nebo recyklace. Odpad pak může být využit ve vlastní celulózce. Pakliže tomu tak není, doporučuje se hledat jeho využití jinde. V případě, že se jedná o vhodný organický materiál, může být odpad použit jako biopalivo do speciálních kotlů. Spalováním se sníží obsah odpadů na skládkách a dojde k efektivnímu využití energie. Je možné spalovat také kal získaný z čištění odpadních vod, zde je však k pozitivnímu zisku energie zapotřebí účinné odvodňování kalů na vysoký obsah sušiny. Je-li splněna podmínka získávání energie při spalovacím procesu, může se hovořit o nejlepší dostupné technice BAT.

## 2.1 Výroba sulfátové buničiny

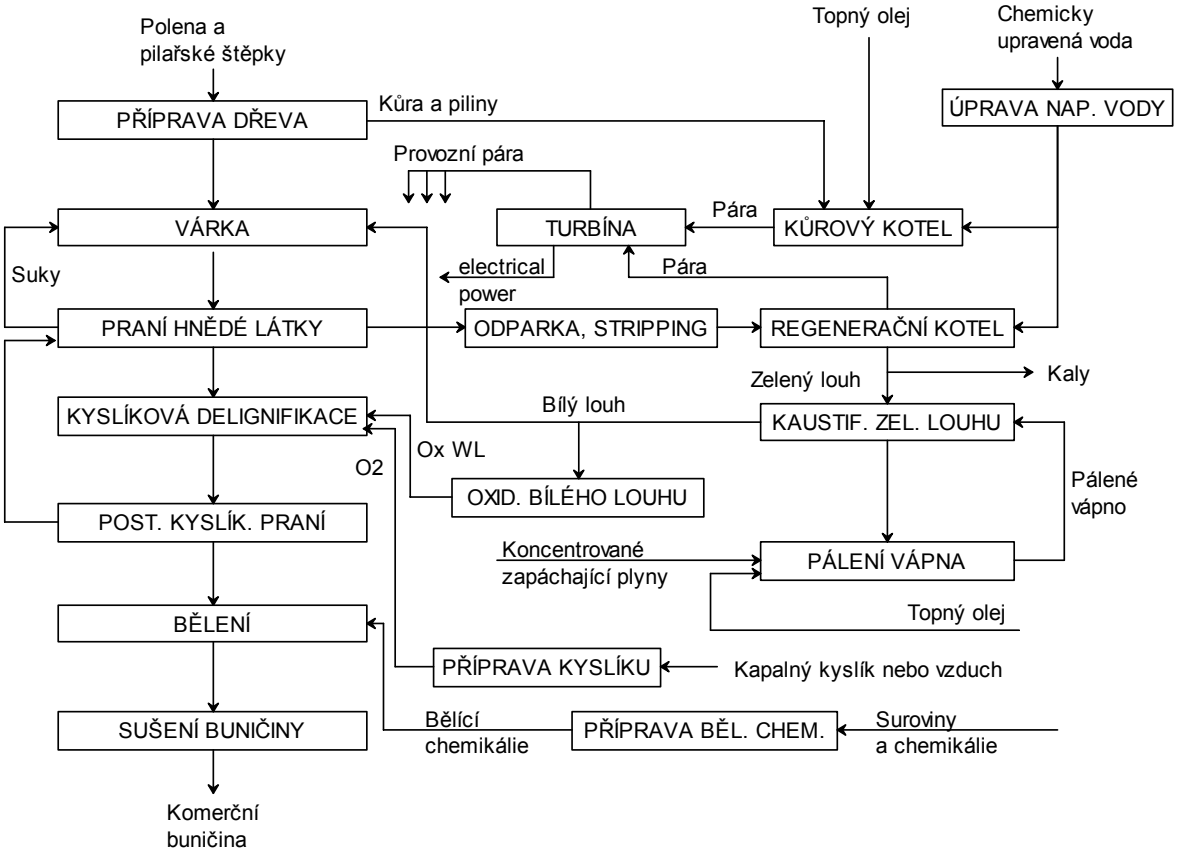
Sulfátový neboli kraft proces je hlavním technologickým postupem výroby primárních vláken v papírenském průmyslu. Mezi všemi chemickými procesy výroby vláknin se řadí na pozici celosvětově nejpoužívanější výrobní metody. Toto prvenství je sulfátovému procesu výroby uděleno díky vynikajícím pevnostním a papírenským vlastnostem vyráběné buničiny, jeho použitelnosti na všechny druhy dřeva a účinností vyvinutých a zavedených regeneračních procesů chemikálií. Hlavními výrobními surovinami jsou dřevo a voda, které patří mezi obnovitelné zdroje energie. Neméně důležité jsou však také chemikálie pro vlastní várku a bělení. Termín „sulfátová“ je odvozen od síranu sodného, který je přidáván během regeneračního cyklu ke kompenzaci ztrát chemikálií. V chemickém procesu dochází k uvolňování vláken ze struktury dřeva a současně ve varném louhu dochází při vysoké teplotě k rozpouštění s uvolňováním ligninu a části hemicelulóz. Chemie na výrobu sulfátové buničiny je však úzce spojena s problémem silně zapáchajících sloučenin. Ve várce jsou používány tyto aktivní chemikálie:

- Hydroxid sodný (NaOH).
- Sulfid sodný ($Na_2S$).

### 2.1.1 Popis procesu výroby sulfátové buničiny

Sulfátové celulózky jsou provozovány jak v integrované, tak i v neintegrované formě. Základními částmi sulfátové celulózky jsou: příprava surovin, chemická defibrace (delignifikace), bělírna a koncová čistírna odpadních vod. Chemická defibrace je koncipována s téměř úplně uzavřeným chemickým a energetickým systémem. Bělírna má otevřený vodní systém. Jiné konvenčnější dělení rozděluje celulózku na tři hlavní části: linka vláken,

regenerační systém a koncová čistírna odpadních vod. Přehled procesů sulfátové celulózky znázorňuje obr. 2.2 [1].




pozn.: po bělení se často zařazuje třídění

Obr. 2.2 Přehled procesů sulfátové celulózky [1]

Dřevo přichází do podniku ve formě polen rovnou z lesa nebo již předem zpracované ve formě štěpků z jiných podniků. Štěpky jsou malé rozsekané kousky dřeva. Štěpky z dřevařských závodů jsou většinou již bez kůry a vyžadují před vstupem do dalšího výrobního stupně pouze třídění případně praní. Polena se ale musí nejprve odkornit a poté nasekat na stejně velké štěpky. Odkornění probíhá nejčastěji v odkorňovacím bubnu. Klády se v něm díky rotaci o sebe drhnou, čímž se z nich odstraňuje kůra. Kůra se drtí a většinou se vzhledem k svému energetickému obsahu využívá v tzv. kůrovém kotli jako palivo. Odkorněná polena putují do sekačky štěpků a štěpky jsou následně tříděny. Stejná velikost štěpků zlepšuje vlastnosti výsledné buničiny a snižuje spotřebu surovin. Nadměrné štěpky se vracejí do sekačky štěpků či do drtiče. Správně velké štěpky jsou rozvlákněny ve vařáku působením chemického roztoku zvaným bílý louh, který obsahuje hydroxid sodný (NaOH) a sulfid sodný ($Na_2S$). Při vaření se rozpustí asi polovina dřeva. Várka může probíhat buď v kontinuálních nebo v diskontinuálních hořácích. Z vařáků vystupuje buničina, která obsahuje vlákno a sulfátový výluh. Výluh neboli černý louh obsahuje anorganické chemikálie a velké množství organických látek. Po várce je od vláken oddělován a odváděn do regeneračního systému. Je to přidružený cyklus, kde se regenerují anorganické varné chemikálie a likvidují rozpuštěné organické látky, z kterých se získává energie. Při vaření vzniká buničina hnědé barvy, ze které se vypírají rozpuštěné organické látky a použité varné chemikálie. V tomto okamžiku má v sobě buničina řadu nepříznivých svazků vláken, suků a příměsí, kterých je potřeba se zbavit. Jejich odstranění probíhá vibračními zařízeními, filtrací v tlakových třídičích apod. Výpliv z třídění představuje další odpad, se kterým je potřeba počítat. Střední fází praní celulózy je kyslíková delignifikace, ta probíhá v alkalickém

prostředí, kde se používá bílý oxidovaný louh. Hlavními chemikáliemi jsou zde hydroxid sodný a triosíran. Jelikož vaření a kyslíková delignifikace nedokáže odstranit z buničiny všechen lignin, je její bělost ještě stále velmi nízká. Proto je do procesu výroby zařazeno bělení. Bělením se z buničiny odstraní či zoxiduje zbylý lignin a nečistoty a docílí se určitých kritérií kvality, např. bělost, čistota a pevnost. Základními metodami bělení jsou tzv. ECF (Elemental Chlorine Free – bez použití elementárního či plynného chlóru pro bělění) a TCF (Totally Chlorine Free). Bělení sulfátové buničiny probíhá obvykle ve čtyřech až pěti stupních. Nejvíce se k bělení používají tyto chemikálie: oxid chloričitý, ozón, kyslík a peroxid vodíku. Oxid chloričitý je nestabilní chemikálie, a proto musí být vyráběn, spolu s ozónem, přímo v celulózce. Stejným způsobem jakým byla tříděna nebělená buničina je prováděno i konečné třídění, teď už bělené buničiny. V neintegrované celulózce pokračuje buničina do sušícího stroje, kde je odvodněna a sušena a následně rozřezána a balena k exportu. V integrovaných celulózkách a papírnách je buničina dále transportována v mokrém stavu k výrobě papíru.

### 2.1.2 Emise a odpad

Za hlavní environmentální problémy jsou zde považovány znečištění odpadních vod, spotřeba energií a emise do ovzduší včetně zapáchajících látek. V některých případech k nim ještě patří vznik pevných odpadů. V odpadních vodách dominují emise organických látek, které zákonitě ovlivňují vodní organismy. U celulózek, kde se v bělírnách používá k bělení sloučenin chlóru, jsou to konkrétně organické chlórované sloučeniny, měřené jako AOX. Na vodní organismy mohou negativně působit i barevné látky či jiné sloučeniny obsažené ve vypouštěných odpadních vodách. Některé z nich mohou mít až toxické účinky. Při velkých průtocích odpadních vod mohou nabýt na významu i jinak zanedbatelné kovy extrahované ze dřeva. Pro nápravu se nemusí chodit daleko. Podstatného snížení obsahu chlórovaných i nechlórovaných organických látek v odpadních vodách bylo dosaženo ve velké míře opatřeními ve vlastním výrobním procesu. Mezi nejlepší dostupné techniky BAT patří mimo jiné i společné čištění odpadních vod papírny či skupiny papíren a příslušné obce.

## 2.2 Výroba buničiny sulfitovým procesem

Důležitost sulfitového procesu v posledních letech stále klesá. Dnes je touto metodou vyráběno pouze 10 % světové produkce. Sulfitová buničina není považována za alternativu sulfátové buničiny, ale je spíše určena pro speciální účely ve výrobě papíru. Výrobu sulfitové buničiny lze provést za přítomnosti různých chemikálií ve varném procesu. Hlavními složkami varného procesu jsou vodný roztok oxidu siřičitého a příslušná báze – vápníku, hořčíku, sodíku nebo amonia. Volba konkrétní báze ovlivňuje technologie, které mají vliv na systémy regenerace chemikálií a energie a použití vody. Práce se soustřeďuje na technologii, při které vzniká magnesiumsulfitová buničina. Výběr byl volen s ohledem na její význam a počet instalací v Evropě a rovněž proto, že společnost Biocel Paskov, pro kterou je proveden návrh nového řešení technologie pro zpracování kalů, vyrábí magnesiumbisulfitovou buničinu.

Hlavní důvody omezenější použitelnosti sulfitových buničin:

- Jako surovinu při kyselém varném procesu není možné použít borovici.

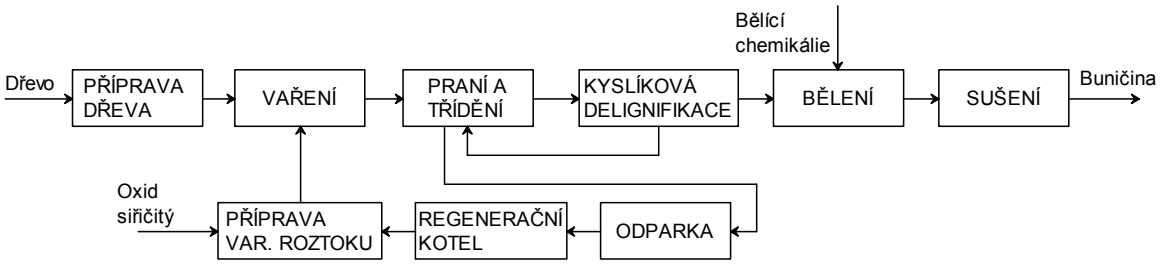
- Dle měření výrobců papíru nejsou obecně pevnostní vlastnosti buničin tak dobré v porovnání se stejnými vlastnostmi u sulfátové buničiny. Pro některé speciální buničiny však mohou být stejně dobré nebo dokonce lepší.
- Dražší řešení environmentálních problémů, což ji znevýhodňuje z hlediska nákladů.

Naopak výhodou sulfitového procesu je, že umožňuje výrobu buničin několika typů a kvalit. Což mu dává vysokou flexibilitu v postupu výroby. Je to možné z toho důvodu, jelikož je v zásadě možné použít celý rozsah pH, jehož změna se provádí různým dávkováním a složením chemikálií. Sulfátový proces lze provádět pouze s vysoce alkalickým varným louhem.

Z environmentálního hlediska jsou mezi výrobou sulfitové a sulfátové výroby vlákniny hlavní rozdíly v chemismu varného procesu, kratší době bělení a systému regenerace chemikálií. Proces bělení zkracuje lepší původní bělost sulfitové buničiny. K bělení se nepoužívá elementární chlór ani jeho sloučeniny, takže vyráběnou buničinu lze pokládat za bezchlórovou, neboli buničinu TFC (Totally-Chlorine Free). Tedy ani množství organických chlórovaných sloučenin (AOX) v odpadních vodách není většinou významné. Přičemž nebělená sulfitová buničina se vyrábí velmi málo.

### 2.2.1 Popis procesu výroby sulfitové buničiny

Sulfitové celulózky jsou obvykle provozovány jako integrované s papírenskou výrobou. Hlavními výrobními surovinami jsou dřevo a voda. Neméně důležité jsou však také chemikálie pro vlastní várku a bělení. Základními částmi sulfitové celulózky jsou: linka vláken, regenerace chemikálií a energie a externí koncová čistírna odpadních vod. Dělení výrobní linky je na přípravu dřeva, varnu, prací linku, třídírnu a bělírnu. K nim jsou připojeny pomocné systémy jako je výroba bělících chemikálií, úprava surové vody, manipulace s výplivy, kotelna, regenerační systém a alternativně i sušící stroj. Hlavní základní procesy výroby magnesiumbisulfitové buničiny jsou přehledně znázorněny na obr. 2.3 [1].




Obr. 2.3 Hlavní základní procesy výroby magnesiumbisulfitové buničiny [1]

Příprava dřeva je stejně jako u výroby sulfátové buničiny složena z odkorňování, výroby štěpků a třídění. Z těchto procesů je opět získáván odpad, který se odvodňuje a spaluje v kůrovém kotli kvůli opětovnému získání energie. V případě dodávky štěpků z jiných podniků jsou kroky odkorňování a výroby štěpků zbytečné a odpad jde tedy jen z procesu třídění. Vaření dřevěných štěpků při výrobě konvenční nebělené buničiny probíhá při zvýšené teplotě a tlaku v diskontinuálním vařáku. Dávkováním koncentrovaného varného roztoku se siřičitanem hořečnatým a kyselým siřičitanem hořečnatým jako účinnými složkami se dosahuje požadovaného obsahu zbytkového ligninu. Z vařáků se buničina vystřeluje do expanzních nádrží a varný cyklus se opakuje. Z expanzních nádrží se pak buničina přečerpává do prací linky. Buničina se pere v bubnových pračkách nebo šnekových lisech. V tomto

okamžiku má v sobě buničina řadu nepříznivých svazků vláken, suků a příměsí, kterých je potřeba se zbavit. To se provádí pomocí třídění v tlakových třídičích a vířivých čističích hydrocyklónového typu. Hrubý výpliv z třídění představuje další odpad, se kterým je potřeba počítat. Varný roztok obsahuje rozpuštěné dřevité látky. Po vytřídění je roztok oddělen od buničiny a stává se z něj výluh či „slabý“ výluh, který je odváděn do regeneračního systému. Je to přidružený cyklus, kde se regenerují varné chemikálie a skládá se z odpařování výluhu na koncentrovaný výluh, spalování koncentrovaného výluhu a přípravy nové varné kyseliny z regenerovaných chemikálií. Dalším krokem je kyslíková delignifikace, která se používá při výrobě sulfitové buničiny méně než ve výrobě buničiny sulfátové. Na ní navazuje proces bělení. Rozdíl mezi delignifikací a bělením spočívá v tom, že odpadní vody z bělícího stupně nelze navrátit do systému pro regeneraci chemikálií, zatímco z delignifikace to možné je. Bělením se z buničiny odstraní lignin, nevláknité částice a extrahované látky a docílí se především vyšší bělosti. Metoda bělení sulfitové buničiny se provádí bez užití plynného elementárního chlóru a většinou také bez oxidu chloričitého. Nejvíce se k bělení používají tyto chemikálie: kyslík, oxid siřičitý a peroxid vodíku. V téže celulózce lze použít kyslík jako delignifikační i bělící chemikálii. Bělení sulfitové buničiny probíhá obvykle v jednom nebo dvou stupních. Po druhém stupni se buničina rozředí vodou a provede se další praní. Po bělení vesměs následuje konečné třídění buničiny. Výpliv se pálí v kotelně. V neintegrované celulózce se buničina suší a následně je rozřezána a balena k exportu. V integrovaných celulózkách a papírnách je buničina dále transportována v mokrém stavu k výrobě papíru (bezdřevý papír, tissue papír, atd.).

Klasický proces výroby sulfitové buničiny je kyselý díky kyselému siřičitanu ve varném roztoku a probíhá při pH 1 - 2. Při procesu *Magnefite* se používá rozsah vyšší, hodnota pH 3 - 5, a varný proces je založen na hořčíkové bázi. Výsledná buničina má lepší pevnostní vlastnosti.

Kombinací chemické a mechanické výroby vzniká *neutrální sulfitová polobuničina*, která má hlavní využití ve výrobě materiálu na zvlněnou vrstvu vlnitých lepenek (flutingu). Dalším speciálním druhem sulfitové buničiny je *rozpustná sulfitová buničina (viskóza)*, která má nízkou viskozitu a používá se většinou pro chemické účely.

### 2.2.2 Emise a odpad

Proces výroby sulfitové buničiny patří spolu s výrobou sulfátové buničiny mezi hlavní procesy výroby chemické buničiny. Jak je vidět, oba si jsou v mnoha směrech podobné. Mohou se tedy aplikovat podobné techniky k minimalizaci environmentálního zatížení neboli přijímat různá vnitřní a externí opatření na snižování emisí do prostředí. Stejně jako u výroby sulfátové buničiny jsou zde významné emise do vody a do ovzduší. Platí tedy opět, že na vodní organismy mohou negativně (někdy až toxicky) působit dominující emise organických látek, barevné látky či jiné sloučeniny obsažené ve vypouštěných odpadních vodách.

## 2.3 Výroba mechanických nebo chemicko-mechanických vláknin

Proces výroby mechanické vlákniny spočívá v oddělování struktury dřeva na jednotlivá vlákna působením mechanické síly. Jak dochází k postupnému přetrhávání vazeb, uvolňují se svazky vláken, jednotlivá vlákna a úlomky vláken. Při mechanickém rozvlákňování je snaha o zachování obsah ligninu ve vláknině a dosažení vysoké výtěžnosti vláken ze dřeva při

dostatečné pevnosti a bělosti. Mechanické vlákniny mají tendenci měnit barvu z důvodu nízké odolnosti proti stárnutí.

Hlavními procesy a technologiemi výroby vláknin jsou:

- SGW (Stone Groundwood Pulping): výroba dřevoviny broušením na brusném kamenu.
- PGW (Pressure Groundwood Pulping): tlaková výroba dřevoviny.
- TMP (Thermo-Mechanical Pulping): výroba vlákniny termomechanickým způsobem.
- CTMP (Chemi-Thermo-Mechanical Pulping): výroba vlákniny chemicko-termomechanickým způsobem.

Přičemž existují dva hlavní používané procesy výroby mechanické vlákniny:

- Broušení – při procesu SGW nebo procesu PGW jsou polena přitlačena na rotující brusný kámen za současného smývání vláken z jeho povrchu vodou.
- Rafinace – při procesu defibrují štěpky mezi disky rafinéru, vyrábí se rafinérová mechanická vláknina (RMP, TMP).

Směs vláken a úlomků vláken tedy vzniká buď mechanickým působením kamenných zrn na brusném kameni v brusu či hran žeber na ocelovém disku rafinéru. Dřevovina má vyšší podíl jemného materiálu a poškozená vlákna dávají vláknině dobré optické vlastnosti a dobré povrchové vlastnosti papíru. Příznivé potiskové vlastnosti jsou dány právě těmito úlomky vláken a směsí vláken. V rafinérech se díky jemnějšímu zacházení produkuje více neporušených dlouhých vláken, které dávají vláknině větší pevnost. Pevnost má značný význam v zanáškách produktů s vysokými nároky na zpracovatelnost. Vlastnosti vláknin lze ovlivnit zvýšenou teplotou procesu a v případě rafinace i chemickou impregnací vnášených štěpků. Mechanická vláknina také zvyšuje neprůhlednost neboli opacitu papírenskému výrobku.

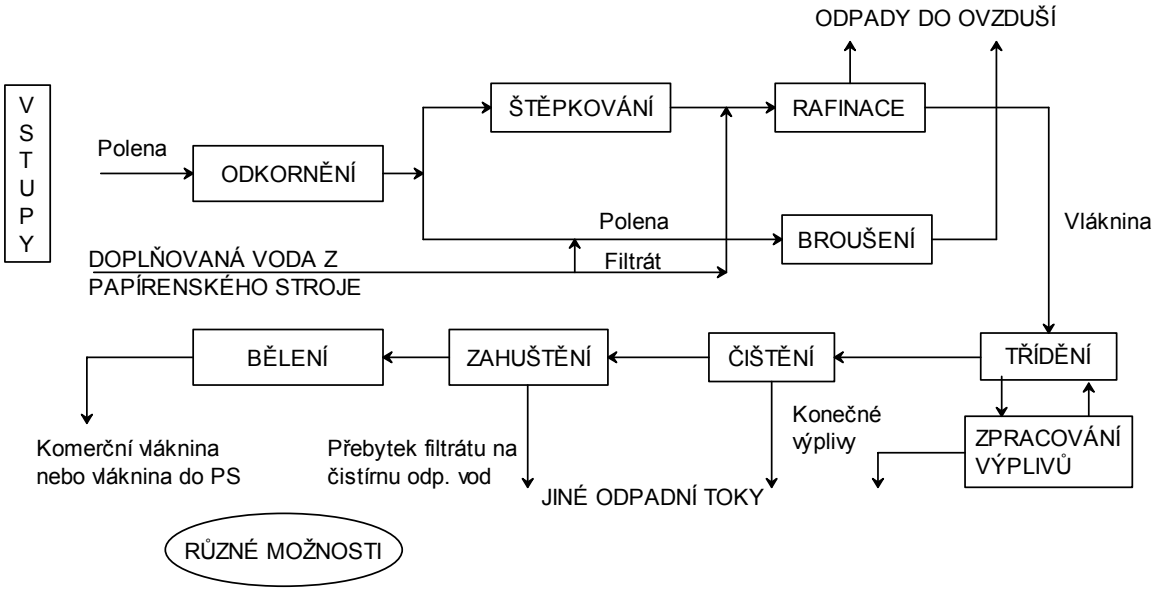
### 2.3.1 Popis procesu výroby mechanické vlákniny

Hlavními výrobními surovinami jsou dřevo a voda chemikálie potřebné pro bělení. Přehled hlavních stupňů výroby mechanické vlákniny je znázorněn na obr. 2.4 [1].

Broušení – výroba dřevoviny

Na výrobu dřevoviny je zapotřebí udržet během skladování v získaném dřevě potřebnou vlhkost. Proto je skladováno buď ve vodě nebo se hromada polen pravidelně zkrápí. Před samotným zpracováním musí být polena dřeva odkorněna. Odkorňování vlákninového dřeva probíhá v rotačních bubnech, kde se polena převalují spolu s vodou, která slouží zároveň k propírání dřeva. Hlavním procesem výroby dřevoviny je odvlákňování. První stupeň odvlákňování nastává v brusech, kde jsou polena přitlačena na rotující brusný kámen, který většinou bývá keramického typu a vyžaduje pravidelné ostření. Vlákna dřeva jsou při tom paralelně s osou brusného kamene. Energie vložená do brusného procesu se z větší části promění na teplo. Dřevo se zahřívá a za přítomnosti dostatečného množství vody se vazby ligninu změkčí a z broušené plochy se uvolňují vlákna. Brusné kameny se chladí vodou, která se současně používá k rozmělňování vláken a jejich přepravě do dalších stupňů procesu. Takto získaná mechanická vláknina obsahuje spoustu nedostatečně rozmělněných úlomků a uzlíků vytvořených z mnoha svazků vláken. Ty snižují kvalitu papíru a jsou tedy nežádoucí pro další zpracování vlákniny. Proto je vláknina tříděna a zbavována těchto hrubých výplivů

pomocí vibračních plochých třídičů s perforovanými deskami. Hrubé výplivy se dále zpracovávají kladivovými mlýny nebo rozvlákňovači. Proces třídění se provádí při vysokém zředění vlákniny a má několik stupňů. Po jemném třídění následuje separace vláken a jiných částic. Oddělené konečné výplivy odcházejí z procesu jako pevný odpad a dobrá vytříděná a vyčištěná mechanická vláknina se zahušťuje a následně skladuje.




Obr. 2.4 Hlavní stupně výroby mechanické vlákniny [1]

Rafinace – výroba rafinérové mechanické vlákniny

Výroba rafinérové mechanické vlákniny spočívá v drcení štěpků mezi žebrovanými ocelovými disky. Třením vniklá energie se přeměňuje na teplo, které ze štěpků odvádí část vlhkosti. Štěpky se rozpadají na jednotlivá vlákna, svazky vláken a úlomky vláken. Původní proces rafinace se prováděl za atmosférického tlaku. Dnes se spíše provádí rafinace v přetlaku a i štěpky se zahřívají za zvýšeného tlaku, což zvyšuje pevnost a snižuje obsah uzlíků. Tento proces se nazývá výroba vlákniny termomechanickým způsobem. Dalším způsobem výrobního procesu je výroba vlákniny chemicko-mechanickým způsobem. Umožňuje změkčení dřeva a zlepšuje vlastnosti vlákniny pomocí mírné předimpregnace štěpků. Vláknina se vyrábí buď při atmosférickém tlaku (CRMP) nebo pod tlakem (CTMP). Silnější impregnací a rafinací za atmosférického tlaku lze vyprodukovat mechanické vlákniny (CMP). Lze je vyrobit jak z jehličnanů tak z listnáčů, mají vysoké pevnostní vlastnosti a mohou se přirovnat k polobuničinám.

Bělení mechanických vláknin

Metody bělení mechanických vláknin jsou oproti metodám bělení chemických buničin založeny na šetření ligninu. Bělení se provádí v jednom až dvou stupních v závislosti na požadované bělosti konečného produktu. Redukční bělení používá jako bělící činidlo dithioničitan sodný ($Na_2S_2O_4$) a oxidační bělení peroxidem vodíku ($H_2O_2$). Účinek bělení není ale trvalý a papír časem do určité míry žloutne.

### 2.3.2 Emise a odpad

Mechanická výroba vláknin je většinou integrována s papírenskou výrobou, proto jsou zde uváděny jen emise pro integrovanou papírenskou výrobu. Významnými z nich jsou emise v odpadních vodách. Dominují emise organických látek v rozpuštěné nebo dispergované formě.

Je-li mechanická vláknina bělena v alkalickém peroxidovém stupni, úniky organických znečišťujících látek se značně zvýší v důsledku alkality během bělení. Nejvyšších hodnot zatížení CHSK (chemická spotřeba kyslíku) před čistírnou tudíž dosahují papírny vyrábějící mechanické vlákniny (TMP) bělené peroxidem. Na vodní organismy mohou negativně či až toxicky, působit i barevné látky či jiné sloučeniny obsažené ve vypouštěných odpadních vodách. Obecně je snaha snižovat zatížení odpadních vod. Tomu také napomáhá nahrazování vody odcházející s vlákninou a výplivy přebytkem zčištěné vody z papírenského stroje. Ta se tím efektivně vrací do výroby mechanické vlákniny. Výsledným efektem je, že doplňování vodních okruhů je méně náročné na dodávku vody. Stejně jako u předchozích způsobů výroby buničiny mohou při velkých průtocích odpadních vod nabýt na významu i jinak zanedbatelné kovy extrahované ze dřeva. U této technologie jsou navíc středem pozornosti spotřeby proudu pro defibrační procesy na brusech nebo rafinérech.

## 2.4 Zpracování sběrového papíru

Recyklované vlákno představuje asi jednu třetinu celkových surovin a je tedy nezbytnou surovinou pro výrobu papíru. Recyklované vlákno je také nazýváno vláknem druhotným a svoji důležitost na trhu papírenského průmyslu hraje díky své příznivé ceně ve srovnání s odpovídajícími primárními druhy buničiny a vzhledem ke zvýšené recyklaci sběrového papíru v mnoha evropských zemích. Jeho průměrná míra využití činí v Evropě kolem 43 %. Systémy na zpracování recyklovaných vláken se liší podle toho, jaký papír má být z těchto vláken vyroben a podle typu zanášky.

Druhy papírů vyráběných z recyklovaného vlákna (RCF - Recycled Fibre):

- Balicí papír.
- Novinový papír.
- Materiály na vlnité lepenky (testliner, medium).
- Tissue papír.

Existují dvě hlavní kategorie procesů recyklovaných vláken:

- Procesy s výlučně mechanickým čištěním, tj. *bez zesvětlování* (deinkingu), se používají při výrobě materiálů na vlnité lepenky, ostatní kartony a lepenky.
- Procesy s mechanickým a chemickým čištěním vlákniny, tj. výroby *zahrnující zesvětlování* (s deinkingem), jako je novinový papír, tissue, tiskový a kopírovací papír, magazínové papíry (superkalandrované papíry, papíry s lehkým nátěrem), natíraná lepenka a krabicová lepenka nebo komerční zesvětlená vláknina (DIP).

### 2.4.1 Popis procesu zpracování sběrového papíru

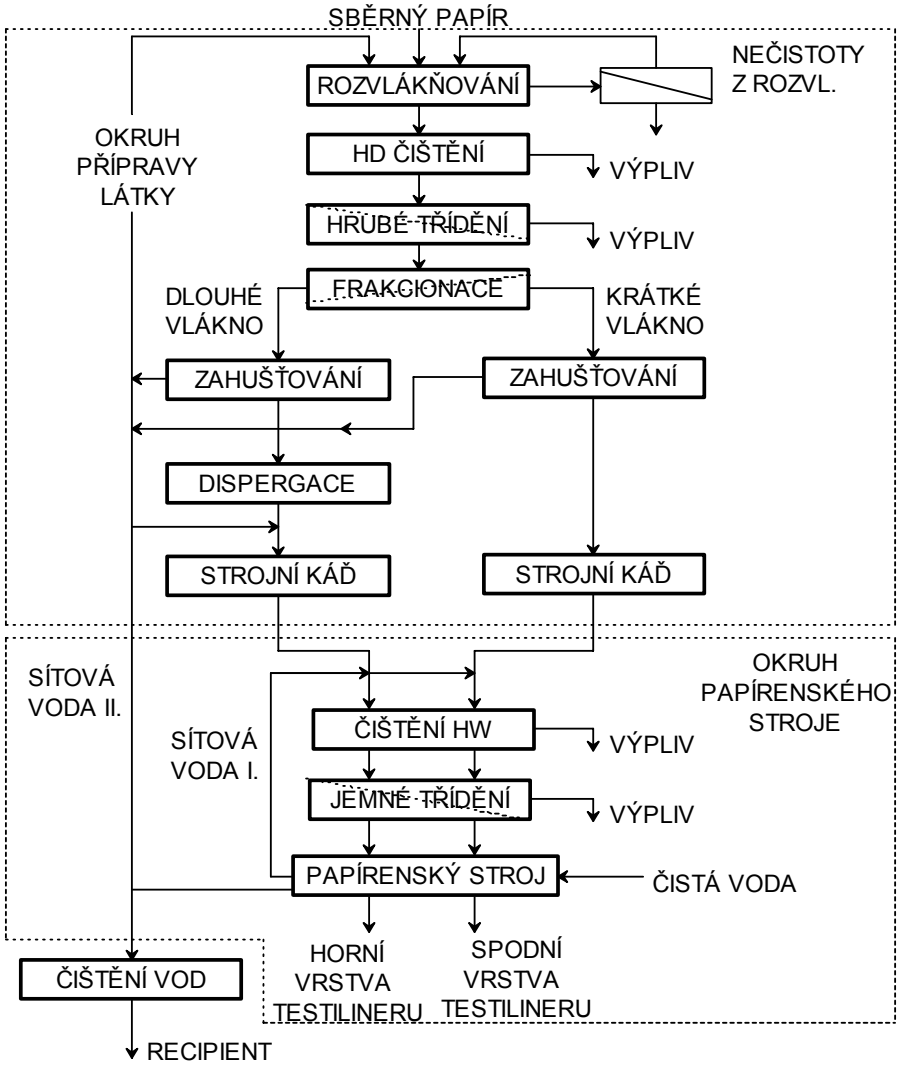
Hlavními surovinami na výrobu papíru z recyklovaných vláken jsou především sběrový papír, papírenské chemikálie, voda a energie ve formě elektrického proudu a páry. Procesem prochází velké množství vody plnící funkci provozní a chladící vody. Efektivnější provoz papírenského stroje a lepší kvalita produktu se zajišťuje v průběhu výroby přidáváním různých prostředků. Systémů na zpracování sběrového papíru je mnoho různých druhů. Všechny evropské papírny jsou ale založeny na podobných procesních krocích, které jsou z důvodu specifických úkolů výroby různě kombinovány. Procesní systémy se skládají z hrubého rozvláknění, dovláknění a odstranění nečistot, tzn. efektivní oddělení vláknitého

materiálu od nečistot a příměsí. Je ale nutné zmínit, že každý závod je vybaven individuálními stroji s ohledem na používané druhy sběrového papíru, požadavky na jakost finálních výrobků, zpracovatelnosti na papírenském stroji atd. a není tedy pouze jeden způsob zpracování recyklovaného papíru. Obr. 2.5 obsahuje možné technologické schéma přípravy látek pro zpracování sběrového papíru mechanickým čištěním pro výrobu materiálu na výrobu krabic (dvouvrstvý testliner) [1].

Sběrový papír se do papíren dodává ve formě balíků nebo jako volný materiál ve velkých kontejnerech či jako volně ložený na sklápěčkách. Dovezený recyklovaný papír se skladuje na dvorech k tomu určených. Rozvlákňování sběrového papíru probíhá mechanickým a hydraulickým promícháváním. V rozvlákňovačích je papír spolu s horkou nebo sítovou vodou, což je necirkulovaná provozní voda pocházející z papírenského stroje. Výsledkem rozvláknění je papír rozplavený na vlákna a vzniklá papírovina má potřebnou konzistenci pro následné zpracování. V rozvlákňovacím stupni se obvykle různými technickými roztoky začíná s procesem zesvětlování. Nepřetržitě během procesu jsou mechanicky odstraňovány z papíroviny nečistoty a svazky a jsou odváděny na dopravník výplivů. Výplivy mají vysoký obsah anorganických látek a musí být většinou uloženy na skládku. Částečně vyčištěná vláknitá suspenze je čerpána do hydrocyklónů, kde pomocí odstředivých sil dochází k odstranění malých těžkých částic. Po stupni čištění následuje stupeň třídění. Třídící zařízení mají podobnou funkci, ale různé stupně jemnosti třídění. Stupeň třídění závisí na konečném výrobku a jakosti používané zanášky vláken. Pro dosažení požadované jakosti zanášky je nutné zařadit do procesu další stroje na zpracování sběrového papíru, jakými jsou frakcionační třídiče, dispergační zařízení nebo rafinéry.

Závody vyrábějící takové druhy papíru, u který je důležitá bělost, zařazují do výroby *procesy s flotačním zesvětlováním*. Základní princip flotačního zesvětlování spočívá v zavádění vzduchu ve formě jemných bublinek do přicházející vlákniny, čímž se na povrchu vytváří pěna obsahující nežádoucí barvu. Pěna se z povrchu sbírá a odvodňuje se v zařízení odstředivého typu nebo v zařízení se sítovým lisem. Po zesvětlování se vláknina pere. Kal se pálí nebo ukládá na skládku. Flotační zesvětlování je účinné pro velikost částic 5 - 100 μm, menší částice barvy je možné odstranit *procesy se zesvětlováním pomocí praní*, což je v podstatě několikastupňové odvodnění. Při praní se odstraňují kromě barev i plniva a jemné podíly vláken. Třetí možností k zesvětlení vlákniny je *proces bělení* použitím bělících chemikálií v bělící věži. Obvykle se používá peroxid vodíku, hydrosiřičitan nebo kyselina formamidin sulfonová.

Připravená vláknina je čerpána do zásobních či míchacích kádí, kde se nastaví správná konzistence vláken a přidávají se požadované přísady pro tvorbu papírenského listu. Před vstupem do papírenského stroje je vysoce zředěná suspenze vlákniny nejprve konečně vyčištěna od zbytkových nečistot pomocí různých druhů jemných třídičů a vířivých čističů a následně odvodněna diskovými filtry nebo šnekovými lisy. Voda z odvodňovacích stupňů se může čistit v mikroflotační jednotce a provozní vodu je pak možné znovu použít v procesu. Vzniklé kaly a výplivy se shromažďují a zpracovávají společně. Kal je možné zahušťovat a ukládat nebo pálit.




pozn.: HW = těžké nečistoty; HD = velkokapacitní

Obr. 2.5 Technologické schéma pro koncept přípravny látek pro zpracování sběrového papíru na materiál na výrobu krabic (dvouvrstvý testliner) [1];

### 2.4.2 Emise a odpad

Zpracování sběrového papíru se obvykle integruje s papírenskou výrobou, proto jsou zde uváděny jen emise pro integrovanou papírenskou výrobu. Systémy na zpracování sběrového papíru se mohou od sebe lišit používáním různých druhů zanášek. Mají tedy i rozdílné vlivy na životní prostředí. Obecně je snaha snižovat zatížení odpadních vod. Mezi nejlepší dostupné technologie BAT se řadí společné čištění odpadních vod z papíren zpracovávajícími recyklované vlákno a z příslušné obce. U tohoto způsobu výroby papíru vzniká větší množství pevného odpadu, zvláště pak při použití pracího zesvětlovače. Snižování množství pevného odpadu je možné dosáhnout optimalizací systému zpracování sběrového papíru, kdy je nutné dosáhnout rovnováhy mezi ztrátami vláken, čistotou látky, energetickými nároky a náklady podle druhů vyráběných papírů. Popel vznikající při spalování odpadu či kalu je využitelný pro stavební účely.

## 2.5 Výroba papíru

Papír se vyrábí z vláknin, vody a papírenských chemikálií. K provozu celého procesu je zapotřebí velkého množství energie, a to jak ve formě elektrického proudu, tak i ve formě provozního tepla, které je využíváno k sušení papíru, na ohřev vody či vzduchu. Velké objemy vody se užívají jako voda provozní a chladící. Ke zlepšení provozních parametrů strojů a kvalitativních parametrů papíru se v průběhu procesu výroby papíru přidávají do vlákniny různé chemikálie a aditiva. Skladba surovin potřebných k výrobě papíru významně ovlivňuje celkové výrobní náklady, kvalitu výroby a vliv tohoto procesu na životní prostředí.

Hlavní výrobní surovinou k výrobě různých druhů papíru jsou buď primární nebo recyklovaná vlákna, v častých případech i směs těchto vláknitých materiálů. Výroba těchto vláknin byla popsána v předchozích kapitolách a zde bude popsána již samotná výroba papíru nezávisle na výrobě vláknin. Je to možné z toho důvodu, jelikož papírenské a lepenkové stroje mají stejné jednotkové operace jak pro integrovanou, tak i pro neintegrovanou výrobu. Většina neintegrovaných papíren v Evropě vyrábí bezdřevý papír, tissue nebo speciální papíry. Papírny integrované s výrobou vlákniny bývají zastoupeny pouze ve 30 %.

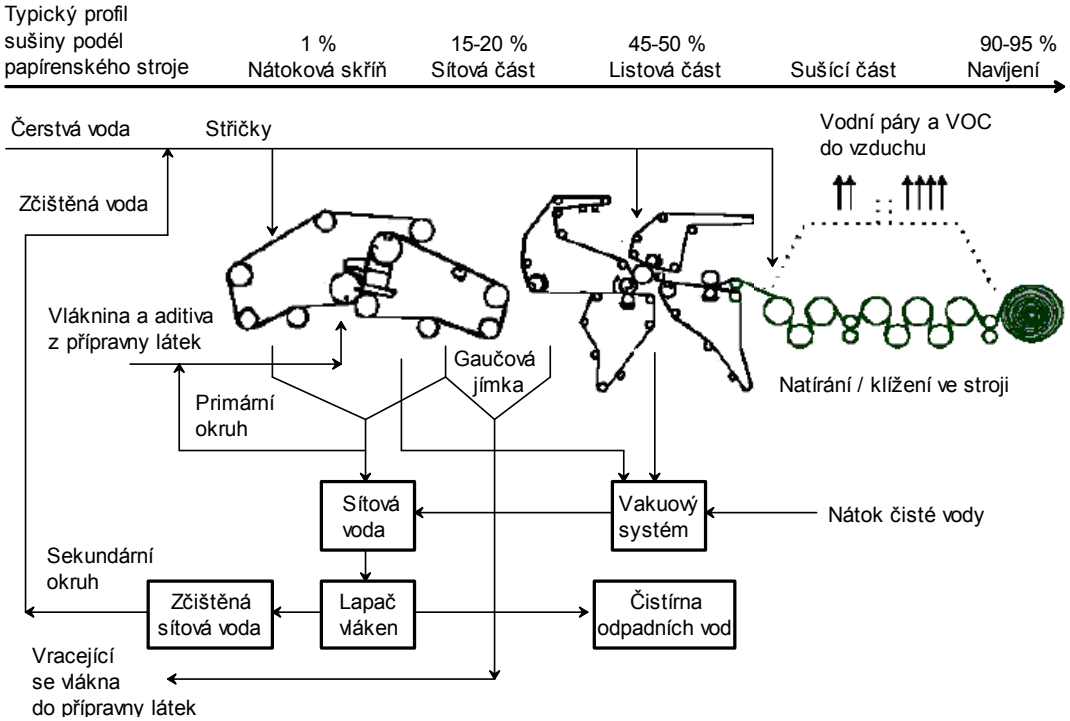
### 2.5.1 Popis procesu výroby papíru

Existuje velké množství druhů papírových výrobků a každý z nás se alespoň s některými z nich denně setkává. V každé papírně můžeme nalézt různé uspořádání jednotlivých procesů výroby papíru a lepenky. Téměř všechny druhy procesů se skládají z následujících základních stupňů:

- Příprava látky.
- Konstantní část.
- Papírenský nebo lepenkový stroj složený z těchto částí:
  - Nátoková skříň - přivádí vláknitou suspenzi na síto a vytváří rovnoměrné rozložení vláken po celé šířce síta.
  - Sítová část - odvodňuje papírový pás na 12 - 20 % hm. sušiny.
  - Lisová část - pomocí lisování odstraňuje další vodu z pásu na přibližně 50 % obsahu vody.
  - Sušící část - odstraňuje zbytek vlhkosti zahřátím pásu papíru na sušicích válcích.
  - Navíječ - navíjí pás papíru do rolí.
- V závislosti na druhu papíru či lepenky jsou zařazovány volitelné úpravy:
  - Klížení.
  - Natírání.
  - Barvení.
  - Kalandrování.
  - atd.

Příprava látky představuje přeměnu výchozích surovin ve výslednou látku (zanášku) pro papírenské stroje, na jejíž kvalitě závisí vlastnosti vyrobeného papíru. Neintegrované papírny zpracovávají suchá vlákna a surovina je tedy dodávána ve formě balíků či volného materiálu, pokud se ale jedná o integrovanou papírnu, je přečerpávána ve formě suspenze. Surovinou jsou různé druhy chemických a mechanických vláknin, recyklovaného papíru a jejich směsi. Příprava papíroviny se skládá z několika procesních kroků, jako rozvlákňování, čištění,

úprava vláken, skladování a míchání. U vlákniny čerpané přímo z celulózky logicky vypadávají procesy rozvlákňování a mletí shluků vláken. V závislosti na požadované kvalitě konečné látky a použitých surovinách se mohou tyto fáze přípravy látky výrazně lišit. Základem je odstranění nečistot (třídění a čištění), úprava pevnostních vlastností vláken (rafinace) a přídavky chemikálií, které ovlivňují konečnou jakost papírového pásu a napomáhají výrobnímu procesu. Součástí tohoto procesu je také zpracování výmětu papírenského stroje, o kterém je psáno dále. Připravená vláknina je čerpána do zásobních či míchacích kádí, kde se v rámci konstantní části výrobního procesu nastaví správná konzistence vláken a přidávají se požadované přísady pro tvorbu papírenského listu. Vláknitá suspenze pokračuje do papírenského stroje, kde je vedena mezi dvě síta běžící stejnou rychlostí a vznikající pás papíru je zde tudíž odvodňován z obou stran. Hlavní prvky dvousítového papírenského stroje jsou na obr. 2.6.




Obr. 2.6 Hlavní prvky dvousítového papírenského stroje

Vláknitá kaše o konzistenci asi 0,2 - 1,5 % se nanáší přes nátokovou skříň na jemné síto případně i s plnivy, barvami a dalšími chemikáliemi. Úkolem nátokové skříně je rovnoměrné rozložení vláken po celé šířce pásu síta. Jemným sítem odtéká voda za pomoci tzv. odvodňovacích prvků, zatímco vlákna zůstávají na sítu. Papír je vytvořen asi po deseti metrech. V okamžiku, kdy je list odvodněn na 10 - 20 % sušiny, se stává samonosným a může být přesunut ze síta do lisové a sušící části. Papírový pás přichází do lisové části na plstěncích mezi válci a přes vakuové sekce, které dále odstraňují vodu obvykle na vlhkost 60 – 55 % (v některých případech na 50 % vlhkost), a poté prochází sušící částí. Sušení se obvykle provádí pomocí párou vyhřívaných válců zakrytých sušicím krytem. V sušící části je papír vysušen na konečnou sušinu 90 - 95 %. Papírenský stroj se skládá z rychle se pohybujících částí, na kterých je potřeba zabránit tvorbě usazenin vedoucích k přetrhům. K tomuto účelu slouží pračky a střičky, které se tím stávají hlavními spotřebiči čerstvé anebo zčištěné vody. U jednoduchých strojů se pak papír navine a odešle na řezání a balení. Konečný papírový výrobek se podle přání zákazníka upravuje nejen na požadovanou velikost rolí nebo archů, ale i na požadovanou váhu papíru, barvu či povrch. Papírenský stroj proto může obsahovat i další výrobní stupně, jakými jsou klížení, natírání, barvení nebo kaladrování.

Klížení

Klížící lis je součástí stroje, kde se na povrch papíru pomocí namáčení či nástřiku aplikují škroby a jiné chemikálie, aby se zvýšila pevnost a snížila přirozená savost papíru, přičemž zbytková voda se odstraňuje v následující sušící části. Klížení může probíhat v mokré části, kde se přísady přidávají přímo do zanášky, nebo je klížení povrchové, kde pás papíru prochází mezi dvěma válci a v mezeře mezi válci přijímá klížidlo. Pokud se do papíroviny přidávají klížidla, zvyšuje se ve vodních okruzích koncentrace CHSK, což má vliv na životní prostředí.

Natírání

Natírání je v jistém smyslu aplikace směsi vody, bílých pigmentů, pojiva a různých jiných přísad na jednu nebo na obě strany povrchu papíru za účelem vytvoření specifických povrchových vlastností papíru. Natírání probíhá buď v rámci papírenského stroje nebo mimo něj na samotném natíracím stroji. Následně se papír suší v krátké válcové části. Mezi zástupce natíraného papíru a lepenky patří např. křídový papír. Nátěrové směsi se připravují v takzvaných kuchyních a jejich složení závisí z velké části na požadavcích na povrch papíru pro daný tiskařský proces. Nátěrová směs se recykluje v systému stálé filtrace, která odstraňuje vlákna a další kontaminující látky a většinou se vrací zpět do nátěrové kuchyně, kde se dávkuje do čerstvé barvy. Nebezpečí znečištění vody pramení z úniku koncentrovaných nátěrových komponentů z nátěrové kuchyně či natírací části anebo v úniku zředěných nátěrových komponentů z vody použité na čištění nádrží a potrubí. Jednotlivé toky jsou zachycovány v nádržích, odkud jsou odváděny do čistírny odpadních vod. Tyto odpadní vody však vyžadují nejprve vlastní předčištění ve flokulační jednotce, aby nenarušily chod biologické čistírny odpadních vod.

Barvení

Barvení je jakousi kombinací některých doplňkových výrobních procesů. Barevný papír se získá zabarvením papíroviny nebo povrchu papírového pásu. Barvy pigmenty a optické zjasňující prostředky se buď dávkují přímo do rozvlákňovače či mísící nádrže, nebo se dávkují kontinuálně do látkového toku. Pokud se barví povrch papíru, je to možné na klížícím lisu přidáním barvy do klížidla nebo pomocí pigmentového nátěru. Dopad barvení na životní prostředí spočívá opět především v únicích do vody. Ve velkých papírnách se mění barevné odstíny třeba několikrát denně a je tedy nutné vodní okruhy v určitých intervalech čistit. Barevná voda odtéká do čistírny odpadních vod. Zároveň je nezbytné několikrát měsíčně chemicky vyčistit potrubí od barev a usazenin.

Kalandrování

Při kalandrování pás prochází přes proti sobě přitlačené hladicí válce, kde na povrchovou drsnost papíru působí tlak a často i teplota. Cílem kalandrování je vyrobit hladký povrch papíru splňující požadavky na tisk a psaní. Ještě větší a stejnoměrnou hladkost povrchu lze dosáhnou procesem zvaným superkalandrování. Tato úprava zlepšuje potiskovatelnost papíru, což je důležité při tisku obrázků a vylepšuje lesk papíru.

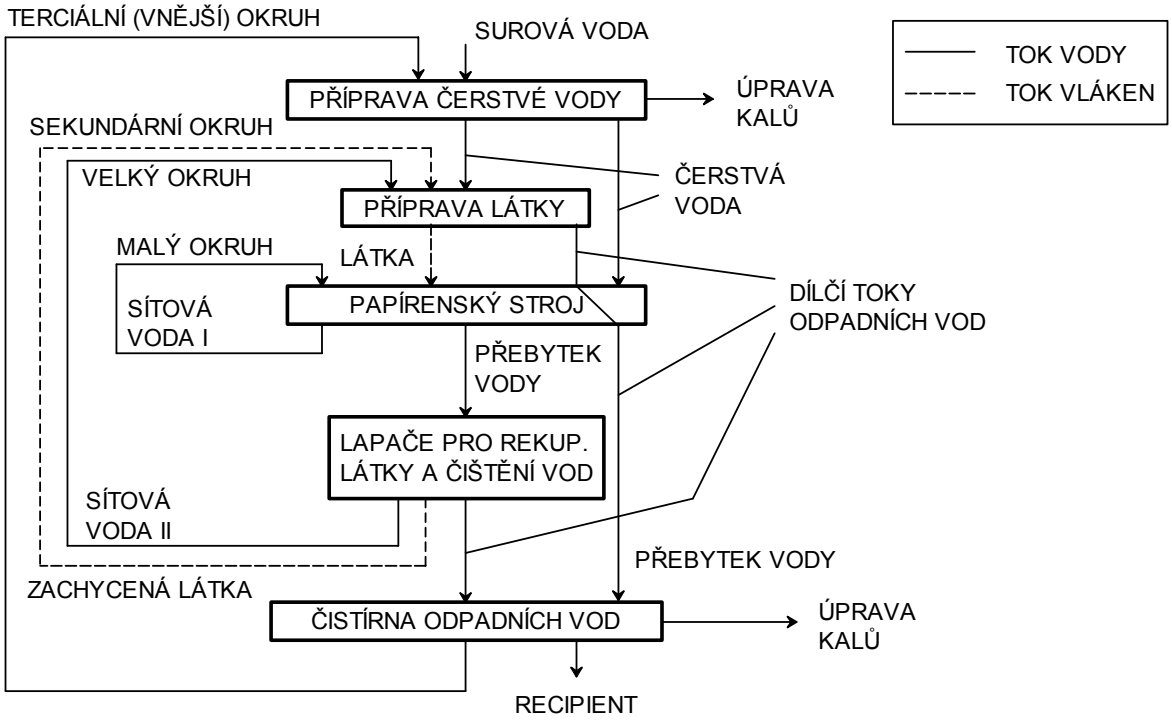
### 2.5.2 Výmět

Pod pojmem výmět si lze představit veškerý papír, který projde výrobou, ale je označen za odpad, který je možné opětovně využít a použít jako vstupní surovinu při výrobě. Výmět má mnoho forem a jeho množství vyprodukované během výroby papíru se stále mění (obvykle 5 - 20 % kapacity stroje). Výmět vzniká v různých místech papírenského stroje v závislosti na specifických případech, např. při přetrhu papírového pásu, mokrý výmět vzniká i během běžného provozu ve formě odřezaných okrajů v sítové části, suchý výmět se vytváří v

dokončovacích operacích apod. Hlavním cílem systému výmětu je návrat papírového vlákna zpět do výroby bez přerušení rovnoměrnosti a kvality látky natékající do papírenského stroje. Z rozvlákněného výmětu je v zahušťovačích odstraněna přebytečná voda a zahuštěný je odváděn do dávkovací kádě, kde se smíchá natřený a nenatřený výmět. Výmět je pak v několika stupních přečištěn a jeho použitelná část se vrací zpět do hlavní směšovací kádě, odkud je přes další čistící jednotku čerpána do papírenského stroje.

### 2.5.3 Vodní okruhy a recyklace vláken

V procesu výroby papíru je spotřebováno velké množství vody a jelikož vliv na životní prostředí tohoto procesu se také týká vody, je třeba vodním okruhům věnovat větší pozornost. Vodní a látkové toky v papírně znázorňuje obr. 2.7 [1].




Obr. 2.7 Zjednodušené schéma vodních a látkových toků v papírně [1]

Jak je z obrázku patrno, nacházejí se v papírně tři vodní okruhy: primární, sekundární a terciální. Primární okruh je co nejuzavřenější. V primárním okruhu je voda bohatá na vlákna, jemné podíly a plniva, která získala ve formovací zóně sítové části papírenského stroje. Tato voda je označována jako sítová voda I a je vracena do konstantní části papírenského stroje, kde slouží k ředění látky. V sekundárním okruhu cirkuluje sítová voda II, kterou představuje přebytečná voda z formovací zóny, odsátá a odlisovaná voda a čistící voda. Odtékající sítová voda se obvykle upravuje pomocí tzv. lapače vláken a poté je označována jako voda zčištěná. Lapačem vláken může být sedimentační či flotační zařízení nebo filtrační jednotka ve formě bubnového či diskového filtru. Sedimentační zařízení jsou vhodná k čištění odpadní vody s vysokým obsahem plniv, vyžadují ale velké objemy a jsou tedy prostorově náročná. Flotační zařízení mají při odstraňování pevných částeček za optimálních podmínek stoprocentní účinnost. Skládají se z usazovací nádrže s odstraňováním kalů, provzdušňovacího zařízení pro částečný proud pročištěné vody a dávkovací zařízení na flotační chemikálie. Vyplavený kal má konzistenci mezi 3 - 10 %. Nejvyšší konzistenci látek produkuje potažený diskový filtr s filtračním koláčem primárních vláken. Všechna vlákna zachycená lapači se vracejí do

látkových nádrží a voda různých kvalit se používá místo čisté vody podle kvality k různým účelům. Terciární okruh obsahuje přebytečnou vodu ze sekundárního okruhu a navíc všechnu odpadní vodu z výroby, kterou nelze přímo recirkulovat vzhledem k míře její kontaminace. Zpracovává se v chemicko-mechanických anebo biologických čistírnách odpadních vod. Stále platí, že zčištěná voda není vhodná pro všechny druhy papíru. V některých případech se zčištěná voda částečně vrací do výrobního procesu podle kvality výrobků a místních podmínek. Uzavřené vodní okruhy používá pouze několik papíren produkujících materiál na zvlněnou vrstvu vlnitých lepenek na bázi sběrového papíru.

### 2.5.4 Emise a odpad

Působení papíren na životní prostředí je hlavně v oblasti emisí do vod a spotřebou chemikálií a energií. Stejně jako u zpracování sběrového papíru patří mezi nejlepší dostupné technologie BAT společné čištění odpadních vod papíren a příslušné obce. Pro úsporu energií existuje spousta možností v mnoha stupních výrobního procesu, což úzce souvisí s modernizací výrobních zařízení. Vzniká také pevný odpad. Mezi dostupné techniky BAT patří i snížení ztrát vláken a plniv, použití ultrafiltrace pro recirkulaci vod z natírání papíru a účinné odvodňování zbytků a kalů na vysoký obsah sušiny.

# 3 ZPRACOVÁNÍ ODPADŮ Z VÝROBY PAPÍRU A CELULÓZY VE FINSKU

Tato kapitola je vypracována z materiálů a osobních zkušeností získaných při studijním pobytu Erasmus Sokrates ve Finsku. Uvedené technologie a informace o kalech jsou konkretizované pro papírnu a celulózku Stora Enso Oyj, Veitsiluoto Mill, Kemi, Finsko. Zároveň ale představují nejpoužívanější moderní technologie a dávají tedy celkový přehled o chodu papíren a celulózek v Evropě.



Obr. 3.1 Integrované papírny, Oulu, Finsko

Evropa je druhým největším výrobcem a spotřebitelem papíru a lepenky po Severní Americe. Hraje tedy ve světovém průmyslu papíru a celulózy důležitou roli. Roční produkce buničiny v Evropě odpovídá zhruba 1/5 celkové světové produkce, což je asi 35 miliónů tun. Z toho skoro 3,5 miliónů tun jehličnanové a listnáčové buničiny za rok pochází z Finska a Švédska. Ve Finsku a Švédsku je umístěna většina produkce sulfátové buničiny, a to v převážně větších celulózkách o kapacitě nad 250 000 tun za rok. Tyto země také dominují v produkci novinového papíru, skládačkové lepenky a kartonu. Navíc Finsko je spolu s Německem hlavním producentem grafických papírů a dřevitých tiskových a psacích papírů. Severské země se velmi soustředí na ochranu životního prostředí a proto se tato kapitola pokusí nastínit Finské způsoby nakládání s odpadem, odpadními vodami a kalem z papíren a celulózek.

## 3.1 Odpadní vody a vnikající kaly

Odpadní vody z průmyslu papíru a celulózy se zpracovávají mechanickým čištěním za vniku primárního kalu a biologickým čištěním za vzniku biokalu. Navíc je produkován také chemický kal, který vzniká při mechanickém čištění zesíleném pomocí chemikálií a při zpracování vody obsahující nátěrové barvy odcházející z výroby papíru.



Obr. 3.2 Biologický stupeň zpracování odpadních vod – aerační nádrž, Stora Enso Oyj, Veitsiluoto Mill, Kemi, Finsko

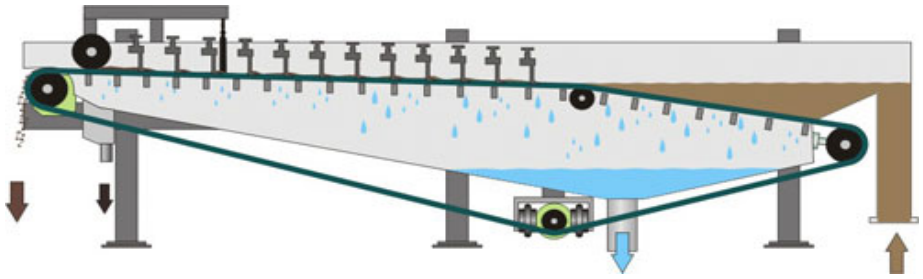
### 3.1.1 Složení kalu

Kal se skládá z organické části, anorganické části a vody. Hlavními organickými složkami jsou pozůstatky dřeva a kůry, hemicelulóza, vlákna celulózy, lignin a v malé míře organická pojiva. Hlavními anorganickými složkami jsou plniva a pigmenty (př. uhličitan vápenatý). Sušina složená z anorganické a organické části tvoří po odvodnění asi jen 20 % kalu. Mírně alkalické chemické prostředí při procesu výroby papíru a lepenky dává kalu také mírně alkalické pH (pH ~ 8). Podíl organických látek v kalu je asi 80 - 90 %, anorganických asi 10 - 20 % [3].

### 3.1.2 Úprava kalu

K dosažení lepších vlastností kalu a k lepší manipulaci s ním se provádějí různé druhy úpravy kalu. Jednou z nich je úprava kalu pomocí chemikálií, která zlepšuje jeho schopnost uvolnit ze své struktury absorbovanou vodu. Nejlepší výsledky jsou dosahovány použitím směsi anorganické soli a polyelektrolytu. Chemikálie jsou přidávány do flokulačních nádrží a 1 - 3 minutové zdržení chemikálií v nádrži zajistí jejich efektivní vliv na kal.

Biologický a papírenský kal získaný ze zpracování odpadních vod je přemístěn do mísící nádoby a spojen do jedné směsi. Běžný podíl biologického kalu ve směsi je 30 - 40 % a 60 - 70 % papírenského či primárního kalu [4]. Po smísení je kal zahušťován a mechanicky odvodňován. Odvodňování funguje na principu tlaku, filtrace, odstřeďování nebo jejich kombinaci.



Obr. 3.3 Gravitační stůl [5]

Předběžně je voda z kalu odfiltrována gravitačními stoly (obr. 3.3) či sítovými dvoupásovými lisy. Zařízeními k samotnému odvodňování mohou být: odstředivky, spirálové lisy a pásové lisy. Provozní výsledky odvodňování se hodnotí dle dosaženého % hm. sušiny v odvodněném kalu a koncentrace nerozpuštěných látek v kapalné fázi. Papírenský kal je nejvíce zbavován vody ve spirálových lisech za dosažení více jak 35 % hm. sušiny [4]. Biokal se odvodňuje v odstředivkách nebo v pásových lisech za dosažení 15 - 20 % hm. sušiny [4]. Je možné ho i tepelně vysoušet, potom je dosaženo více jak 90 % hm. sušiny [4], tento způsob je však energeticky velmi náročný. V pásovém lisu (obr. 3.4) je voda od kalu oddělována ve dvou fázích. Nejprve je voda oddělována pomocí gravitace a poté je drenáž lisována v několika jednotlivých krocích. Proces odvodňování na pásových lisech je korigován rychlostí pásu, silou lisu a množstvím a koncentrací kalu. V porovnání s odstředivkami jsou pásové lisy energeticky výhodnější.



Obr. 3.4 Pásový lis [5]

### 3.1.3 Nakládání s kaly

Kal z průmyslu papíru a celulózy je možno spalovat, vracet zpět do procesu, sládkovat, prodávat jako surový materiál výrobcům dřevovláknitých desek nebo jiných stavebních lepenek a materiálů (cement, cihly) a využívat k tvorbě krajiny nebo k farmářství či lesnictví.

Ve Finsku jsou tři hlavní způsoby nakládání s kalem odvíjející se od druhu společnosti či továrny:

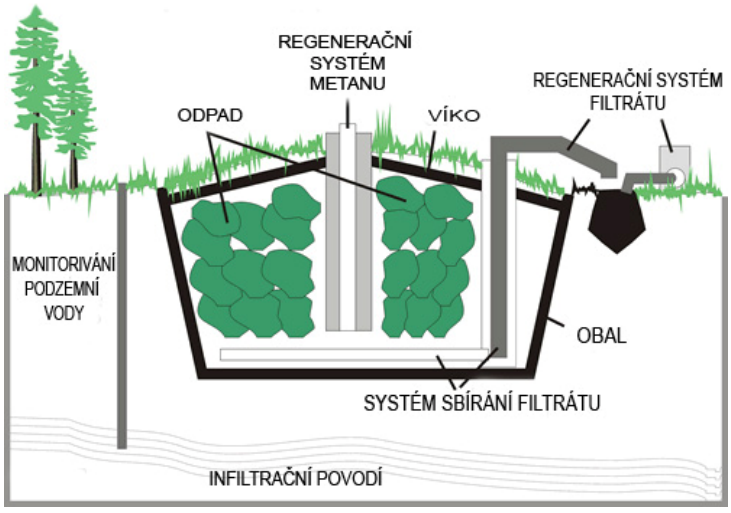
- Společnost Metsä-Botnia smíchá biologický kal s černým louhem z procesu výroby celulózy a spaluje jej v regeneračním kotli.
- Společnost Stora-Enso kal většinou zahustí, slisuje v pásových lisech, smíchá s kůrou a dřevem a spálí jej v kůrovém kotli. Vniklý popel se odváží do skládek. Tento způsob

se dá považovat za běžnou metodu nakládání s kalem ve Finsku a je obvykle používán v továrnách, které mají vhodný kůrový kotel. Popel je možné odvážet do skládek.

- Třetí způsob je používán zejména v neintegrovaných papírnách. Biologický a primární kal je smíchán s kůrou a je zakompostován. Provádí se např. v papírnách UPM, Kajaani, Finsko.

Spalování kalu má dva hlavní důvody – snížit objem množství kalu a přeměnit kal do anorganické formy. Kal se ale nedá vždy považovat za energeticky prospěšné palivo. Významný vznik tepelné energie z procesu spalování totiž vniká pouze při vysokém obsahu sušiny tuhé fáze v odvodněném kalu. Je tedy nezbytné snažit se o co nejlepší odvodnění kalu na co největší obsah sušiny. Obsah sušiny se obvykle po mechanickém odvodnění pohybuje okolo 20 - 40 % hm. (v optimálním případě 50 % hm. pomocí spirálových lisů) [4]. Proto se kal pro lepší průběh spalování v současné době nejprve smíchá s kůrou apod. Přesto je spalování kalu často ekonomické, protože snižuje množství kalu a s tím spojené velké náklady na odvoz kalu na skládky.

Jak již bylo zmíněno, jedním ze způsobů nakládání s kalem je skládkování. Skládka je jednoduše řečeno prostor vyhloubený v zemi, který je speciálně upraven a vyplněn jílovitou hmotou vzniklou při zpracování odpadních vod. Zároveň může tento kal sloužit při skládkování jako hydraulická materiálová bariéra neboli obalová izolační vrstva. Moderní skládky (obr. 3.5) jsou velmi odlišné od otevřených smetišť zakládaných v minulosti. Skládky jsou umisťovány tam, kde jílovité sedimenty a změna vzhledu krajiny nebudou narušovat okolní prostředí. Dno a stěny skládky jsou opatřeny obalem sloužícím jako ochrana proti unikání filtrátu do zeminy. Síť kanálů ve skládce zachycuje filtrát a dopravuje ho na povrch, kde může být zušlechtěn. Ve skládce i v jejím okolí jsou vyhloubeny studny k monitorování kvality podzemní vody a odhalení případné kontaminace. Toto bezpečnostní měření udržuje podzemní vodu, která je hlavním zdrojem pitné vody, čistou a nezávadnou. K ještě větší ochraně životního prostředí se jednotlivé skládky dělí do sérií individuálních buněk a pouze pár z nich je plněno odpadem najednou k zajištění minimálního vystavení skládky dešti a větru. Na konci každého dne plnění je odpad překryt vrstvou zeminy ke snížení zápachu a množství hmyzu. Je-li buňka zaplněna, je přikryta obalovou vrstvou a zeminou a poté je místo oseto trávou. Po uzavření skládky je v místě skládky a jeho okolí několik let sledován stav podzemní vody.




Obr. 3.5 Moderní skládka [6]

## 3.2 Nakládání s pevným odpadem

Finská ochrana životního prostředí má dlouholetou tradici. Průmysl papíru a celulózy je jedním z hlavních producentů pevných odpadů ve Finsku. Finská legislativa, zájem lidu o udržení čistého prostředí a tlak trhu jsou řídícími silami pro snižování vzniku pevných odpadů z průmyslu papíru a celulózy. Předpisy navržené k udržení dobrého stavu životního prostředí zvýšily cenu za odvoz odpadu a zpřísnily podmínky pro získání nového místa na likvidaci odpadu. Pevný odpad reprezentuje cenný zdroj energie a materiálu a je tedy výhodné jej znovu použít. K efektivní recyklaci odpadu je nejprve zapotřebí jeho správné roztřídění.

Třídění

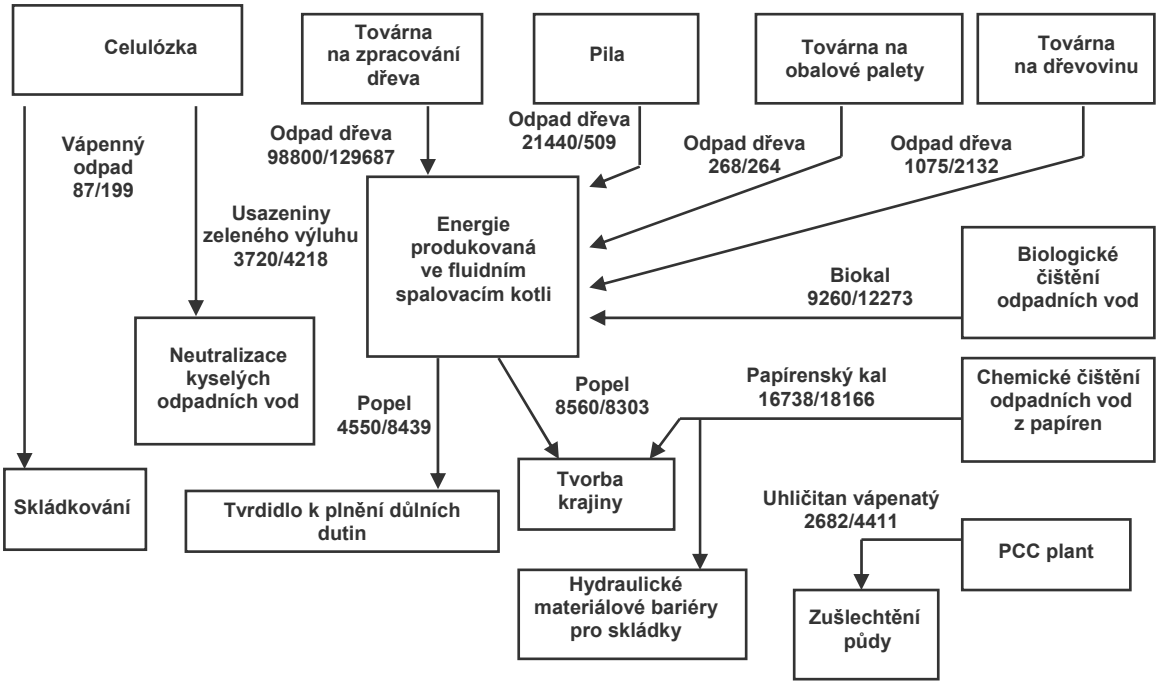
Manipulace s pevnými odpady v papírně a celulózce Stora Enso Oyj, Veitsiluoto Mill v Kemi je založena na třídění a shromažďování odpadu ve speciálních kontejnerech umístěných na různých místech továrny. Kontejnery určené pro odpad jsou děleny do pěti kategorií, kterými jsou: žluté kontejnery pro spalitelný odpad, zelené kontejnery pro recyklovaný papír a lepenku, modré kontejnery pro odpadový kov (staré železo), hnědé kontejnery pro odpad na skládky a červené kontejnery pro nebezpečný odpad. Aby bylo třídění v podniku snazší, má u sebe každý zaměstnanec barevnou plastikovou kartičku s rozpisem jednotlivých kategorií. Kontejnery rozmístěné v odlišných částech továrny jsou vybaveny stejným textem jako tzv. „Průvodce třídění odpadu“ (obr. 3.6) a jsou příslušné barvy vždy podle druhu odpadu, pro který jsou určeny.




Obr. 3.6 Kapesní původce třídění odpadu pro zaměstnance papírny a celulózky Stora Enso Oyj, Veitsiluoto Mill [7]

Využití

Většina odpadu vytvořeného v různých částech papírny a celulózky Stora Enso Oyj, Veitsiluoto Mill v Kemi směřuje k opětnému použití, stejně jak je ukázáno na obr. 3.6 [7]. Nejběžnějším způsobem využití odpadu ve finských papírnách a celulózkách je spálení odpadu v energetickém regeneračním systému. Spálením odpadu ve fluidním kotli se získá teplo, elektřina a pára, které mohou být použity ve výrobním procesu. V roce 2005 odpovídalo množství energie získané spalováním černého louhu, odpadu dřeva, kůry, biokalu (kal získaný při biologickém čištění odpadních vod) a kalu z výroby papíru 71 % celkové energie potřebné na chod továrny. Na obr. 3.7 [7] je uvedeno množství odpadu v tunách suché váhy z jednotlivých frakcí pro rok 2005 a 2007, které je tedy možno vzájemně porovnat .




Množství odpadu z jednotlivých frakcích je udáváno v tunách (suché váhy), 2005/2007.
PCC (Precipitated kalcium carbonate) plant - továrna na srážený uhličitan vápenatý

Obr. 3.7 Blokové schéma použití pevného odpadu vznikého v Stora Enso Oyj, Veitsiluoto Mill [7]

Z obr. 3.7 [7] je patrno, že popel vzniklý spalováním ve fluidním kotli je bezezbytku využit jako zpevňující člen při plnění důlních dutin či při tvorbě krajiny. Většina usazenin zeleného výluhu vzniklého při procesu kaustifikace (příprava alkalických hydroxidů působením hydroxidu vápenatého na roztoky uhličitanů alkalických kovů) v celulózce je využito jako neutralizační činidlo kyselých odpadních vod. Navíc všechen uhličitan vápenatý je využit jako zušlechťující činidlo do půdy a všechen jílovitý kal z chemického čištění odpadních vod je používán jako hydraulická materiálová bariéra ve skládkách nebo při tvorbě krajiny. Kovy jsou prodávány k recyklaci a odpad papíru a lepenky je recyklován soukromými firmami. Princip skládkování je popsán výše.

# 4 DRUHY KALŮ, JEJICH VZNIK A NAKLÁDÁNÍ S KALY

Jelikož v kapitolách 5 a 6 je popsán experiment a vyhodnocení výsledků experimentu provedeného s konkrétním druhem kalu z čistírenské linky podniku Biocel Paskov a.s., bude tato kapitola zaměřena na tento typ čistírenské linky a kaly z ní vznikající.

## 4.1 Odpadní vody

Na odpadní vody má bezpochyby vliv proces výroby, který je produkuje. Aby bylo možno porozumět, kde kalová voda vniká, je zapotřebí nejprve popsat samotný proces. V kapitole 2.2 byl obecně popsán proces výroby buničiny sulfitovým způsobem a emise a odpad z tohoto procesu vycházející. Nyní budou zopakovány základní informace o tomto procesu a uvedeny konkrétní použité postupy, chemikálie a suroviny a vznikající produkty.

### 4.1.1 Výrobní postup v Biocelu Paskov a.s.

Papírenská buničina se vyrábí z 95 % ze smrkového dříví klasickým kyselým sulfitovým postupem s hořečnatou zásadou diskontinuálně s protiproudou tlakovou regenerací $SO_2$. Odběr tříděných štěpků z hromad se provádí pomocí mobilních mechanizmů přes podzemní odběrová místa s odběrovými šneky. K plnění vařáků do varny jsou vedeny dopravními pásy. Vařením štěpků, v devíti vařácích s varnou kyselinou za nepřímého ohřevu parou, se uvolní ze dřeva inkrustující látky (lignin), které se rozpustí a získá se surová nebělená buničina. Matečný výluh je po ukončení várky a provedení odplynů odtažen a po smíchání s pracím výluhem veden na odparku. Odplyny z vařáků jsou použity pro výrobu varné kyseliny v okruhu primární regenerace. Buničina je z vařáků odváděna do vyprazdňovacích zásobníků. Z vyprazdňovacích zásobníků odchází buničina k odsukování a třídění. V třídící lince dochází k oddělení suků a neprovarů a dalších nečistot (na obr. 4.1- I.), které jsou po slisování transportovány na sklad dřevního paliva a odtud do kůrového kotle ke spalování. Praní buničiny se provádí na pracích lisech. Vypraná a vytříděná buničina vstupuje do systému kyslíkové delignifikace a bělení, v nichž se používá roztok NaOH. Delignifikace probíhá v kyslíkovém reaktoru v alkalickém prostředí kyslíkem. Po vyprání je buničina vedena do tlakového alkalizačního stupně, kde probíhá další delignifikace a bělení. Technologický proces je veden za určité teploty a tlaku. Po vyprání a okyselení odchází buničina do vysokokonzistenčního zásobníku. Pak buničina postupuje přes třístupňovou bělírnu. První stupeň je okyselovací s přídavkem oxidu chloričitého, druhý stupeň je tlakový peroxidový reaktor. Pro dosažení delší retenční doby a vyšší bělosti je využíván beztlakový peroxidový stupeň. Za každou bělící věží je zařazen vakuový prací filtr.



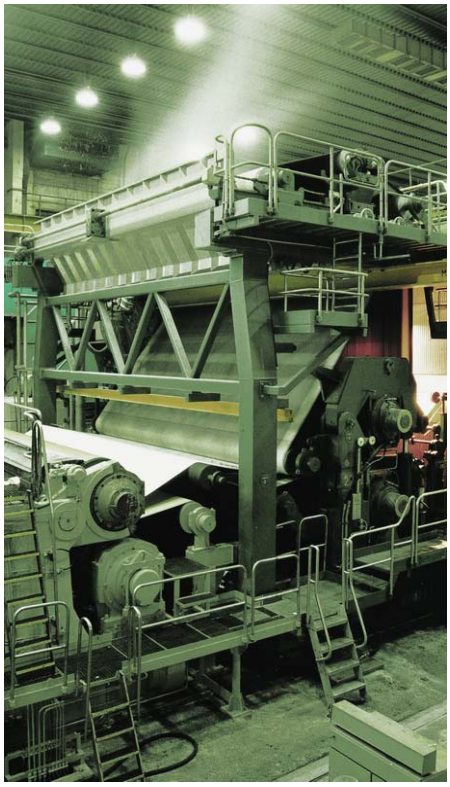
I. odpad; II. buničina po 1. praní; III. po bělení a praní; IV. po posledním bělení na konci linky

Obr. 4.1 Buničina během výroby

Po vytřídění posledních i těch nejmenších nečistot na tlakovém třídiči a vibračním třídiči a šesti bateriích vířivých třídičů putuje buničina na sušící stroj (obr. 4.2 [8]). Na sušícím stroji je odvodněna na sítě, pak vylisována a vysušena a nařezána na archy. Ve formě listů o rozměrech 60 x 80 cm se v balících po 200 kg dodává do papíren. Výrobní kapacita společnosti Biocel Paskov je 280 000 tun magnesiumbisulfitové buničiny prodávané pod obchodním názvem VIAN-PASKOV [9].

Druhy buničiny

Dle [9] lze buničinu dodávanou pod obchodním názvem VIAN-PASKOV, ve dvou kvalitách ECO a ECF, charakterizovat jako buničinu měkkou, vysoce bělenou, lehce opracovatelnou na mlecích rafinérech. Jedná se o papírenskou buničinu s vysokou nasákavostí a chemickou čistotou. Proto je používána zejména do zanášek hygienických papírů a v určitém objemu pro výrobu balicích papírů, bezdřevých psacích a tiskových papírů, stejně tak i pro výrobu vysoce mletých nepromastitelných papírů a speciálních druhů papírů. Buničina VIAN-PASKOV ECO splňuje parametry TCF buničiny. Používá se pro výrobu hygienických tissue výrobků, obalů pro přímé balení potravin a pro výrobu grafických papírů a všude tam, kde jsou náročné požadavky na bezchlorovou kvalitu konečných výrobků. VIAN-PASKOV ECF je buničina bělená chlordioxidem a peroxidem vodíku. Speciálním případem je nebělená buničina VIAN PASKOV UNB. Při její výrobě látka projde kyslíkovou bělírnou do vysokokonzistenčního zásobníku a dále může pokračovat buď rovnou před sušící stroj anebo je vedena přes bělírnu, ale bez přídavku bělících chemikálií.

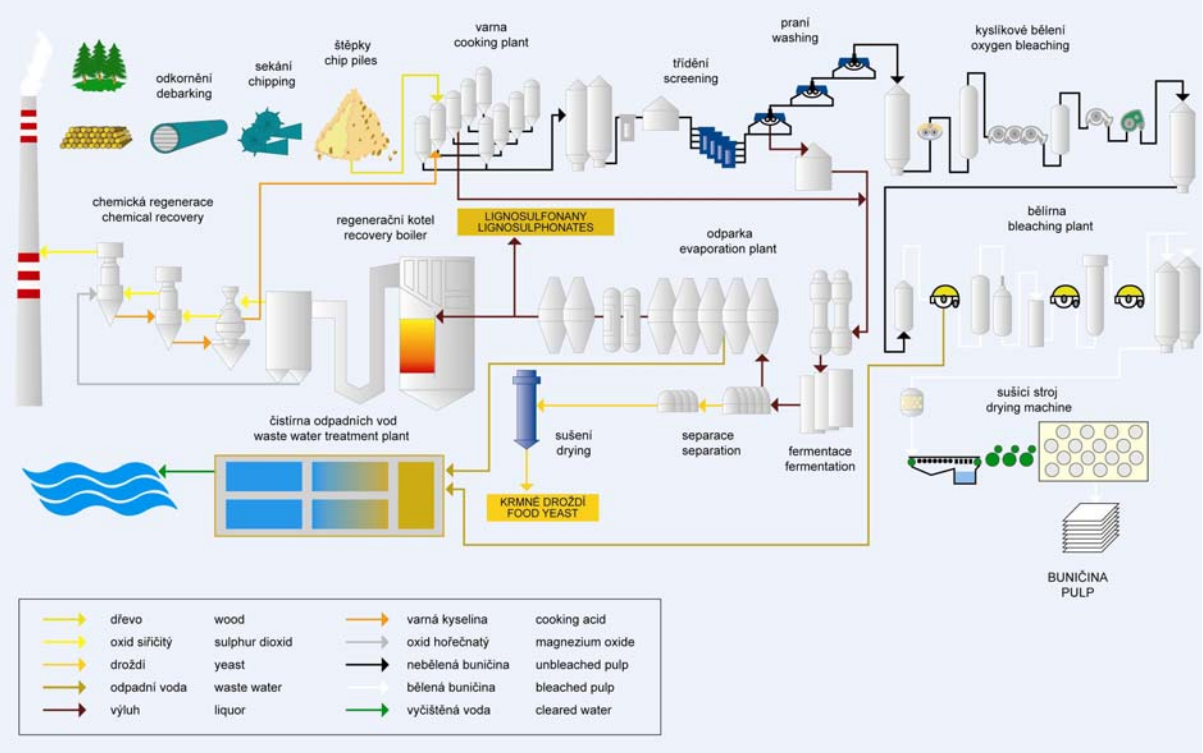


Obr. 4.2 Sušící stroj [8]

Vedlejší produkty

Z výluhů po várce se zkvašováním cukrů získává krmné droždí VITEX [9], zbytek se po odpaření vody spálí. Ze spalin se zachytí chemikálie, ze kterých se připraví varná kyselina pro další výrobu. Kvasnice jsou vyráběny na bázi čisté kultury v moderním biotechnologickém provozu s fermentační kapacitou, která patří k největším na světě. Jsou používány zejména pro výrobu krmných směsí pro hospodářská zvířata a pet food-u pro domácí zvířata. Své uplatnění najdou díky vysokému obsahu ribonukleové kyseliny také ve farmacii. Vedlejšími produkty vyráběnými z magnesiumbisulfitového výluhu mikrobiologickým odbouráním zkvasitelných cukrů jsou lignosulfonany pod obchodní značkou VIANPLAST [9]. Tyto produkty jsou dodávány zákazníkovi v kapalné formě a využívány v různých průmyslových odvětvích (např. ve stavebním, ocelářském či kožedělném průmyslu či při výrobě sádrokartonů, žáruvzdorných materiálů a mědi).

Celkové technologické schéma výroby buničiny a krmného droždí je názorně vidět na obr. 4.3 [10].




Obr. 4.3 Technologické schéma výroby buničiny a krmného droždí [10]

### 4.1.2 Zdroje odpadních vod

Zdroji odpadních vod jsou: odparka, drožďárna, praní, bělení, dřevosklad, přípravna a sušicí stroj. V odparce vzniká čistý a špinavý brýdový kondenzát. Špinavý brýdový kondenzát je veden na stripping, kde se v něm sníží obsah organických látek. Potom se oba proudy kondenzátů spojí a odcházejí na čistírnu průmyslových odpadních vod (ČOV) v množství asi 100 l/s a CHSK 3 000 mg/l. Z bělírny jde odpadní voda o množství 55 l/s a CHSK 5 000 mg/l. Zbytek výrobní linky buničiny, která obsahuje praní a další procesy, vyprodukuje 20 l/s odpadní vody o CHSK 900 mg/l. Ze sušícího stroje jde úplně čistá voda o množství 24 l/s.

### 4.1.3 Vlastnosti odpadních vod přitékajících na ČOV

Odpadní vody přitékají na ČOV o teplotě cca 37 °C a pH obvykle 4 – 5. Přítok činí průměrně 831 $m^3$/h. Hodnoty jednotlivých složek jsou zapsány v následujících tabulkách [11].

| Nátok na ČOV | průměr | | minimum | | maximum | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | [tuny/den] | [mg/l] | [tuny/den] | [mg/l] | [tuny/den] | [mg/l] |
| $CHSK_{(hom.)}$ | 45,35 | 2 100 | 36,5 | 1 735 | 54,31 | 2 445 |
| $BSK_{5(hom.)}$ | 24,45 | 1 128 | 13,7 | 675 | 34,56 | 1 567 |

Tab. 4.1 Nátok na ČOV

### 4.1.4 Vlastnosti odpadních vod vypouštěných do recipientu

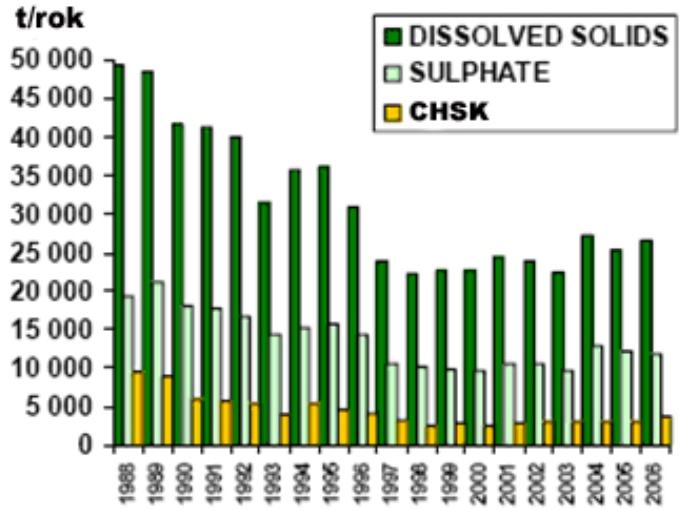
Vyčištěné odpadní vody jdou do povrchových vod vodního toku Ostravice s účinností čištění CHSK 75,49 % a $BSK_5$ 98,7 %. Množství vypouštěných vod činí průměrně 330 l/s, jejich kvalita je zapsána v tab. 4.2 [11]:

| Kvalita OV vypouštěných do recipientu | LIMITY | | | Leden | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | mg/l | mg/l | t/den | mg/l | mg/l | t/den |
| | přípustné | max | průměr | průměr | max | průměr |
| $BSK_5$ | 40 | 125 | 1,04 | 4 | 6 | 0,10 |
| $CHSK_{Cr}$ | 400 | 550 | 10,37 | 335 | 399 | 8,64 |
| NL | 60 | 130 | 1,56 | 14 | 30 | 0,36 |
| Sírany | 1 500 | 1 700 | 38,88 | 1 015 | 1 311 | 36,18 |
| RL (105°C) | 3 000 | 3 500 | 77,76 | 2 501 | 2 980 | 64,50 |
| RAS | 2 600 | 3 000 | 67,39 | 2 062 | 2 470 | 53,17 |
| AOX | 2,00 | 4,00 | 0,052 | 0,80 | 1,47 | 0,021 |
| N-NH4 | limity nejsou stanoveny | | | 0,41 | 2,66 | 0,011 |

OV = odpadní voda; NL = nerozpuštěné látky; RL = rozpuštěné látky; RAS = rozpuštěné anorganické látky

Tab. 4.2 Kvalita odpadních vod vypouštěných do recipientu [11]

Trend znečištění odpadních vod vypouštěných do recipientu za posledních dvacet let z ČOV Biocelu Paskov a.s. je vidět na obr. 4.4 [10].




dissolved solids - rozpuštěné pevné látky; sulphate - kyselina sýrová; CHSK - chemická spotřeba kyslíku

Obr. 4.4 Znečištění odpadních vod za posledních 20 let [10]

Dle literatury [9] došlo v roce 2006 došlo k překročení množství vypouštěného znečištění v odpadních vodách, a to konkrétně v ukazateli CHSK o 44 tun za rok, což je o 1,2 % více, než bylo stanoveno. Při přetížení v nátoku na čistírnu odpadních vod byla v únoru překročena maxima v ukazatelích CHSK, $BSK_5$ a nerozpuštěné látky. Musela být přijata mimořádná opatření, snížení výkonu výroby a byl informován správce toku. Důvody lze spatřovat ve změnách technologie při plné výrobě, zejména v období výměny pracích lisů, a změně poměru nakupované štěpky a vláknoviny. Množství odebrané vody bylo 42,35 $m^3$/t buničiny, což představuje nárůst o 15,3 %. Nárůst je hlavně ovlivněn nižší výrobou proti předchozímu roku.

## 4.2 Čištění odpadních vod

Funkce čistírny průmyslových odpadních vod spočívá v odstranění nerozpuštěných látek a odbourání rozpuštěných organických látek obsažených v odpadních vodách tak, aby jakost vyčištěných odpadních vod vyhovovala požadovaným limitům pro vypouštění do recipientu. Každá linka má jiné požadavky, kterými je ovlivněna technologie čištění a technologická skladba linky. Ovlivnit typ čistírny mohou i provozní a investiční náklady, spolehlivost a stabilita čistícího procesu a také nároky na obsluhu. Obecně platí, že technologická linka čistírny by měla být jednoduchá s co nejvíce spolehlivým strojním zařízením. Může se stát, že linka bude nerovnoměrně zatěžována, i tomu by měla vyhovovat technologická skladba čistírenské linky. Pro lepší orientaci a pochopení problematiky čistírenské linky je zapotřebí nejprve uvést základní pojmy a názvosloví (kapitola 4.2.1 dle [12]).

### 4.2.1 Základní pojmy a názvosloví

Hlavní části ČOV
Obecně se čistírenská linka dá rozdělit do několika částí s příslušnou funkcí:

- Mechanické předčištění je rozděleno do dvou fází. V první fázi hrubého předčištění dochází k odstranění hrubých nečistot (shrabků a písku) z přitékající odpadní vody, dále k ochraně strojního zařízení čistírny před mechanickým poškozením a v některých případech i jako ochrana před hydraulickým přetížením. Druhá fáze zajišťuje separaci jemnějších podílů nerozpuštěného znečištění odpadní vody usazením ve formě kalů.
- Biologický (aerobní) stupeň čištění zajišťuje odstranění převážně rozpuštěného organického znečištění, popřípadě i nutrientů biologickou cestou s následným oddělením biokalu od vyčištěné vody v dosazovací nádrži. Je rozdělen do dvou stupňů.

Kalové hospodářství
Kalové hospodářství zajišťuje aerobní nebo anaerobní stabilizaci kalů vyprodukovaných čistírnou včetně jejich zahuštění, případně i odvodnění. Alternativou je akumulace kalu v případě periodického odvozu uskladněného kalu k jeho stabilizaci, popř. odstranění či využití mimo areál čistírny odpadních vod. Kalová koncovka bývá často problémem při technickém řešení čistírny. Velmi důležitým problémem je však následné odstranění kalu nebo jeho využití.

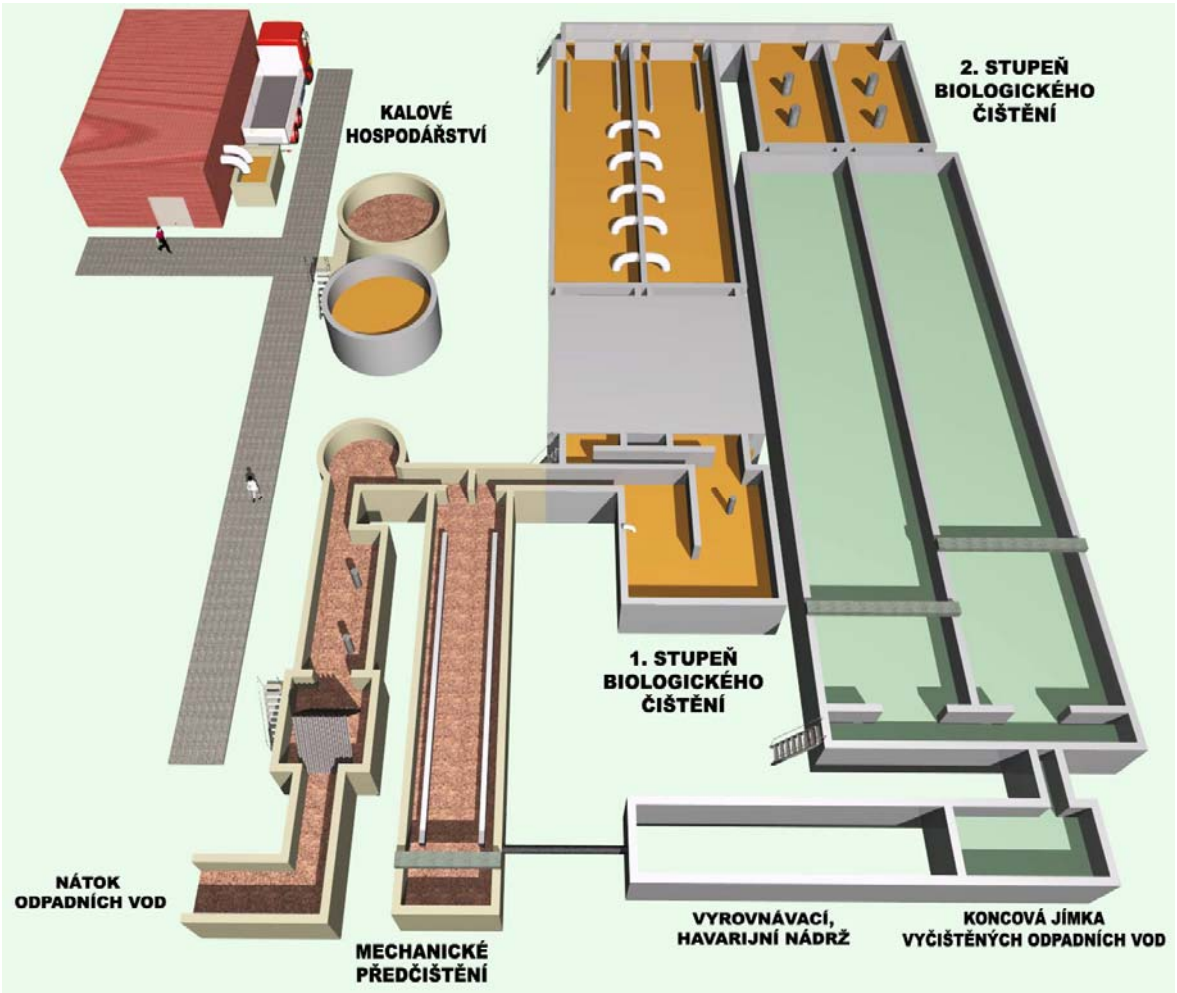
Druhy kalů v čistírně odpadních vod
Obecně je kalem nazýván zbytkový kal z čistíren odpadních vod, a to jak zpracovaný tak nezpracovaný. Kaly je možné z čistírenského hlediska rozdělit podle místa jejich vzniku a způsobu zpracování a z hlediska hydrauliky podle chování kalů jako tekutiny:

- Odpadní voda – směs průmyslových odpadních vod, případně dešťových vod.
- Primární (mechanický) kal – nestabilizovaný kal čerpaný z primární sedimentace v usazovací nádrži.
- Biologický kal – kal z biologického čištění, také nazýván biokalem.
- Přebytečný biologický kal – kal odtahovaný ze dna nádrže regenerace kalu.
- Zahuštěný kal – obvykle zahuštěný primární kal v gravitační zahušťovací nádrži.
- Homogenizovaný směsný kal – směs všech druhů kalů.

- Vyflokulovaný (vyvločkovaný) kal – kal vzniklý přidáním organického polyflokulantu, kdy dochází k oddělení vloček kalu od vody.
- Strojně zahuštěný kal – kal, který projde přes sítový zahušťovací stroj.
- Vylisovaný kal – kal po vylisování úhlovým lisem.
- Vápněný kal – kal po hygienizaci nehašeným vápnem.
- Kalová voda – obsahuje zbytky kalu a vrací se před 1. stupeň biologického čištění.
- Aktivovaný kal – kal vzniklý v aktivačním procesu biologického čištění, který se dále dělí na kal vratný a přebytečný.
- Aktivační směs – směs předčištěné odpadní vody a regenerovaného (vratného) kalu.
- Stabilizovaný kal – kal u něhož byl aerobně nebo anaerobně snížen obsah organických látek do takové míry, kdy už nepodléhá intenzivnímu rozkladu.
- Odvodněný kal – zpravidla stabilizovaný kal, který byl strojně, výjimečně gravitačně odvodněn vesměs za použití různých druhů flokulantů.

### 4.2.2 Popis čistírenské linky

Čistírenská linka se skládá z jednotlivých aparátů a stupňů. Jak již bylo zmíněno, skladba linky se může pro různé druhy provozů lišit. Tato práce se zaměří na popis čistírenské linky navazující na výrobu celulózy v podniku Biocel Paskov a.s., která je zobrazena na obr. 4.5 a schematicky popsána v příloze 1. Popis jednotlivých částí čistírenské linky a kalového hospodářství je vypracován dle [13].




Obr. 4.5 Schéma čistírenské linky navazující na výrobu celulózy v podniku Biocel Paskov a.s.

Mechanické předčištění

Odpadní vody vznikající v areálu závodu jsou v místech vzniku čerpány a přivedeny do jednoho potrubí a vedeny do společného nátoku. V případě alkalických odpadních vod se do nátoku dávkuje $H_2SO_4$. Ve vstupní uklidňovací nádrži na vstupu do čistírny se voda zbaví rázů a pomocí vestavěných homogenizačních desek dochází k promísení a částečnému vyrovnání koncentrací, pH a teplot jednotlivých proudů ještě před nátokem na česle. Následuje samotné mechanické předčištění. Voda protéká přiváděcím žlabem do na strojní česle s pohyblivým řetězovým sítem. V česlovně se odstraňují hrubé nečistoty jako štěpka, neprovary, suky, apod., které jsou odvezeny pásovým dopravníkem do kontejneru a následně na skládku. V případě zanesení či poruchy česlí teče voda obtokem přes ručně stírané česle. Jelikož je odpadní voda kyselá, je pro snížení výkyvů v pH odpadních vod jdoucích do biologie a zabránění nadměrnému srážení anorganických látek prováděna neutralizace. Neutralizuje se vápenným mlékem, které je dávkováno dvěma regulačními hadicovými ventily ve dvou hydraulicky samostatných částech, jedná se tedy o dvoustupňovou neutralizaci. Neutralizační nádrž je intenzivně promíchávána dvěma míchadly. Zneutralizované vody se dále mohou zbavovat mechanických nečistot v kruhovém lapači písku, který je ale v současné době pro malý obsah písku v odpadních vodách odstaven. Případný odpad se odčerpával ponorným čerpadlem. Protože odpadní voda obsahuje vyšší množství suspendovaných látek, je ještě vedena do podélné primární sedimentační nádrže kvůli ochraně biologického stupně. Zde se nerozpuštěné látky sedimentují a vzniklý primární (mechanický) kal se shrnuje pomalu postupujícím štítovým shrabovákem do kónických jímek, ze kterých se čerpá do nádrže s gravitačním zahušťováním kalu (tzv. zahušťováku) či výjimečně do regenerace. Plovoucí kal se shrnuje do jímky a ponorným čerpadlem se čerpá taktéž do zahušťováku. Na konci primárního usazováku je pro případ vzniku havarijních stavů instalován přepadový žlab z nerezové oceli, který je pomocí potrubí a dále žlabu zaústěn do havarijní jímky. Odtud může být voda čerpána do vyrovnávací nádrže nebo do havarijní nádrže situované za čistírnou. Po odstranění havárie je možno odpadní vody postupně přečerpat zpět na ČOV. Zneutralizované odpadní vody zbavené mechanických nečistot pokračují rozdělovacím žlabem na biologické čištění 1. stupně.

Biologický stupeň

Na biologický stupeň čistírny odpadních vod (BČOV) je kromě zneutralizované odpadní vody zaveden také aktivovaný kal z regenerace, přepad ze zahušťováku a případně surová voda kvůli ochlazení. Na BČOV je kromě organicky znečištěných odpadních vod zavedeno do aktivace také potrubí anorganicky znečištěné odpadní vody ze složiště popelovin, a to variantně do žlabu před nebo za kyslíkovou aktivaci, nebo před 2. stupeň BČOV (viz příloha 1). Před 1. stupeň BČOV se dávkovacím potrubím živin přidává $H_3PO_4$, do regenerace nebo před 1. stupeň se dávkuje čpavková voda ($NH_3.H_2O$).

Voda natéká na 1. stupeň biologického čištění přítokovým rozdělovacím žlabem, který ústí do anoxického selektoru. Anoxický selektor slouží k potlačení vláknitého bytnění aktivovaného kalu a je opatřen ponorným míchadlem zabraňujícím sedimentaci. Aktivační směs odtéká do kyslíkového oxického selektoru. Jeho úkolem je vytvořit definovanou směs aktivovaného kalu a rozpuštěného a nerozpuštěného kyslíku a tu homogenně rozptýlit v objemu selektoru. Kyslík je přiváděn pomocí kyslíkového injektoru v množství 3 - 6 kg/min. Za selektory je aktivovaný kal rozdělen do dvou samostatných aktivačních linií, které je možno za provozu oddělit a znovu propojit. První částí biologického aktivačního čistícího procesu je kyslíková aktivace, která využívá k aeraci čistý kyslík. Ten je do aktivace vháněn pod tlakem v množství 2 - 13,5 kg/min. Kyslíková aktivace probíhá v kalovém a plynovém prostoru, a to v uzavřených aktivačních nádržích vybavených povrchovými aerátory. Oba prostory jsou rozděleny příčkou. Tlakem hnaný kyslík a kyslík nespotřebovaný v aktivovaném kalu

vystupuje spolu s plyny tvořenými aktivovaným kalem nad hladinu do uzavřeného kyslíkového plynového prostoru aktivace, kde jsou umístěny v každé aktivační nádrži dva aerátory. Ty vhánějí nespotřebovaný kyslík zpět do aktivovaného kalu, čímž se dosahuje opakovaného provzdušnění aktivovaného kalu potřebného pro čištění odpadních vod. V tomto procesu je zapotřebí dodržovat pH aktivovaného kalu 6,5 - 7,3 a nepřekročit teplotu 38 °C. Aby nedošlo ke vzniku výbušné směsi, je nutné sledovat koncentraci methanu, resp. uhlovodíků v rozděleným příčkou odplynu kyslíkové aktivace. Druhou částí 1. stupně BČOV je vzduchová aktivace. Aktivační směs ze dvou linek kyslíkové aktivace natéká tedy do dvou linek vzduchové aktivace 1. stupně. Probíhá v otevřených aktivačních nádrží 1. stupně, které jsou prostřednictvím tlakového vzduchu provzdušňovány pěti ponornými aerátory. Aerátory stojící na dně aktivace jsou tvořeny v zásadě rotorem, statorem a pohonnou jednotkou. Tlakový vzduch vyráběný v dmychárně je rozmícháván rotorem v aktivovaném kalu do velikosti mikrobublin a následně vháněn do kanálů statoru, které rozvádějí aktivační směs po aktivaci a tímto prouděním způsobují současně provzdušnění i míchání aktivovaného kalu. Koncentrace kalu má být stejně jako ve všech ostatních aktivačních nádržích cca 4 g/l. Aktivační směs odtéká gravitačně přepadovými betonovými žlaby na konci každé linky přes shybku a zároveň spojovací žlab do povrchové aktivace 2. stupně. Na vyústění z každé linky je dávkován pomocí čerpadel naředěný odpěňovač, který má zamezit případné tvorbě pěny v aktivačním procesu a především ve vyčištěné vodě a zlepšit tak sedimentaci kalu v dosazovácích.



Obr. 4.6 2. stupeň biologického čištění [8]

Rovněž 2. stupeň biologického čištění je řešen ve dvou samostatných vzájemně zastupitelných liniích, které je možno za provozu oddělit, případně odstavit. Sestává z otevřených povrchově aerovaných aktivačních nádrží (obr. 4.6 [8]) a pak podélných dosazovacích nádrží s čerpáním vratného a plovoucího kalu. Aktivační směs je přiváděna do dvou linek vzduchové aktivace 2. stupně, které jsou provzdušňovány pomocí povrchových aerátorů a následně vedena na dosazováky. Zde se po odvzdušnění a usměrnění toku usazuje biokal, který je kontinuálně odsáván savicemi pojezdových mostů a čerpán do žlabů vratného kalu. Pro rovnoměrný odtah kalu je nutno savice udržovat v nezaplyněném stavu. Vratný kal ze žlabů je přečerpáván dvěma ponornými kalovými čerpadly do regenerace. Případný plovoucí kal je shrabován štítem pojezdového mostu do žlabu a odtud do jímky plovoucího kalu, odkud se čerpá do aktivace, při větším množství plovoucího kalu je čerpán do žlabu

vratného kalu. Vratný kal čerpaný z dosazováků je v konické nádrži regenerace provzdušňován tlakovým vzduchem třemi ponornými aerátory. Do regenerační nádrže je taktéž zavedena odbočka z výtlaku čpavkové vody. Regenerovaný kal je gravitačně odváděn nerezovým potrubím do přítokového žlabu před selektor. Přebytečný kal je ze systému odtahován prostřednictvím trojice čerpadel ze shrabované jímky potrubím u dna nádrže a veden do nádrže kalu před kalolisy. V jímce a ve vnitřní části nádrže je umístěno hrablo. Biologicky vyčištěná voda odtéká shybkou samospádem do trojkomorové koncové jímky ČOV a odtud jde gravitačně do odpadovodu. Maximální hodinový průtok do odpadovou je 410 l/s.

Kalové hospodářství

Kalové hospodářství zahrnuje:

- Zahušťovací nádrž s čerpáním zahuštěných kalů a potrubím odsazené vody.
- Regenerační nádrž vratného kalu s čerpáním přebytečného kalu.
- Sítopásové lisy s příslušenstvím.

Z ČOV vystupují dva druhy kalů – primární (mechanický) kal a přebytečný biologický kal. Mechanické kaly jsou čerpány z kónusů primárního usazováku jedním ze dvojice čerpadel do kruhové zahušťovací nádrže. Ta je vybavena shrabovákem kalu se svislými pročesávacími tyčemi a stíracími lištami. Kaly se zde gravitací zahušťují a vzniká tedy tzv. zahuštěný kal. Přebytečná kalová voda se vrací přepadem před 1. stupeň BČOV. Zahuštěný mechanický kal je pak čerpán jedním nebo dvěma vřetenovými čerpadly potrubními trasami do míchané homogenizační nádrže kalů před kalolisy. Biologické kaly se obvykle v gravitačním zahušťováku nezahušťují z důvodu možnosti jejich zahnití a vzniku zápachu. Přebytečné biologické kaly jsou tedy dle potřeby odtahovány čerpadly přebytečných kalů z nádrže regenerace kalů nebo přímo z potrubí vratných kalů z obtoku regenerace a čerpány třemi odstředivými kalovými čerpadly přímo do nádrže před kalolisy. V homogenizační nádrži před kalolisy se všechny kaly navzájem smíchají ponorným míchadlem. Odtud je homogenizovaný kal čerpán na dvě linie sítopásových kalolisů zvané kaskády. Každá ze dvou kaskád je tvořena sítovým zahušťovacím strojem, dvojsítovým odvodňovacím úhlovým lisem, rozpouštěcí stanicí polyelektrolytu a vysokotlakým pístovým čerpadlem, pro obě kaskády je společná jímka filtrátu a jímka odpadní vody. Kal natékající na kaskádu je vyvločkován pomocí organického polyflokulantu, přebytečná voda je scezena síty pomocí gravitace a odvodňovacích lišt, šikan a válců. Vylisovaný kal o sušině 18 – 24 % hm. je stírán ze sít úhlového lisu do násypky šnekového podavače, který zajišťuje rovnoměrný přístup odvodněného kalu do vysokotlakého hydraulicky ovládaného pístového čerpadla. Pro hygienizaci kalu a omezení zápachu je do násypky přidáváno nehašené vápno (CaO) v množství cca 1 - 5 %. Stabilizací kalu nehašeným vápnem je při daném pH cca 11,5 - 12 dosaženo spolehlivého umrtvení mikroorganismů způsobujících biochemický proces zahnívání kalu a dále chemického vázání síry ve formě síranu případně sulfidu vápenatého. Vápněný kal je z násypky čerpán čerpadly na kontejnery k odvozu specializovanou firmou k dalšímu využití (výroba kompostů, bioplynová stanice). V tomto případě je vykazován jako odpad, případně výjimečně jako výrobek „Bio pojivo rekultivační směsi“ [14]. Nadále zůstává možnost čerpání kalu do zásobníku před etážovou plynovou pecí, odkud je dopravován ke spalování, tento kal však nesmí být vápněn. Odpadní kalová voda z kalolisů je částečně vracena do homogenizační nádrže kalů, částečně čerpána na ČOV.



Obr. 4.7 Odvoz vápněného kalu

V procesu ČOV navíc dochází také k nitrifikaci amoniakálního dusíku, tj. jeho převodu biochemickou oxidací na dusičnanový dusík, a dále také k denitrifikaci neboli odstraňování dusičnanového dusíku z odpadní vody jeho biochemickou redukcí na molekulární dusík $N_2$ a jeho odstranění do atmosféry. Dusík se vrací na nátok do aktivace také s recyklem vratného kalu.

Přidružené provozy

K manipulaci s odpadními vodami z havarijní a vyrovnávací nádrže a vyčerpávání vyrovnávací nádrže slouží čerpací stanice. Havarijní odpadní vody je možné po odeznění havárie postupně čerpat zpět do procesu mechanického a biologického čištění, a tím vyloučit špičkové zatížení, které by jinak mohlo ohrozit chod čistírny.

K provozu ČOV patří i skladování a příprava chemikálií potřebných v tomto procesu. U skladu chemikálií je situován venkovní sklad kapalného kyslíku, ke kterému patří dvě tlakové nádrže na kapalný kyslík a zplyňovače. Ke skladu přináleží stáčecí zařízení na kapalný kyslík. Plynný kyslík je do závodu přiváděn z ostravské hutě středotlakým kyslíkovodem vedeným v zemi a po trubních mostech. Po závodě je kyslík rozváděn vnitrozávodními rozvody. Kabelové i potrubní rozvody na objektu čistírny odpadních vod jsou vedeny na trubních mostech, v kolektorech a mimoúrovňových podzemních kanálech.

## 4.3 Vznikající kaly, nakládání s kaly

V roce 2006 bylo odvezeno celkem 7 451 t (v % hm.) vápněných kalů. V současné době Biocel Paskov, a.s. produkuje 30 060 t (3,75 t/hod) kalu ročně o sušině cca 20 % [9].

### 4.3.1 Vlastnosti vnikajících kalů

Složení a fyzikální vlastnosti kalů jsou uvedeny v tab. 4.3 [14].

| **Složka** | |
|---|---|
| Sušina | 15 až 30 % |
| Popel z absolutní sušiny | 5 až 30 % |
| Biologický kal v sušině* | 50 až 95 % |
| Mechanický primární kal v sušině* | 5 až 50 % |
| pH | 10 až 13 |
| Objemová hmotnost | 900 až 1 200 $kg.m^{-3}$ |
| Cizorodé částice | max. 1,0 % |

* procentuální objemy jsou určeny z bilance Biocel Paskov a.s. vycházející ze způsobu přivádění biologického a primárního kalu na kalové hospodářství ČOV.

Tab. 4.3 Složení bio pojiva [14]

Mechanický primární kal – obsahuje především vlákna celulózy, dále MgO a mastek z procesu výroby celulózy, $Al(OH)_3$ z čiřiče, nerozpuštěné podíly vápna z ČOV a na ČOV vysrážený uhličitan, síran a siřičitan vápenatý.

Biologický kal – je tvořen směsí živých i odumřelých mikroorganismů z biologické aktivace ČOV, tj. bakteriemi, prvoky, houbami a sinicemi.

Obecně je kal z výroby sulfitové buničiny taktéž nazýván biomasou. Jedná se o lepivou hmotu pastovitého charaktereru hnědé barvy, ve které jsou patrné zbytky celulózového vlákna, viz obr. 4.8.



Obr. 4.8 Odvodněný vápněný kal

Na ústavu byla v minulosti provedena analýza kalu (viz příloha 2), při které bylo zjištěno spalné teplo hořlaviny při 25 °C 21 598 kJ/kg. Podíl hořlaviny v bezvodém vzorku kalu byl 89,99 % hm. Spalné teplo resp. výhřevnost sušiny kalu závisí na jeho chemickém složení a tedy na skladbě kalové koncovky ČOV. Provedením korekce na podíl anorganické části kalu, neboli popelovin, lze dle rov. 4.1 vypočítat spalné teplo sušiny 19 436 kJ/kg.

$$HHV_{suš} = HHV_h \cdot w_{hoř}, \qquad \text{Rov. 4.1}$$

kde: $HHV_{suš}$ – spalné teplo sušiny [kJ/kg]
$HHV_h$ – spalné teplo hořlaviny [kJ/kg]
$w_{hoř}$ – hmotnostní zlomek hořlaviny [-]

Spalné kalu potřebné k výpočtu výhřevnosti kalu lze vypočítat z rov. 4.2.

$$HHV_{kal} = HHV_{suš} \cdot (1 - w_{voda}), \qquad \text{Rov. 4.2}$$

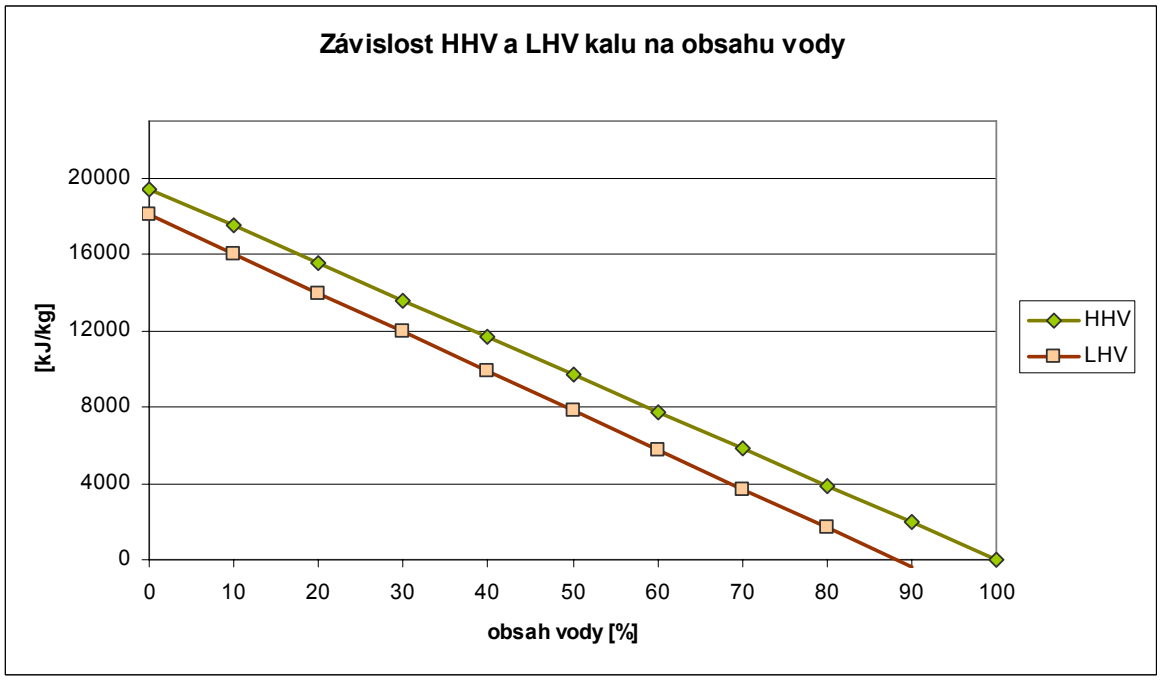
kde: $HHV_{kal}$ – spalné teplo kalu [kJ/kg]
$w_{voda}$ – hmotnostní zlomek vody [-]

Výhřevnost kalu, kterou je možné vypočítat dle rov. 4.3 [15], je pak silně závislá na stupni odvodnění a zásadním způsobem ovlivňuje bilance energetického využití kalu.

$$LHV_{kal} = HHV_{kal} - \frac{\Delta H^{20}_{výp}}{100} \cdot (W + 8{,}94 \cdot H), \qquad \text{Rov. 4.3}$$

kde: $LHV_{kal}$ – výhřevnost kalu [kJ/kg]
H – obsah vodíku v původním palivu [% hm.]
W – obsah vody v palivu [% hm.]
$\Delta H^{20}_{výp}$ – výparné teplo vody při 20 °C rovné 2453,46 [kJ/kg]

Koeficient k přepočtu vodíku na vodu, který se stanovuje elementární analýzou, je 8,94. Výhřevnost hořlaviny při 25 °C je pak 20 103 kJ/kg. Výhřevnost bezvodého vzorku kalu neboli výhřevnost sušiny kalu je 18 091 kJ/kg. Závislost spalného tepla ($HHV_{kal}$) a výhřevnosti ($LHV_{kal}$) na obsahu vody v kalu je graficky na obr. 4.9.




Obr. 4.9 Závislost HHV a LHV na obsahu vody v kalu

### 4.3.2 Možnosti nakládání s kaly

Jelikož je produkce kalů z ČOV nezbytnou součástí výrobní činnosti podniku, je zapotřebí efektivním způsobem zajistit jejich likvidaci. Kaly byly původně v průběhu let ukládány. Vznikající laguny se ale postupně staly velkou zátěží pro životní prostředí. Proto bylo přistoupeno k jejich termické likvidaci a část kalů (cca 30 %) byla spalována v průmyslové

etážové plynové peci v areálu Biocel Paskov, a.s. Po jisté době byl však její provoz odstaven. V současné době jsou kaly za nemalý poplatek likvidačním firmám odváženy z podniku pryč, kde se využívají k energetickému zhodnocení v bioplynových stanicích, či ke kompostování. Následující způsoby nakládání s kaly jsou tedy zatím pouze teoretické a jsou zde posuzovány s možností jejich použití v budoucnosti. K vypracování této kapitoly byly použity informace převzaté z provozního pokusu spalování kalu na kůrovém kotli a analýzy Biocelu Paskov a.s. o dalším využití kalu [14].

Přímé hnojení půd

Využití kalů z ČOV pro použití v zemědělství se posuzuje především z hlediska ochrany životního prostředí. Aplikace kalů na zemědělských půdách je podmíněna obsahem stopových toxických prvků. Vyžaduje kontrolu zahrnující sledování limitních hodnot těchto prvků v půdě, kalech a řízení množství, která mohou být použita ročně do zemědělské půdy. Trvalé zajištění odbytu kalů v plném objemu je problematické a tato cesta využití kalů má tedy spíše alternativní význam.

Kompostování kalů

Kompostování je metoda likvidace a recyklace odpadních materiálů, jejíž podstatou je odbourávání biodegradabilních látek rostlinného nebo živočišného původu. Během tohoto aerobního procesu dochází k mikrobiologicko-biochemické přeměně organické hmoty obsažené v odpadech na zejména humusové látky. Aby bylo možné aplikovat kompostované kaly pro zemědělské účely, je nutné dodržovat stanovené podmínky (např. nesmí dojít ke zhoršení kvality půdy). To vyžaduje soustavné analyzování kalů, hotových kompostů, půd a bilanční rozbory jednotlivých jakostních položek. Tato činnost je však finančně velmi náročná.

Skládkování kalů

U nás neexistují zvláštní předpisy pro skládkování kalů tak, jak je popsané v kapitole 3.1.3. Řešení likvidace kalů touto cestou je proto nutno najít v rámci legislativních opatření pro nakládání s odpady. Důležitou roli zde sehrává kvalita kalů a tomu odpovídající technické zabezpečení skládky. Odvodněné kaly z ČOV se dle obsahu škodlivých látek a kovů mohou přesunout do kategorie nebezpečných odpadů s nutným ukládáním na skládku s vyšším technickým zabezpečením. Druhou nevýhodnou vlastností odvodněných kalů je jejich pastovitá konzistence. Skládkování kalů může být uskutečněno jen tehdy, pokud jej nelze využít nebo zneškodnit jiným vhodnějším způsobem. Jinak je skládkování těchto odpadů s vysokým obsahem organických látek plýtvání prostorem na skládce a penězi dodavatele kalu.

Spalování kalů v cementárnách

Tato možnost je založená na termické likvidaci a energetickém zhodnocení sušených čistírenských kalů v cementářské peci. Cementárna vyžaduje, aby sušený práškový nebo granulovaný kal měl obsah sušiny nad 90 % hm., přičemž množství sušeného kalu tvoří nejvýše 4 % cementářské suroviny. V rotační peci technologické linky výroby cementu se při vysokých teplotách 1700 – 2000 °C a dostatečné době zdržení bezpečně likvidují látky typu PCB, PVCDD, PCDF. Všechny složky suroviny se roztaví a překrystalizují. Atomy těžkých kovů jsou zabudovány do struktury produktu (slinku), z které se jen velmi obtížně vyluhováním uvolňují. Nespalitelný zbytek a prakticky všechny škodliviny jsou zachyceny v procesu výroby.

Další možnosti likvidace kalů:

- Spalování sušených kalů ve spalovnách tuhých komunálních odpadů nebo nebezpečných odpadů.
- Spalování sušených kalů v teplárnách nebo elektrárnách.
- Likvidace kalu doutnavým spalováním.

Tyto uvedené způsoby likvidace kalu jsou vhodné pouze jako alternativní řešení pro případy dlouhodobé odstávky hlavní technologie likvidace kalu. Z obr. 4.9 a z vypočtených hodnot je patrná vysoká výhřevnosti sušiny kalu. Reálnější variantou likvidace kalu bude tedy kal spalovat. Hlavní technologie jsou popsány níže, přičemž jako nejvýhodnější se z těchto možností jeví varianta stávající spalovny.

Spalování kalů na kůrovém kotli

a/ Spalování sušených kalů:

Před samotným spálením je zapotřebí kal vysušit. Vzhledem k vlastnostem kalu, který má pastovitý a lepivý charakter, se ze sušících postupů jeví jako nejvhodnější sušení ve fluidní vrstvě. Ze vstupního vlhkého kalu o 20 - 25 % hm. se tímto procesem získává kal vysušený na min. 80 % absolutní suš. ve formě suchých granulí. S takto zpracovaným kalem sníženým o 70 % hmotnosti je snadná manipulace, skladování i transport. Vysušený kal se přidá do kůry před vstupem do kůrového kotle. Odpadní vzdušina ze sušárny o teplotě cca 80 °C je využita a zneškodněna v kůrovém kotli. Po sušení je vysušený granulovaný kal kontinuálně dopravován šnekovými dopravníky na transportní pás s dopravou kůrodřevní směsi a poté jsou oba druhy paliva dodávány do zásobníku kůrového kotle. Odtud je směs dávkována do ohniště kotle. V případě odstávky kotle je možné použít jako zásobníku silo popílku. Společným spalováním kalu a kůrodřevní směsi je v kůrovém kotli energeticky využit a termicky likvidován veškerý kal a vzdušina z linky sušení kalů. Navíc spalování kůrodřevní směsi s vysušeným kalem o výhřevnosti hnědého uhlí zvyšuje výkon kotle. Pevné nespalitelné zbytky jsou společně hydraulickou cestou odplavovány na odkaliště. Spaliny jsou odváděny kouřovodem do centrálního komína. Předpokladem je, že emise budou splňovat zákonné limity.

b/ Přímé spalování mokrých kalů (20 % hm. sušiny):

Dle výsledků laboratorní zkoušky je stanoven optimální hmotnostní poměr kalu a pilin 1:2 (objemový poměr cca 1:8), který je vhodný pro manipulaci a přímé spalování v kůrovém kotli. Poměr složek je stanoven tak, aby výsledná směs neměla pastovitý charakter, nelepila se a byla s ní lehká manipulace. K tomu je zapotřebí směs míchat do té doby, dokud není dosažena požadovaná homogenita směsi. Směs je připravována pomocí strojního homogenizátoru. Připravená směs je následně dávkována do šnekového dopravníku, odtud je pásovými dopravníky dopravována do sila kůrového kotle a odtud dávkována na rošt kůrového kotle. Směs je pachově neutrální. Tato varianta vlastního využití biokalů z ČOV jako obnovitelného paliva se jeví jako nejméně problematická z pohledu dalšího provozu kůrového kotle a spalování kalů. Tento způsob však vyžaduje rozsáhlou rekonstrukci kotle na fluidní kotel, který by spaloval společně kaly i kůrodřevní hmotu a pořízení homogenizátoru k tvorbě směsi. Vzhledem k vysokým investičním nákladům bude tato varianta zatím považována za alternativní.

Spalování kalů ve stávající spalovně kalů

Tato varianta vyžadovala rekonstrukci spalovny z důvodu neplnění emisních limitů. V návrhu byli dvě základní varianty lišící se mírou úprav prvního stupně spalování tj. etážové pece. Každá z variant měla ještě tři podvarianty, lišící se od sebe způsobem čištění spalin, a to

kombinované čištění spalin, mokré čištění spalin a nebo suché čištění spalin. Varianta č.1 spočívala v rekonstrukci stávající etážové pece, ale zároveň v zachování současného stavu, kdy je kal pouze odvodněný a není tedy nutná sušárna kalů. Varianta č. 2 navrhovala přestavbu stávající etážové pece na fluidní pec s vířivou vrstvou a doplnění žárocyklonu. Při tomto způsobu spalování kalu je nutná sušárna k předsušení kalu minimálně na hranici hořlavosti. Varianta č.1 se zdařila, ale po roce byl tento provoz v etážové plynové peci odstaven z důvodu poruchy etážové pece.

Výroba bioplynu

Dalším možným způsobem je zpracování kalů anaerobním procesem za současného vzniku bioplynu. Výroba bioplynu v bioplynových stanicích je energeticky velmi výhodná, jelikož zajistí částečný návrat vynaložené energie (např. na zpracování kalu). V dnešní době stále vzrůstajících cen energií je tato varianta navíc optimální i ekonomicky. Jelikož tato možnost v souvislosti s kalem z výroby celulózy ještě není dostatečně prozkoumána a popsána, byl proveden experiment, jehož popis, výsledky a zhodnocení jsou uvedeny v kapitolách 5 a 6.

# 5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část práce se zabývá popisem výroby bioplynu a jeho vlastnostmi. Hlavní náplní této kapitoly je popis pokusů, které byly provedeny za účelem stanovení produkce bioplynu z kalu vznikajícího na ČOV v podniku Biocel Paskov a.s. Získané výsledky je pak možné použít k určení skutečné výtěžnosti bioplynu a z toho plynoucí doby návratnosti vložených investic do zavedení této technologie. Před popisem experimentů je uvedena krátká teorie potřebná k pochopení problematiky výroby bioplynu.

## 5.1 Výroba bioplynu

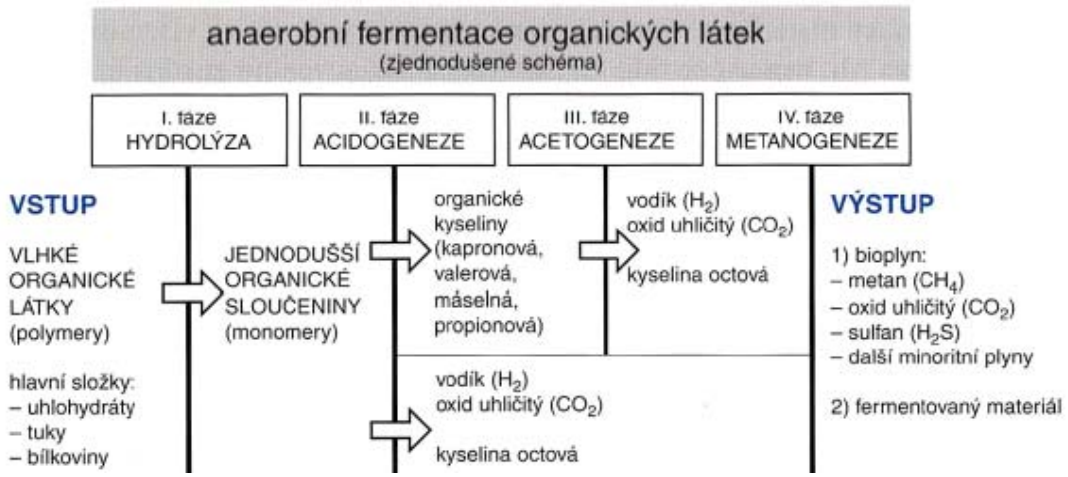
Proces výroby bioplynu lze pojmenovat hned několika názvy: methanová fermentace, methanové kvašení, anaerobní fermentace, anaerobní digesce, bioganisifikace, biomethanizace, biochemická konverze organické látky atd.

Biologický rozklad organických látek bez přístupu vzduchu je náročný několikastupňový proces, na jehož konci vlivem působení methanogenních, acetogenních a hydrogenotrofních mikroorganismů vniká bioplyn. V tomto systému mnoha na sebe navazujících fyzikálních, fyzikálně-chemických a biologických procesů, zobrazených na obr. 5.1 [16], je produkt jednoho procesu substrátem procesu druhého a proto výpadek jedné skupiny mikroorganismů může způsobit poruchy v celém systému. Vznik bioplynu navíc ovlivňuje i celá řada dalších procesů a materiálových parametrů, například složení materiálu, podíl vlhkosti, teplota prostředí, pH, anaerobní prostředí, absence inhibičních (proces narušujících) látek atd.

Anaerobní mikroorganismy produkující methan (methanogeny) jsou považovány za jedny z nejstarších živých mikroorganismů na planetě Zemi. U běžných organických substrátů se bioplyn získává rozkladem polysacharidů, lipidů a proteinů, přičemž hlavním zdrojem jsou polysacharidy typu celulóz a hemicelulóz. Nejlepší výtěžnosti je však možné dosáhnout rozkladem lipidů (tuků), bohužel jejich podíl ve fermentovaném materiálu nebývá vysoký.

Proces vzniku bioplynu probíhá za přísných podmínek buď samovolně v přírodě nebo je vyvoláván záměrně v biotechnických zařízeních tzv. bioreaktorech. Výsledkem je ale vždy směs plynů a zfermentovaný zbytek organické látky. Pro tuto směs plynů se ustálily různé názvy podle jejich původu nebo místa vzniku. Jsou to důlní plyn, kalový plyn, skládkový plyn a bioplyn.

Proces methanizace má velkou přednost v tom, že biotechnologicky za pomoci mikroorganismů transformuje biologicky rozložitelné organické látky na čistou energii bioplynu a může zpracovávat organické materiály i s vysokým obsahem vody, kdy spalování je neekonomické. Bioplyn navíc patří mezi obnovitelné zdroje energie se širokými možnostmi využití.




Obr. 5.1 Schéma anaerobní fermentace [16]

Anaerobní fermentace vlhkých organických materiálů je proces rozdělený do čtyř základních fází:

Hydrolýza – začíná v době, kdy prostředí obsahuje vzdušný kyslík. Předpokladem pro její nastartování je mimo jiné dostatečná vlhkost – nad 50 % hmotnostního podílu. Přítomné mikroorganismy ještě striktně nevyžadují anaerobní prostředí. Enzymatický rozklad mění polymery, jako jsou polysacharidy, proteiny, lipidy atd., na jednodušší organické látky (mononery).

Acidogeneze – zpracovaný materiál může obsahovat ještě zbytky vzdušného kyslíku, v této fázi však dojde definitivně k vytvoření anaerobního prostředí. Vznik oxidu uhličitého ($CO_2$), vodíku ($H_2$) a kyseliny octové ($CH_3COOH$) umožňuje methanogenním bakteriím tvorbu methanu. Kromě toho vznikají jednodušší organické látky (vyšší organické kyseliny, alkoholy).

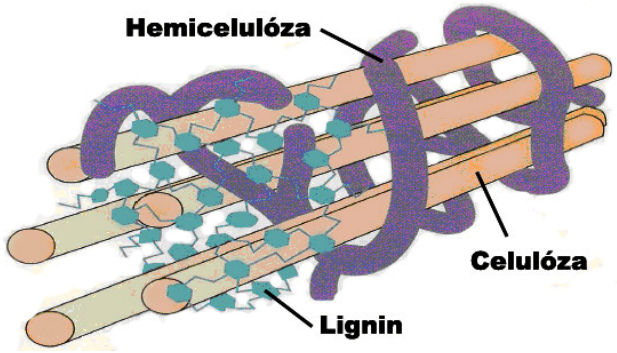
Acetogeneze – je někdy označována jako „mezifáze“. Acidogenní specializované kmeny bakterií transformují vyšší organické kyseliny na kyselinu octovou ($CH_3COOH$), vodík ($H_2$) a oxid uhličitý ($CO_2$).

Methanogeneze – methanogenní acetotrofní bakterie rozkládají především kyselinu octovou ($CH_3COOH$) na methan $CH_4$ a oxid uhličitý $CO_2$, hydrogenotrofní bakterie produkují methan $CH_4$ z vodíku $H_2$ a oxidu uhličitého $CO_2$. Tato fáze probíhá přibližně pětkrát pomaleji než předchozí tři fáze.

Průměrná doba zdržení biomasy v reaktoru činí 20 až 30 dnů. Výslednými produkty jsou fermentační zbytek (fermentát) a energeticky využitelný bioplyn. Produkce bioplynu závisí na obsahu organického podílu sušiny materiálu. Čím více bioplynu vznikne, tím více bude organické sušiny odstraněno. Část bioplynu, která je označována jako technologická spotřeba tepla, je spotřebována na ohřev materiálu a krytí případných tepelných ztrát. Nejčastěji používaná provozní teplota v reaktorech patří do mezofilního pásma – 35 až 40 °C. Stejně tomu je i v laboratorním pokusu provedeném k této diplomové práci.

### 5.1.1 Materiál vhodný pro anaerobní fermentaci

Všeobecně se za materiál vhodný pro využití k energetickým účelům označuje biomasa. Vlastní biomasa rostlin včetně dřevin je tvořena zesílenými stěnami buněk. Buněčná struktura je kompozitní povahy, kde dlouhé řetězce celulózy vytvářejí jakousi „buněčnou armaturu“ vytvořenou z vláken, tzv. celulózových fibril. Celulózová vlákna jsou obtáčena rozvětvenými řetězci hemicelulóz a struktura je jako celek zpevněna zesíťovanou výplní ligninu, jak je zobrazeno na obr. 5.2 [2].




Obr. 5.2 Schématické znázornění struktury buněčné stěny [2]

Základními parametry, které určují vhodnost materiálu pro anaerobní fermentaci jsou:

- Malý obsah popelovin.
- Organický materiál s vysokým podílem biologicky rozložitelných látek.
- Optimální obsah sušiny pro zpracování pevných odpadů je 22 až 25 %, tekutých 8 až 14 %.
- Optimální hodnota pH na vstupu do procesu 7 až 7,8. V průběhu procesu se tento ukazatel mění a na začátku může poklesnout na 4 až 6.
- Poměr uhlíkatých a dusíkatých látek kolem 30:1.

Vhodnost materiálu pro anaerobní fermentaci může být narušena jeho předchozím zpracováním nebo manipulací a nežádoucími příměsi.

## 5.2 Vlastnosti bioplynu

Bioplynem lze obecně nazvat všechny druhy plynných směsí, které vznikly činností mikroorganismů. Tím je vyjádřeno, že všechny druhy bioplynů anaerobního původu vznikají principiálně stejným způsobem, ať probíhá methanogenní proces pod povrchem země, v zažívacím traktu živočichů (zvláště přežvýkavců), ve skládkách komunálních odpadů nebo v řízených anaerobních reaktorech.

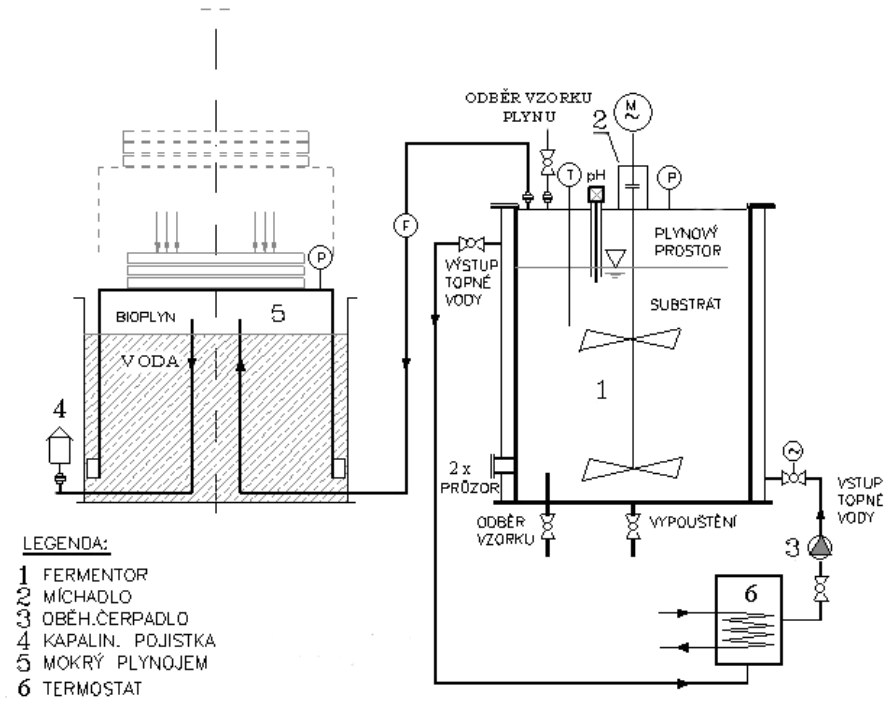
Jeho fyzikální a chemické vlastnosti závisejí na materiálových a procesních ukazatelích. V ideálním případě by bioplyn obsahoval pouze dva plyny, a to methan ($CH_4$) jehož obsah se obvykle pohybuje od 50 do 75 % a zbytek 25 až 50 % optimálně vyplňuje oxid uhličitý ($CO_2$) [2]. Je-li obsah oxidu uhličitého vysoký, znamená to že nebyly vytvořeny optimální podmínky pro anaerobní fermentaci. V praxi je však surový bioplyn tvořen příměsí dalších prvků, například stopy argonu, který je vzdušného původu, amoniaku a oxidu dusného. Velmi významným minoritním plynem v bioplynu je v některých případech sulfan ($H_2S$),

pocházející z biochemických procesů při rozkladu proteinů. Hlavní výhřevnou složkou bioplynu je methan, jehož obsah určuje hodnotu výhřevnosti. Ostatní plyny mají prakticky zanedbatelný energetický význam, vliv mají spíše na životnost vybraných technologických celků. Z hlediska emisních limitů je nutno věnovat pozornost především sirnatým sloučeninám.

## 5.3 Popis anaerobní fermentace v laboratoři

Cílem laboratorních pokusů bylo zjistit anaerobní rozložitelnost kalu z ČOV v podniku Biocel Paskov a.s. za současného vzniku bioplynu. Výsledkem je posouzení průběhu pokusů, popis vlastností zkoumaného substrátu a vznikajícího bioplynu a stanovení produkce bioplynu.

Pro zjišťování biologické rozložitelnosti a tím i výtěžnosti methanu byla použita laboratorní fermentační jednotka, která se skládá z fermentoru o užitném objemu 25 l, mokrého plynojemu, termostatu sloužícímu k ohřevu substrátu a sondy měřící pH a teplotu. Propojení jednotlivých zařízení je patrné z technologického schématu na obr. 5.3. Skutečné provedení je na fotografii pořízené v laboratoři (obr. 5.4).




Obr. 5.3 Technologické schéma laboratorního fermentačního zařízení [17]

Laboratorní fermentor je diskotinuálně pracující dvouplášťová nerezová izolovaná nádoba. Má rovné dno a odnímatelné víko. Ve dnu je umístěno vypouštěcí hrdlo a hrdlo pro odběr vzorku. Ve spodní polovině válcové části fermentoru jsou proti sobě osazena dvě průhledítka procházející meziplášťovým prostorem a lze jimi pozorovat proces ve fermentačním prostoru. Svislé zarážky přivařené na vnitřní válcový plášť fermentoru zabraňují roztočení substrátu při míchání. Na odnímatelném více je upevněno centrické dvouvrtulové míchadlo o průměru 100 mm, 2 x 4 listy/45° zajišťující homogenizaci fermentovaného substrátu. Speciální ucpávka na procházejícím hřídeli zamezuje úniku bioplynu vně fermentoru. Pro pohon míchadla je k dispozici asynchronní trojfázový přírubový elektromotor o výkonu 550 W a otáčkách 915 $min^{-1}$. Elektromotor je vybaven frekvenčním měničem, kterým mohou být

otáčky měněny v rozsahu 5 až 16 ot./sec. Plášť fermentoru je zaizolován, aby se zmenšily tepelné ztráty do okolí. Do meziplášťového prostoru je přiváděna topná voda, která ohřívá substrát ve fermentoru na pracovní teplotu. Pro ohřev topné vody slouží laboratorní termostat vybavený topnou spirálou, čerpadlem a regulačním teploměrem.



Obr. 5.4 Fermentory v laboratoři

Pro jímání bioplynu je použit systém „mokrého“ plynojemu. Plynojem se skládá z válcové plastové průhledné nádrže, která je naplněna vodou, a z nerezového zvonu. Tento zvon se pohybuje vertikálním směrem nahoru nebo dolů v závislosti na produkci bioplynu. Aby se zabránilo úplnému vysunutí a tím i vypadnutí zvonu z nádoby při velké produkci bioplynu, je plynojem opatřen zádržnou konstrukcí, která tomuto stavu zabrání. Nedílnou součástí plynového systému je kapalinová pojistka, která zabezpečuje fermentor proti destrukci od nedovoleného zvýšení přetlaku. Přetlak je měřen analogovým manometrem a produkce bioplynu je odečítána z objemového plynoměru. Analýza plynu je prováděna víceplynovým měřícím přístrojem Dräger, kterým je možno stanovit množství $CH_4$, $CO_2$, $O_2$ a $H_2S$ v bioplynu. Teplota a pH vsázky jsou snímány sondou a naměřená data jsou přenášena přes systém Magic XBC do počítače (obr. 5.5).




Obr. 5.5 Program Magic XBC

Jak je vidět v kapitolách 5.1 a 5.2, anaerobní rozklad čistých organických látek z hlediska převodu hmoty a energie ze substrátu do produktů je znám a v literatuře definován. V praxi má však substrát málokdy přesně definované složení. Většinou je nutné anaerobně zpracovávat komplexní materiál, navíc s proměnlivým počtem i poměrem složek. Proto před

zahájením každého pokusu byly vždy odebrány vzorky použitých kalů a provedeny jejich vstupní analýzy. Pro laboratorní zkoušky anaerobní fermentace se za základní technologické parametry stanovilo mezofilní vyhnívání při teplotě 40 °C a pH fermentované směsi 6,5 - 7,7. Během experimentu byly od pondělí do pátku zapisovány dosažené hodnoty teploty, pH, tlaku a plynoměru a měřeno složení vznikajícího bioplynu. Pokusy byly ukončeny po té, kdy již nedocházelo k nárůstu hodnot na plynoměru, neboli když se substrátová produkce plynu blížila nule, což značí konec procesu fermentace. Po skončení byly během vyprazdňování fermentorů odebrány vzorky vyhnilého kalu a opět provedeny jejich rozbory.

### 5.3.1 Pokus č.1

K prvnímu pokusu byl použit odvodněný kal z ČOV Biocel Paskov a.s. Z důvodu zjištění samostatného najetí procesu a vytvoření vlastní kultury mikroorganismů nebyl pro první zkoušku aplikován přídavek žádného jiného kalu.

Kal byl navážen na elektrických váhách a doplněn vodou na hmotnost 20 kg, na kterou je přibližně fermentor dimenzován. Odvodněný kal byl s vodou ručně promíchán ještě před nalitím do fermentoru, jelikož by mohl být velkým náporem pro lopatky míchadla fermentoru a mohlo by dojít k jejich poškození. Hmotnost kalu byla stanovena za předpokladu, že kal obsahuje 20 % sušiny a 86 % organiky v sušině. V jednom kilogramu kalu by za tohoto předpokladu bylo 0,172 kg organiky. Při požadovaném zatížení fementoru 5 % organiky, by na 20 kg směsi připadal 1 kg organiky tedy 5,8 kg kalu.

Fermentor byl naplněn fermentační směs o hmotnosti 20,06 kg a složení:

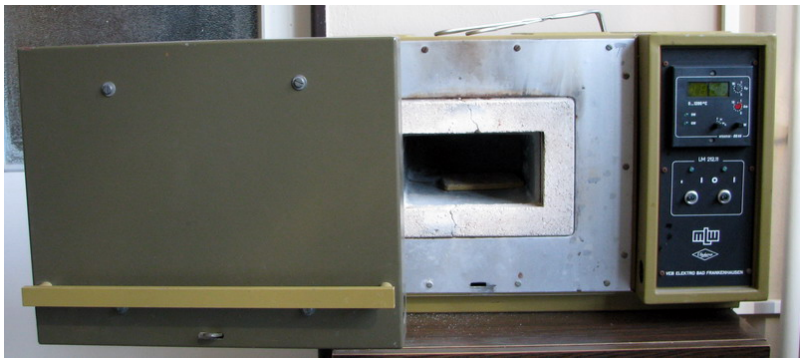
- kal z Biocelu Paskov a.s. 5,8 kg
- ředící destilovaná voda 14,26 kg

Nevyužitý kal byl uložen v ledničce k dalšímu pokusu. Po naplnění byl fermentor uzavřen víkem. Mezi víko a samotnou nádobu byla umístěna pryžová guma a plastické mazivo, aby bylo zaručeno dokonalé uzavření a nedocházelo k úniku plynu a snižování tlaku. Za stálého míchání byla směs uvnitř fermentoru termostatem pozvolna zahřívána na procesní teplotu 40 °C. Asi za dvě hodiny byla celá náplň prohřátá na procesní teplotu, na které byla dále udržována po celou dobu fermentace.




Obr. 5.6 Sušící váhy

Při analýze vzorku kalu bylo v kalorimetru naměřeno spalné teplo kalu 14,329 MJ/kg, na sušících vahách (obr. 5.6) při teplotě sušení 105 °C byla naměřena sušina kalu 26,36 % a obsah organiky v kalu byl zjišťován v žíhací peci (obr. 5.7) metodou ztráty žíháním (ZŽ) dle normy ČSN 72 0103. Hodnota ZŽ kalu z ČOV Biocel Paskov a.s. byla 70,03 %.



Obr. 5.7 Pec

Na začátku pokusu byl k určení hmotnosti kalu ve směsi pro 5 % zatížení fermentoru organickou sušinou zaveden předpoklad. Nyní jsou již vlastnosti kalu známi a je tedy možné provést konkrétní zjištění zatížení fermentoru. K tomu byl použit následující vztah (rov. 5.1).

$$OSS = \frac{\sum\left(m_i \cdot w_{suš} \cdot w_{org}\right)}{\sum m_i} \cdot 100\ \%, \qquad \text{Rov. 5.1}$$

kde: OSS – organická sušina substrátu [%]
$m_i$ – hmotnost i-té složky obsažené ve fermentační směsi [kg]
$w_{suš}$ – hmotnostní zlomek sušiny v kalu [-]
$w_{org}$ – hmotnostní zlomek organiky v kalu [-]

U pokusu č.1 je organická sušina substrátu rovna:

$$OSS = \frac{5{,}8 \cdot 0{,}2630 \cdot 0{,}7003}{5{,}8 + 14{,}26} \cdot 100\ \% = 5{,}325\ \%$$

Výsledek výpočtu zatížení fermentoru je přibližně 5 % organiky, počáteční odhad hmotnosti kalu byl tudíž správný.

Anaerobní fermentace pokusu č.1 probíhala při průměrné teplotě 39 °C, která odpovídá mezofilní teplotě vyhnívání. Mírný rozdíl teplot mezi nastavenou teplotou na termostatu a hodnotou odečtenou pomocí sondy je způsoben tepelnými ztrátami v hadicích a ve fermentoru. Průměrný přetlak byl roven 1,2 kPa a pH fermentované směsi postupně klesalo z hodnoty 7,08 na 5,51.

Měření byla prováděna časově nepravidelně. K sestavení tabulky a grafu byla proto použita časová linie, za jednotky byly zvoleny hodiny. Linie je započatá v nule, která odpovídá začátku pokusu a končí v n-té hodině, která je rovna ukončení měření. V tab. 5.1 jsou uvedena data naměřená během pokusu č.1 a produkce bioplynu přepočtená na normální podmínky a vztažená na jeden kilogram organické sušiny kalu.

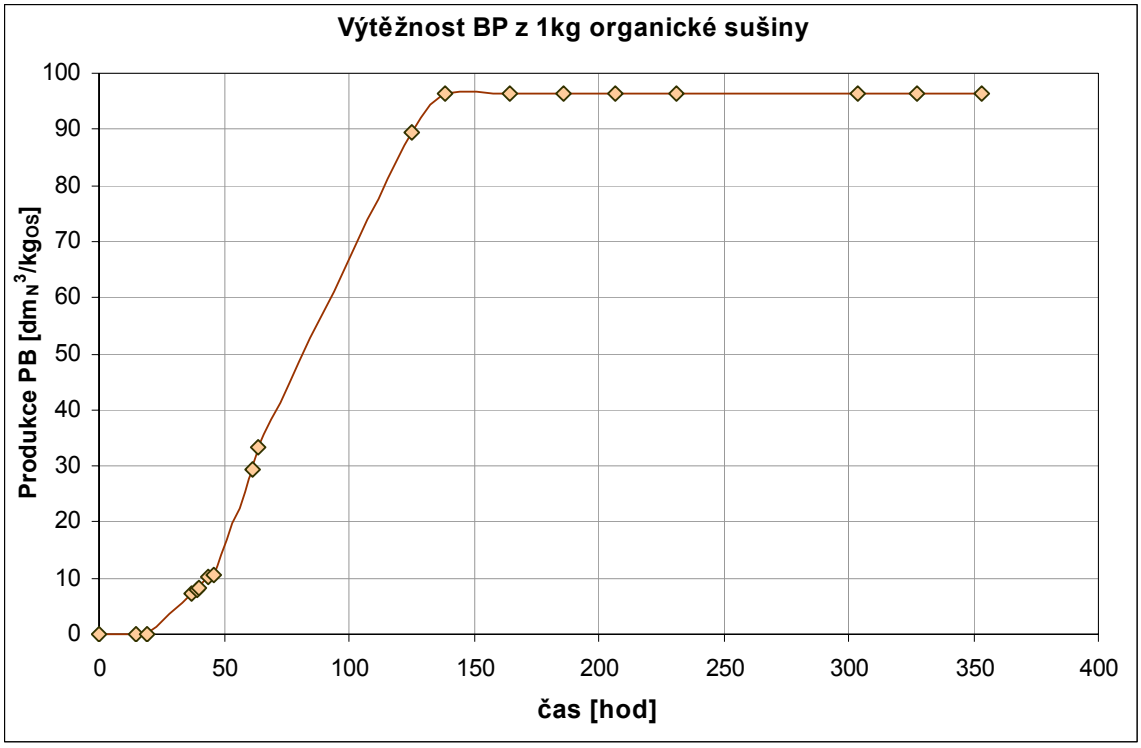
| Čas [hod] | 0 | 14,50 | 19,25 | 37,00 | 39 | 40 | 44 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Odečet [l] | 0 | 0 | 0,1 | 8,2 | 9,1 | 9,4 | 11,7 |
| Produkce BP [$dm_N^3/kg_{OS}$] | 0 | 0 | 0,1 | 7,1 | 7,9 | 8,1 | 10,1 |

| Čas [hod] | 46 | 61,5 | 63,5 | 138,25 | 164,50 | 185,75 | 206,50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Odečet [l] | 12,2 | 33,8 | 38,3 | 111,3 | 111,3 | 111,3 | 111,3 |
| Produkce BP [$dm_N^3/kg_{OS}$] | 10,6 | 29,3 | 33,2 | 96,4 | 96,4 | 96,4 | 96,4 |

| Čas [hod] | 231,25 | 304,00 | 327,33 | 353,50 |
|---|---|---|---|---|
| Odečet [l] | 111,3 | 111,3 | 111,3 | 111,3 |
| Produkce BP [$dm_N^3/kg_{OS}$] | 96,4 | 96,4 | 96,4 | 96,4 |

Tab. 5.1 Skutečná produkce bioplynu v pokusu č.1

Tab. 5.1 je zpracována do grafu na obr. 5.8, kde je pro každý odečet bodově vynesena skutečná produkce bioplynu a spojena pomocí hladké křivky.




Obr. 5.8 Graf pokusu č.1

Od sedmého do šestnáctého dne byla hodnota na plynoměru konstantní a produkce plynu byla tedy nulová. Na základě těchto výsledků byl proces fermentace označen za skončený a pokus byl ukončen. Plynoměr se zastavil na hodnotě 111,3 l, celková produkce bioplynu byla tedy 96,4 $dm_N^3/kg_{OS}$. Jak již bylo zmíněno v kapitole 5.1, obvyklá délka zdržení biomasy ve fermentoru je 20 až 30 dní. Jelikož byl pokus ukončen po šestnácti dnech, je zřejmé, že produkce bioplynu neprobíhala standardním způsobem.

Konečné naměřené složení plynné směsi:

- methan ($CH_4$) 44 [%]
- oxid uhličitý ($CO_2$) 52 [%]

- kyslík ($O_2$) 0,9 [%]
- sirovodík ($H_2S$) mimo rozsah přístroje

Při vypouštění kalu z fermentoru byl odebrán vzorek vyhnilého kalu z Biocelu Paskov a.s. a proveden rozbor stejně jako na začátku pokusu. Byla naměřena sušina kalu 5,792 % a ZŽ 64,37 %. Což znamená, že během vyhnívacího procesu došlo k odbourání 5,66 % organiky.

### 5.3.2 Pokus č.2

Pro druhou zkoušku byl odvodněný kal z ČOV Biocel Paskov a.s., z důvodů zastavení methanizace v první zkoušce, zředěn směsným kalem z Modřické ČOV.

Z prvního pokusu jsou již známi vlastnosti kalu z Biocelu Paskov a.s. Provedený rozbor tudíž potvrdil hodnotu sušiny kalu 26,30 % a organiky neboli ZŽ 70,03 %.

Z předchozích pokusů prováděných v laboratoři Ústavu procesního a ekologického inženýrství na VUT v Brně jsou známy tyto vlastnosti směsného kalu z ČOV Modřice:

- sušina 4,79 %
- organika 71,7 %

Kaly byly naváženy na elektrických váhách a jejich směs byla doplněna vodou. Kvůli možnosti poškození lopatek míchadla fermentoru byla směs s vodou ještě před nalitím do fermentoru promíchána ručně, stejně jak tomu bylo u pokusu č.1. Hmotnosti kalů byly voleny s ohledem na jejich zjištěné vlastnosti a dostupné uskladněné množství v ledničce laboratoře.

Fermentor byl naplněn fermentační směsí o hmotnosti 21,68 kg a složení:

- kal z Biocelu Paskov a.s. 3,52 kg
- směsný kal 2,96 kg
- ředící destilovaná voda 15,2 kg

Po naplnění byl fermentor k utěsnění opatřen pryžovou gumou a plastickým mazivem a uzavřen víkem. Postup plnění, uzavírání nádoby a ohřev fermentační směsi na procesní teplotu 40 °C byl tedy proveden totožně jako u pokusu č.1. Na provozní teplotě byla směs udržována termostatem po celou dobu fermentace.

K zjištění zatížení fermentoru organickou sušinou byl použit vztah v rov. 5.1 a vypočten pro konkrétní případ pokusu č.2, kde je organická sušina substrátu rovna:

$$\mathrm{OSS} = \frac{3{,}52 \cdot 0{,}2630 \cdot 0{,}7003 + 2{,}96 \cdot 0{,}0479 \cdot 0{,}7170}{3{,}52 + 2{,}96 + 15{,}2} \cdot 100\ \% = 3{,}459\ \%$$

Jak je vidět, zředěním směsným kalem došlo ke snížení zatížení fermentoru organickou sušinou na cca 3,5 % organiky.

Anaerobní fermentace pokusu č.2 probíhala při mezofilní teplotě vyhnívání, průměrná teplota byla 38,5 °C. Odchylky teplot od nastavené procení teploty na termostatu jsou způsobeny tepelnými ztrátami. Přetlak nepatrně kolísal kolem hodnoty 1 kPa a pH fermentované směsi postupně klesalo z hodnoty 6,92 na 5,72.

Měření byla opět prováděna časově nepravidelně a sestavení tabulky a grafu tudíž probíhalo stejným způsobem jako v minulém případě. Data naměřená během pokusu č.2 a produkce bioplynu přepočtená na normální podmínky a vztažená na jeden kilogram organické sušiny kalu jsou v tab. 5.2.

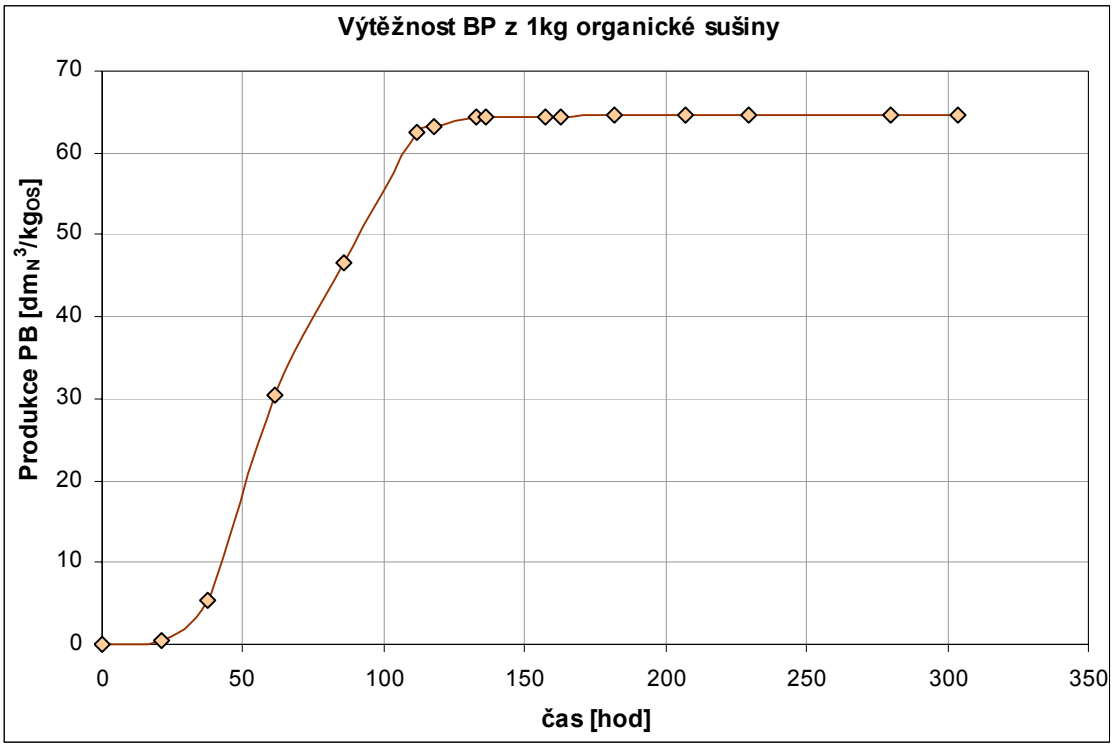
| Čas [hod] | 0 | 21 | 37,5 | 61,50 | 85,5 | 112 | 118 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Odečet [l] | 0 | 0,4 | 4,6 | 25,8 | 39,4 | 53 | 53,6 |
| Produkce BP [$dm_N^3/kg_{OS}$] | 0 | 0,5 | 5,4 | 30,5 | 46,5 | 62,6 | 63,3 |

| Čas [hod] | 133 | 136,5 | 157 | 162,5 | 181,75 | 206,75 | 229,50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Odečet [l] | 54,4 | 54,5 | 54,5 | 54,5 | 54,6 | 54,6 | 54,6 |
| Produkce BP [$dm_N^3/kg_{OS}$] | 64,3 | 64,4 | 64,4 | 64,4 | 64,5 | 64,5 | 64,5 |

| Čas [hod] | 280 | 303,5 |
|---|---|---|
| Odečet [l] | 54,6 | 54,6 |
| Produkce BP [$dm_N^3/kg_{OS}$] | 64,5 | 64,5 |

Tab. 5.2 Skutečná produkce bioplynu v pokusu č.2

Zpracování tab. 5.2 je provedeno do grafu na obr. 5.9. V grafu je pro každou hodnotu skutečné produkce bioplynu vynesen bod a všechny body jsou následně spojeny hladkou křivkou.




Obr. 5.9 Graf pokusu č.2

Od sedmého dne hodnota na plynoměru stoupala jen velmi málo a od devátého dne se ustálila na konstantní hodnotě 54,6 l. Jelikož produkce plynu byla v posledních dnech nulová, pokus byl tentokrát ukončen již po čtrnácti dnech, opět dříve než je obvyklá doba procesu fermentace. Celková produkce bioplynu byla 64,5 $dm_N^3/kg_{OS}$. Výsledky pokusu č.2 tedy taktéž ukazují na nestandardní průběh produkce bioplynu.

Konečné naměřené složení plynné směsi:

- methan ($CH_4$) 29,5 [%]
- oxid uhličitý ($CO_2$) 68,0 [%]
- kyslík ($O_2$) 0,80 [%]
- sirovodík ($H_2S$) mimo rozsah přístroje

Při vypouštění kalu z fermentoru byl proveden rozbor vyhnilého kalu. Byla naměřena sušina kalu 4,123 % a ZŽ 63,9 %, což znamená odbourání 6,13 % organiky v procesu pokusu č.2.

### 5.3.3 Vyhodnocení výsledků pokusů

Rozložitelnost substrátu lze hodnotit podle několika kritérií:

- porovnání naměřené produkce bioplynu (metanu) s maximální teoretickou produkcí,
- bilance počátečního a konečného stavu CHSK nebo organické sušiny,
- stanovení maximální specifické rychlosti produkce bioplynu,
- stanovení specifické produkce bioplynu na přivedenou, respektive odstraněnou organickou hmotu,
- a jiné.

Vyhodnocení rozložitelnosti substrátu bylo v tomto případě provedeno pomocí kritéria produkce bioplynu na přivedenou, respektive odstraněnou organickou hmotu. Produkce bioplynu v laboratorním zařízení je však většinou nižší než v praxi, protože do procesu vstupují malé objemy a jakákoli změna, která způsobí výkyv, se v technologickém procesu okamžitě projeví. Naopak v praxi je pracováno s velkými objemy a drobné odchylky jsou eliminovány setrvačností procesu.

Následující tabulky (tab. 5.3 až tab. 5.6) přehledně shrnují dosažené výsledky v průběhu obou měření. K výpočtu stupně redukce organických látek byla použita rov. 5.2 [18].

$$P = \frac{10000 \cdot (p_{o1} - p_{o2})}{p_{o1} \cdot (100 - p_{o2})}, \qquad \text{Rov. 5.2}$$

kde: P – stupeň redukce organických látek [%]
$p_{o1}$ – podíl organických látek v sušině surového vzorku [%]
$p_{o2}$ – podíl organických látek v sušině zfermentovaného vzorku [%]

| Složka | 1.pokus | 2.pokus |
|---|---|---|
| Kal z Biocelu Paskov a.s. | 5,8 kg | 3,52 kg |
| Kal z ČOV Modřice | - | 2,96 kg |
| Ředící destilovaná voda | 14,26 kg | 15,2 kg |
| Celkem | 20,06 kg | 21,68 kg |

Tab. 5.3 Složení fermentačních směsí

V prvním pokusu byla použita suspenze o hmotnosti 20,06 kg, z čehož 1,53 kg, neboli 7,63 %, byla sušina. Při druhém pokusu byly použity kaly dva o celkové hmotnosti sušiny 1,07 kg, což ve 21,68 kg suspenze odpovídá 4,94 % sušiny. Zbytek hmotnosti u obou případů se rovná váze vody ve směsi.

| | Sušina vstup [%] | ZŽ vstup [%] | Sušina výstup [%] | ZŽ výstup [%] | Stupeň redukce P [%] |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.pokus | 7,63 | 70,03 | 5,792 | 64,37 | 22,684 |
| 2.pokus | 4,94 | 70,8 | 4,123 | 63,9 | 26,997 |

Tab. 5.4 Hodnoty obsahu sušiny a ZŽ během pokusů

| | Zatížení fermentoru [% org.] | Ukončení pokusu | Produkce bioplynu [$dm_N^3/kg_{OS}$] |
|---|---|---|---|
| 1.pokus | 5,325 | po 16-ti dnech | 96,4 |
| 2.pokus | 3,459 | po 14-ti dnech | 64,5 |

Tab. 5.5 Informace o pokusech

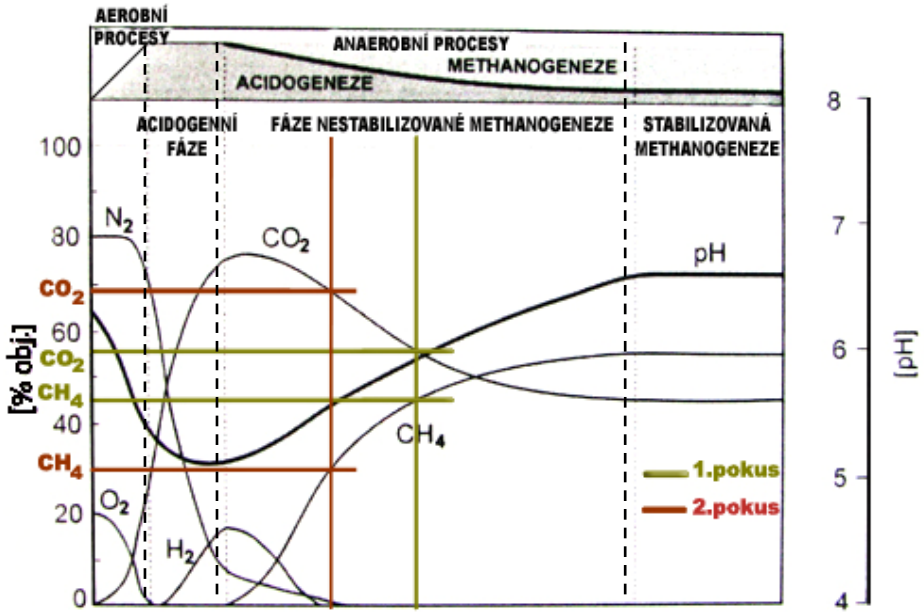
| Složka plynu | 1.pokus | 2.pokus |
|---|---|---|
| Methan ($CH_4$) | 44,0 % | 29,5 % |
| Oxid uhličitý ($CO_2$) | 52,0 % | 68,0 % |
| Kyslík ($O_2$) | 0,9 % | 0,8 % |
| Sirovodík ($H_2S$) | mimo rozsah | mimo rozsah |

Tab. 5.6 Konečné naměřené složení plynných směsí

V tab. 5.4 je pro oba pokusy uveden stupeň redukce organické hmoty, což je zkoumaná vlastnost rozložitelnosti substrátu. Z těchto hodnot je patrno, že ani jeden z pokusů nedopadl podle očekávání. Obvykle dojde k redukci ZŽ až na 50 %, což by u tohoto kalu znamenalo stupeň redukce organické hmoty 57 %. V obou pokusech ale došlo pouze k částečnému úbytku organiky z kalu a tudíž nedošlo ani k významnému snížení množství kalu k likvidaci. Jelikož bioplyn vzniká pouze z organické složky kalu, i produkce bioplynu v tab. 5.5., která je na tomto parametru závislá, je malá a nepřinesla by podniku patřičný prospěch. Tab. 5.5 dále uvádí délku prvního i druhého pokusu. Uvedený počet dní vypovídá o tom, že oba dva pokusy byly ukončeny předčasně, protože jejich doba trvání byla kratší než obvyklých 20 až 30 dní. Ani jeden proces fermentace tedy nenajel v pořádku a tudíž výsledky produkce bioplynu nelze využít pro výpočet energetické a ekonomické bilance a bude nutné použít teoretické hodnoty.

Během pokusů se produkovaly ve fermentoru složky bioplynu tak, jak ukazují křivky na obr. 5.10. Plynoměr v laboratoři tudíž měřil v prvních dnech experimentů vznik právě těchto plynů. V praxi však tato fáze zapracování probíhá jenom jednou a to při najíždění procesu. Dále je kal do systému pravidelně doplňován a upouštěn a tím pádem se produkuje bioplyn přibližně o konstantním složení.

Dle konečného složení bioplynu je možné najít fázi methanizace, ve které se pokus zastavil. Na obr. 5.10 jsou do grafu převzatého z literatury [2] vyneseny objemové koncentrace methanu a oxidu uhličitého pro pokus č.1 a 2.




Obr. 5.10 Vývoj složení plynů při biomethanizaci

Pokus č.1 byl ukončen skoro v polovině druhé fáze biomethanizace, mezi acidogenezí a methanogenezí. Pokus č.2 byl ukončen ještě dříve. V obou případech bylo množství methanu, který je výhřevnou složkou bioplynu, nižší než množství oxidu uhličitého s nulovou výhřevností. Celkový energetický přínos vzniklého plynu je tudíž malý. Důvodem zastavení procesu je pravděpodobně velké množství sirných sloučenin, které se do odpadní vody a tudíž i do kalu dostávají již při kyselé sulfitové várce dřeva. Sirné sloučeniny patrně zabíjí kultury mikroorganismů potřebné k produkci bioplynu. Důkazem přítomnosti síry ve vznikajícím bioplynu bylo zčernání plynojemu a hodnoty sirovodíku naměřené při analýze bioplynu přesahující rozsah přístroje. Nelze však jednoznačně říct, proč se pokusy zastavily a jestli by za jiných procesní podmínek neprobíhaly lépe. Navazující výzkum na pracovišti bude proto zaměřen na ověření vlivu procesních podmínek a možnosti překlenutí problematické fáze acidogeneze.

Důležitý vliv na proces vyhnívání kalu má také jeho použité množství ve fermentoru. Samotný kal není pro fermentaci vhodný pravděpodobně z již zmíněného důvodů velkého obsahu sirných sloučenin v substrátu. Odstranění síry z materiálu by muselo probíhat za složitých chemických reakcích a komplikovalo by proces jak technologicky, tak i finančně. Proto je výhodnější snížit množství síry ve fermentační směsi jinak. Variantou, při které by bylo použito jiné množství kalu, by mohla být tzv. kofermentace, neboli kombinace kalu z podniku Biocel Paskov a.s. s jinými kaly. Při pokusu č.2 byla tato možnost vyzkoušena, ale jelikož pokus dopadl negativně, pravděpodobně byl zvolen špatný poměr jednotlivých kalů, který znemožnil hladký průběh procesu kofermentace. Jak je vidět, použití kalu z výroby celulózy jako kofermentačního materiálu má své limity, což opět přináší prostor pro další výzkum. Ten se může zabývat ověřením vhodného poměru kalů tvořících optimální fermentační směs. Tato varianta má i svá úskalí a negativa. Pakliže by se totiž našel správný poměr jednotlivých kalů, je zapotřebí zamyslet se nad tím, odkud by se jiný kal (kaly) do celulózky dovážel. Záleželo by na vzdálenosti obou podniků, která by měla nemalý vliv na návratnost investic vložených. Pozitivem této technologie by navíc bylo otočení současné situace v podniku. Biocel Paskov a.s. by tentokrát za likvidaci kalu peníze inkasoval a to od majitele druhého kalu (či kalů).

Dalším způsobem jak lépe najet proces fermentace a překlenout se případně přes její kritickou fázi, v které se produkce bioplynu zastavila, by mohlo být zapracování fermentoru jiným kalem. Do vyhnívací nádrže je nejprve vložen kal s bezproblémovým průběhem produkce bioplynu, který připraví ve vyhnívací nádrži správné počáteční podmínky. Předpokladem úspěchu je, že při následném postupném přidávání kalu z Biocelu Paskov a.s. do nádrže nedojde k zastavení procesu. I pro tuto variantu platí stejné otázky týkající se dovozu jiného kalu atd., jako tomu je v případě kofermentace.

Rizikem při fermentaci samotného kalu může být také překyselení vyhnívacího prostředí. Tomu se dá předejít přidáním zásadité látky nebo recyklovaného vyhnilého substrátu tzv. inokula do fermentoru. Již zpracovávaný substrát je také pravděpodobně vhodný k naočkování vsázky v reaktoru pro rychlejší najetí methanogeneze. Důvodem je obsah potřebných kultur mikroorganismů. Produkce bioplynu by ještě mohla být navýšena řízením hodnoty pH, která se již osvědčila u experimentů provedených v jiných výzkumných týmech.

Výstupem z fermentačního procesu je kromě bioplynu opět kal, tzv. vyhnilý kal, se kterým by v případě zavedení vyhnívacího procesu do podniku bylo potřeba také nějak naložit. Podnik by opět musel řešit zpoplatněný odvoz kalu s následnou likvidací. Celková efektivita takto koncipovaného řešení zpracování kalu je tudíž nejistá a zavedení této varianty sebou přináší prostor k diskuzi. Druhou variantou likvidace vyhnilého kalu by mohlo být jeho spalování. Vysoká výhřevnost sušiny kalu je všeobecně známa, problémem je ale malé dosahované odvodnění kalu a k jeho spálení je potřeba vynaložit velké množství energie. Tato možnost je proto založená na předpokladu, že anaerobně stabilizovaný kal bude možno lépe odvodnit, spalování nebude muset předcházet tak velké sušení kalu a celkově bude tedy méně energeticky náročné. Kalová voda vzniklá odvodněním by se vracela na ČOV.

V dalších experimentálních pracích prováděných na pracovišti by měla být ověřena hypotéza vhodnosti kofermentace kalu a naočkování fermentační směsi vyhnilým kalem, k čemuž bude zapotřebí odzkoušet větší množství směsí kalů o různé celkové sušině. Současně by další pokusy měly potvrdit či vyvrátit teorii o lepším najetí procesu methanizace pomocí zapracování fermentoru jiným kalem. Dále by mělo dojít k vyzkoušení řízení pH během fermentace, případně k nastolení jiných procesních podmínek, pro dosažení vyšší výtěžnosti bioplynu. K určení míry výhodnosti spalování vyhnilého kalu bude nutné provést analýzy k zjištění spalného tepla resp. výhřevnosti vyfermentovaného kalu a porovnat je s daty nevyhnilého kalu. S tím souvisí i ověření předpokladu lepší odvoditelnosti vyfermentovaného kalu.

# 6 VYUŽITÍ VÝSLEDKŮ EXPERIMENTÁLNÍHO VÝZKUMU

Výrobní kapacita společnosti Biocel Paskov a.s. je 280 000 tun magnesiumbisulfitové buničiny, na kterou připadá produkce kalu 80 až 90 tun odvodněného kalu denně. Kaly byly v minulosti původně ukládány, poté byla z ekologických důvodů tento způsob zrušen a kaly byly spalovány. Nyní je v podniku zaveden zpoplatněný odvoz a likvidace kalu jinými firmami. Velké množství kalu tudíž představuje pro podnik nemalou finanční zátěž. Bylo by tudíž vhodné najít lepší možnost.

Na základě dosažených výsledků v provedených experimentech budou popsány a porovnány se současnou situací tyto varianty zpracování kalu z Biocel Paskov a.s.:

- Fermentace a spalování produkovaného bioplynu v kotli místo zemního či důlního plynu.
- Fermentace a následné využití bioplynu v kogenerační jednotce.

## 6.1 Výpočty a zavedení předpokladů

Fermentace

Výroba bioplynu probíhá v praxi v kontinuálně pracujících vyhnívacích nádržích (fermentorech). Vyhnívací prostor se průběžně doplňuje kalem vznikající na ČOV a současně se část vyhnilého kalu odvádí do jímky. Z tekutého zfermentovaného substrátu je výhodné oddělit tuhou složku tzv. separací a využít ji k organickému hnojení nebo ke kompostování, případně ke spalování.

Dle [19] jsou v bioplynových stanicích používány železobetonové nádrže s objemy od 300 – 5 000 $m^3$/nádrž se standardními průměry 10 – 30 m a výškou do 12 m.

Během obvyklé doby fermentace, která činí průměrně 25 dní, vznikne teoreticky v podniku Biocel Paskov a.s. 9 132 $m^3$ kalu. Jelikož jedna vyhnívací nádrž, která by měla pojmout tento objem kalu by byla příliš velká, bude uvažováno nádrží více - viz tab. 6.1.

| Počet nádrží | $V_u$ [$m^3$] | D [m] | $h_z$ [m] | $h_c$ [m] | A stěny [$m^2$] | A stropu [$m^2$] | A dna [$m^2$] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dvě | 4750 | 24 | 10,5 | 11 | 829,38 | 452,39 | 452,39 |
| Tři | 3299 | 20 | 10,5 | 11 | 691,15 | 314,16 | 314,16 |

$V_u$ - užitný objem, D - průměr, $h_z$ - zaplněná výška, $h_c$ - celková výška, A - plocha (obsah)

Tab. 6.1 Rozměry nádrží

Stejně jako tomu bylo u provedených pokusů v laboratoři, je i v praxi zapotřebí zajistit ohřev substrátu uvnitř nádrže a udržovat v ní požadovanou procesní teplotu fermentace. Pro ohřev média, které ohřívá substrát ve fermentoru, je nutné do procesu dodat potřebné množství tepelné energie. Tepelná energie se obecně vypočítá dle rov. 6.1

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T \,, \qquad \text{Rov. 6.1}$$

kde: Q – tepelná energie [kJ]
m – hmotnost [kg]

$c_p$ – měrná tepelná kapacita [kJ/kg.K]
$\Delta T$ – rozdíl koncové teploty $T_2$ a počáteční teploty $T_1$ [K]

Je známo, že v podniku vzniká průměrně 85 t odvodněného kalu denně. Pakliže by se do procesu zavedla výroba bioplynu, bylo by zbytečné kal odvodňovat do takové míry. V procesu by se ponechal pouze sítový zahušťovací stroj a do fermentoru by se dávkoval pouze částečně odvodněný kal, který je zde pro zjednodušení nazýván kalem „neodvodněným". Průměrné přiváděné denní množství tohoto kalu o sušině 6 % je pak vypočteno za předpokladu, že odvodněný kal má sušinu rovnou 26,3 %, což je hodnota naměřená během pokusů. Denní množství obou kalů je souhrnně uvedeno v tab. 6.2. Hustota neodvodněného kalu je pro výpočty volena $\rho_{NK} \approx 1020$ kg/m$^3$ a velikost měrné tepelné kapacity kalu je předpokládána stejná jako je měrná tepelná kapacita vody (4,18 kJ/kg.K - na ohřátí 1 m$^3$ vody o 1 °C je potřeba 1,16 kWh/m$^3$).

.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $m_{dOK}$ | 85,00 | t/den | Obsah sušiny v OK | 26,30 | % |
| $m_{dNK}$ | 372,58 | t/den | Obsah sušiny v NK | 6,00 | % |

$m_{dOK}$ - hmotnost odvodněného kalu za den
$m_{dNK}$ - hmotnost přivedeného neodvodněného kalu za den

Tab. 6.2 Denní produkce kalu

Energie potřená pro ohřev neodvodněného kalu přicházejícího do fermentoru za den dle rov. 6.1:

- teplota vstupujícího kalu: $t_1 = 10$ °C
- teplota fermentace: $t_2 = 35$ °C

$$Q_{dNK} = m_{dNK} \,.\, c_p \,.\, \Delta T = 372\,583 \,.\, 4{,}18 \,.\, 25 = 38\,935 \text{ MJ} = 10{,}82 \text{ MWh} \qquad \text{Rov. 6.2}$$

V našich klimatických podmínkách je ale třeba ještě část bioplynu použít pro krytí tepelných ztrát, především v zimních měsících. Celkové tepelné ztráty jsou pak rovny součtu tepelných ztrát ve vlastní vyhnívací nádrži a tepelných ztrát, ke kterým dochází v potrubí mezi zdrojem tepla a vyhnívací nádrží. Jelikož není známo uspořádání vyhnívacích nádrží a tudíž ani délka potrubí, je zde proveden pouze zjednodušený výpočet tepelných ztrát u vyhnívacích nádrží dle literatury [20]. Je nutné brát v úvahu, že tepelné ztráty vznikají ve všech nádržích.

| | | |
|---|---|---|
| Koeficient přestupu tepla α pro stěny a strop | 0,5 | W/m$^2$°C |
| Koeficient přestupu tepla α pro dno | 0,9 | W/m$^2$°C |
| Teplota v nádrži | 35 | °C |
| Průměrná teplota okolí v zimním období | -10 | °C |
| Průměrná teplota půdy v zimním období | 5 | °C |

Tab. 6.3 Koeficienty pro betonové stěny s izolací a teploty během fermentace [20]

Energie potřená pro krytí tepelných ztrát fermentoru za den:

$$Q_{dZ} = \alpha \,.\, A \,.\, \Delta t \;\; .\, 86\,400, \qquad \text{Rov. 6.3}$$

kde: $Q_{dZ}$ – energie potřebná pro krytí tepelných ztrát [J]
$\alpha$ – koeficient přestupu tepla [W/m$^2$.°C]
A – obsah plochy [m$^2$]
$\Delta t$ – teplotní rozdíl [°C]

Dle rov. 6.3 se vypočtou tepelné ztráty pro případ dvou a tří nádrží s použitím koeficientů a teplot z tab. 6.3. Na tepelné ztráty dvou nádrží je potřeba do systému navíc dodat 1,97 MWh, třech nádrží 2,24 MWh. Celkové množství energie potřebné pro ohřev fermentorů a vyrovnávání tepelných ztrát je pro obě varianty v tab. 6.4.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Q_{dNK}$ | 10,82 | MWh | $Q_{dNK}$ | 10,82 | MWh |
| $Q_{dZ,2}$ | 1,97 | MWh | $Q_{dZ,3}$ | 2,24 | MWh |
| $Q_c$ | 12,79 | MWh | $Q_c$ | 13,05 | MWh |

$Q_{dZ}$ – energie na ztráty dvou či tří nádrží, $Q_c$ – celková tepelná energie

Tab. 6.4 Energie pro ohřev a tepelné ztráty u dvou a tří nádrží

Rozměry nádrží u obou variant se příliš neliší. Problém by mohl nastat v případě tří nádrží, a to v nedostatku prostoru na výstavbu a patrně i ve vyšších investičních nákladech. Jelikož tři vyhnívací nádrže představují pro systém i větší energetickou zátěž, dále bude uvažována varianta dvou nádrží, která se jeví jako optimálnější.

Z výpočtů vyplývá, že k ohřevu dvou nádrží (o průměru 24 m a výšce 11 m) a k pokrytí tepelných ztrát je zapotřebí kotel či kogenerační jednotka, která denně dodá **12,79 MWh** energie.

Vznikající bioplyn

V ideálním případě by bioplyn obsahoval jen methan a oxid uhličitý. V praxi je surový bioplyn tvořen, kromě methanu a oxidu uhličitého, ještě příměsí dalších prvků. Množství ostatních plynů vznikajících během experimentů použitý laboratorní přístroj však neuměl změřit nebo je zanedbatelné. Proto se nyní pro vyhodnocení v případě bioplynu vnikajícího během pokusů uvažuje 100 % zastoupení methanu a oxidu uhličitého v plynné směsi a obsah ostatních plynů je zanedbán. Po přepočtu hodnot naměřených v laboratoři je průměrný obsah methanu v bioplynu roven 38,22 % a obsah oxidu uhličitého 61,78 %. Výhřevnost bioplynu o takovém složení je vypočtená v tab. 6.5.

Výhřevnost plynu se obecně vypočítá jako suma výhřevností jednotlivých složek s přihlédnutím na jejich koncentrace v palivu dle rov. 6.4.

$$LHV = \sum_{i}^{k} c_i \cdot LHV_i \quad , \qquad \text{Rov. 6.4}$$

kde: LHV – celková výhřevnost plynu [$kJ/m_N^3$]
$c_i$ – objemový zlomek složky „i“ v plynné směsi [-]
$LHV_i$ – výhřevnost složky „i“ [$kJ/m_N^3$]

| Složka BP | Koncentrace (%obj.) | Výhřevnost složky $LHV_i$ ($kJ/m_N^3$) | Výhřevnost složky v palivu $LHV_i$ ($kJ/m_N^3$) |
|---|---|---|---|
| $CH_4$ | 38,22 | 3 5781,00 | 13 675,498 |
| $CO_2$ | 61,78 | 0 | 0 |
| Celkem | 100 | Výhřevnost bioplynu LHV ($kJ/m_N^3$) | 13 675,498 |

Tab. 6.5 Výhřevnost a složení vzniklého bioplynu

Jak je vidět, výhřevnost bioplynu je dána pouze výhřevností methanu. Oxid uhličitý do systému nepřináší žádný energetický přínos. Výhřevnost bioplynu se průměrně pohybuje

okolo 22 $MJ/m_N^3$. Během pokusů však vznikal bioplyn o výhřevnosti jen 13,7 $MJ/m_N^3$, což je hodnota velmi nízká a výroba takového bioplynu by sebou tudíž nepřinášela potřebný energetický či jiný zisk. Nízká výhřevnost přímo souvisí se špatným složením bioplynu, které je důsledkem předčasného ukončení procesu fermentace a malé redukce organických látek v kalu.

Jak již bylo jednou poznamenáno v kapitole 5.3.3, produkce bioplynu v laboratorním zařízení je vždy nižší než v praxi, tudíž vniká i větší množství minoritních plynů, které již nelze zanedbat. Velmi významným minoritním plynem v bioplynu je sulfan ($H_2S$), který se do bioplynu uvolňuje při rozkladu proteinů obsažených v organickém substrátu a je nutné jej v některých případech před konečným využitím bioplynu odstranit. Například efektivita a životnost provozu motoru kogenerační jednotky je velice citlivá na vlastnosti přiváděného paliva. Z toho důvodu se musí bioplyn při obsahu $H_2S$ vyšší jak 0,05 % odsířit, aby nedošlo k jejímu poškození. Kvalitu bioplynu je možné zlepšit i odstraněním části oxidu uhličitého.

Odstraňování sulfanu

Odstranění sulfanu ($H_2S$) lze dosáhnout buď úpravou podmínek v reaktoru (dostatečná neutralizační kapacita, přítomnost těžkých kovů, přídavek železnatých iontů apod.) nebo vlastním čištěním bioplynu. Používané metody jsou většinou stejné jako v plynárenství. Uvedené způsoby odstraňování sulfanu jsou čerpané z literatury [21], kde lze také nalézt podrobnější informace:

- Přidávání solí železa (reakce solí železa se vznikajícím $H_2S$ za tvorby nerozpustných sulfidů).
- Odstraňování $H_2S$ na plynárenské hmotě (adsorpce $H_2S$ na materiálu, jehož hlavní součástí je hydratovaný oxid železitý - $Fe(OH_3)$).
- Mokrý způsob odstraňování $H_2S$ (praní roztokem v protiproudé dvoustupňové pračce).
- Biologické metody odstraňování $H_2S$:
    - Sirné bakterie ve vodním prostředí za aerobních podmínek oxidují $H_2S$ na elementární síru a sírany v závislosti na teplotě a pH.
    - Sorpce na „biofiltru“ - biologicky aktivní médium, na kterém dochází k zachycení a oxidaci sulfanu.

Odstraňování $CO_2$

Snížením obsahu $CO_2$ v bioplynu se zvýší obsah methanu v bioplynu, což je výhodné pro lepší pohon motorů. $CO_2$ může být odstraněn následujícími operacemi [21]:

- Vypírání tlakovou vodou.
- Adsorpce na molekulových sítech.
- Membránová separace.

Způsob odsíření a obohacování bioplynu o methan již přesahuje rámec této diplomové práce. Proto zde byly jednotlivé možnosti úprav bioplynu uvedeny pouze bodově.

Aby bylo možno pokračovat v dalších výpočtech a úvahách, je pro potřeby této práce zaveden předpoklad ideálního průběhu fermentace, při kterém je během standardní doby 25 dní dosaženo ZŽ 50 %. Větší množství odbourané organické sušiny má pak za následek vyšší produkci bioplynu o lepším složení a tedy i o vyšší výhřevnosti. Jelikož kritériem pro provoz kogenerační jednotky je minimální hranice obsahu metanu v bioplynu 50 %, bude pro potřeby této práce zvolen a dále uvažován vznik bioplynu o 65 % methanu. Předpokladem pro vznik bioplynu o tomto složení je ideální průběh fermentace, větší množství odbourané organické

sušiny, odsíření a částečné odstranění $CO_2$. Míra odsíření je dána hodnotou, kterou vyžadují motory kogenerační jednotky. Výhřevnost upraveného bioplynu je pak zákonitě vyšší (viz tab. 6.6).

| Složka BP | Koncentrace (%obj.) | Výhřevnost složky $LHV_i$ ($kJ/m_{NP}^3$) | Výhřevnost složky v palivu $LHV_i$ ($kJ/m_N^3$) |
|---|---|---|---|
| $CH_4$ | 65 | 3 5781,00 | 23 257,65 |
| $CO_2$ | 35 | 0 | 0 |
| Celkem | 100 | Výhřevnost bioplynu LHV ($kJ/m_N^3$) | 23 257,65 |

Tab. 6.6 Výhřevnost a složení upraveného bioplynu

Upravený bioplyn už má dostačující výhřevnost a jeho výroba je tudíž přínosná. Dále je pod pojmem bioplyn označován takto upravený bioplyn a k dalším výpočtům jsou použita jemu odpovídající data.

Výpočty vztažené na 1 t sušiny kalu [22]:
Množství vznikajícího bioplynu:

$$V_{BP,t} = m \,.\, V_{spec} \,.\, w_{org} = 1\,000 \,.\, 0{,}45 \,.\, 0{,}703 = 315\ m_N^3, \qquad \text{Rov. 6.5}$$

kde: $V_{spec}$ – specifická produkce bioplynu; dle [23]: 0,45 $m_N^3$/kg VLorg. přiv.

Energetický obsah bioplynu:

$$Q_{BP,t} = V_{BP,t} \,.\, LHV_{BP} = 315 \,.\, 23{,}26 = 7\,329\ MJ = 2\ MWh \qquad \text{Rov. 6.6}$$

Výpočty vztažené na denní množství:
Denní produkce sušiny:

$$m_{suš,d} = m_{dOK} \,.\, w_{suš} = 85\,000 \,.\, 0{,}263 = 22\,355\ kg \qquad \text{Rov. 6.7}$$

Denní produkce bioplynu:

$$V_{BP,d} = m_{suš,d} \,.\, V_{spec} \,.\, w_{org} = 22\,355 \,.\, 0{,}45 \,.\, 0{,}703 = 7\,044{,}8\ m_N^3 \qquad \text{Rov. 6.8}$$

Skutečná produkce bioplynu se bude ale od těchto výpočtů lišit. Kolísavé množství vznikajícího bioplynu má několik důvodů. Hlavním z nich jsou pravidelné odstávky podniku. Během nich totiž na ČOV stále vzniká kal, který však má po určité době jiné vlastnosti, a to samozřejmě ovlivní i proces fermentace. Příčinou změn je, že ve výrobním procesu nevzniká odpadní voda, která by se přiváděla na vstup do čistírny. Aby ale nedošlo k narušení procesu biologického čištění apod., odpadní voda přivedená na ČOV před odstávkou v prostorách čistírny stále cirkuluje. To následně ovlivní množství a složení vznikajícího kalu. Proto je nutné brát tyto výpočty jen jako orientační.

## 6.2 Spalování bioplynu

Dle dostupných informací [13] jsou v Biocelu Paskov a.s. celkem čtyři různé kotelní jednotky. Prvním je regenerační kotel spalující tzv. sulfitový výluh z výroby celulózy, v kterém lze spalovat i zemní plyn. Dále dva kotle na uhlí s tím, že oba mohou také alternativně spalovat i zemní plyn. Z uhelných kotlů se však provozuje pouze jeden a to jen v několika

málo zimním měsících. Čtvrtým kotlem je tzv. kůrový kotel, kde je palivem hlavně biomasa, ale případně také důlní, popř. zemní plyn.

Jelikož bioplyn vzniká stále, měl by se spalovat v kotli, který je provozován kontinuálně. V podniku Biocel Paskov a.s. to splňuje pouze regenerační kotel a více méně i kotel kůrový. V obou případech je však běžným palivem biomasa (ať už sulfitový výluh, nebo kůra). Zemní nebo důlní plyn se používá pouze jako palivo pro nájezd kotle nebo v mimořádných chvílích jako palivo pro stabilizaci hoření. Znamená to, že spalovaný bioplyn by byl po většinu provozní doby dodatečným palivem a ne náhradou zemního či důlního plynu. Pro případ odstávek závodu slouží malý středotlaký kotel tzv. steamblok (12 t páry/h), který spaluje pouze zemní plyn, ale v období jeho provozu by se zde dal uplatnit i bioplyn.

Zemní plyn

Výhřevnost zemního plynu se vypočte opět dle rov. 6.4. Jednotlivé složky zemního plynu a jejich koncentrace a výhřevnosti i s celkovou vypočítanou výhřevností jsou zaznamenány v tab. 6.7.

| Složka ZP | Koncentrace (%obj.) | Výhřevnost složky $LHV_i$ ($kJ/m_N^3$) | Výhřevnost složky v palivu $LHV_i$ ($kJ/m_N^3$) |
|---|---|---|---|
| $CH_4$ | 98,24 | 35 781 | 35 151,2544 |
| $C_2H_6$ | 0,59 | 63 687 | 375,7533 |
| $C_3H_8$ | 0,17 | 91 176,00 | 154,9992 |
| $C_4H_{10}$ | 0,07 | 118 279,00 | 82,7953 |
| $C_5H_{12}$ | 0,02 | 145 957,39 | 29,1915 |
| $C_6H_{14}$ | 0,01 | 173 458,00 | 17,3458 |
| $N_2$ | 0,83 | 0 | 0 |
| $CO_2$ | 0,07 | 0 | 0 |
| Celkem | 100,00 | Výhřevnost zemního plynu LHV ($kJ/m_N^3$) | 35 811,3395 |

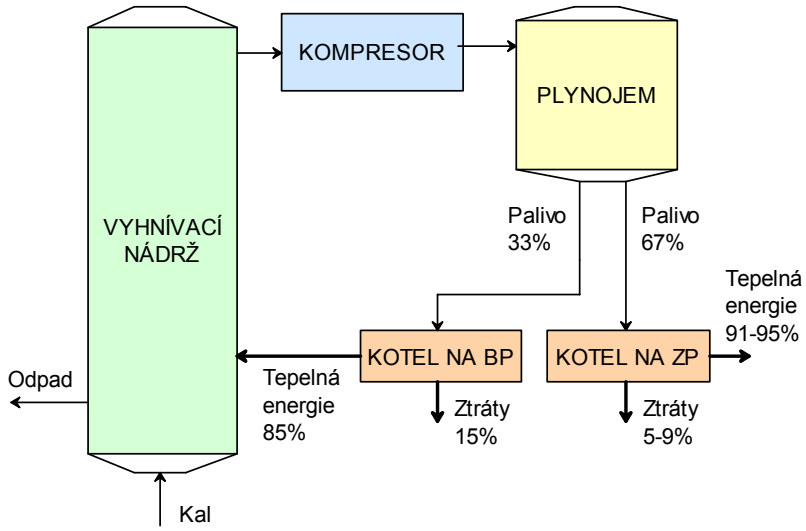
Tab. 6.7 Výhřevnost a složení zemního plynu

Důlní plyn

Důlní plynem je označována směs plynů hromadící se ve vytěžených uzavřených šachtách, ve kterých probíhala hlubinná těžba uhlí. Důlní plyn obsahuje 30 až 50 % methanu a dle literatury [24] se jeho výhřevnost pohybuje přibližně kolem 19,6 $MJ/m_N^3$. Při spalování důlního místo zemního plynu je tedy nutné k zachování stejné energetické hodnoty do kotle dodat 1,83krát více důlního plynu. Protože je ale levnější než čistý zemní plyn, má jeho využití pozitivní dopad na ekonomickou stránku provozu. Proto je snahou důlní plyn místo odvětrávání do atmosféry energeticky využít.

Náhrada zemního plynu

Využití vznikajícího bioplynu z vyhnívacího procesu jako paliva do kotle místo zemního plynu sebou přináší nemalé výhody. Hlavní z nich je úspora financí za nákup zemního plynu. Kontinuálním plněním bioplynu do regeneračního a kůrového kotle místo biomasy by ale k žádným finančním úsporám nedocházelo. Proto je zde navrhována výhodnější možnost, při které by se vznikající bioplyn jímal do plynojemů a v případě potřeby využíval místo zemního plynu. V takovém případě je ale nutné počítat s investičními náklady na pořízení plynojemu/ů o potřebném objemu. Schématické znázornění varianty spalování bioplynu je na obr. 6.1.




Obr. 6.1 Schéma zapojení varianty spalování bioplynu

Jak bylo vypočteno v kapitole 6.1, k produkci teplé vody nutné pro ohřev nádrží je zapotřebí kotel, který denně vyprodukuje 12,79 MWh tepelné energie. Nejvýhodnější variantou, při které by se tepelná energie získávala, by bylo zapojit do systému bioplynový kotel. Část vznikajícího bioplynu by potom byla spotřebovávána na ohřev vyhnívacích nádrží a tepelné ztráty a zbylé množství by bylo vháněno do kotle na zemní plyn. Účinnost bioplynového kotle pro vyhřívání nádrží je dle [20] 85 %. Při užití kotle o požadovaném výkonu by se tudíž na vytápění dvou fermentorů spotřebovalo 2 328 $m_N^3$/den bioplynu, což je při předpokládané produkci bioplynu 7 044,8 $m_N^3$/den dostupné množství. V tab. 6.8 jsou objemy bioplynu potřebné pro chod dvou nádrží souhrnně zapsány.

| | | |
|---|---|---|
| $V_{BP,d}$ | 7 044,84 | $m_N^3$/den |
| $V_{BP,d,ohřev}$ | 1 674,07 | $m_N^3$/den |
| $V_{BP,z,2}$ | 305,03 | $m_N^3$/den |
| $V_{BP,c}$ | 2 328,35 | $m_N^3$/den |
| $V_{BP,zbytek}$ | 4 716,49 | $m_N^3$/den |

Tab. 6.8 Bioplyn na ohřev nádrží a náhradu ZP u dvou a tří nádrží

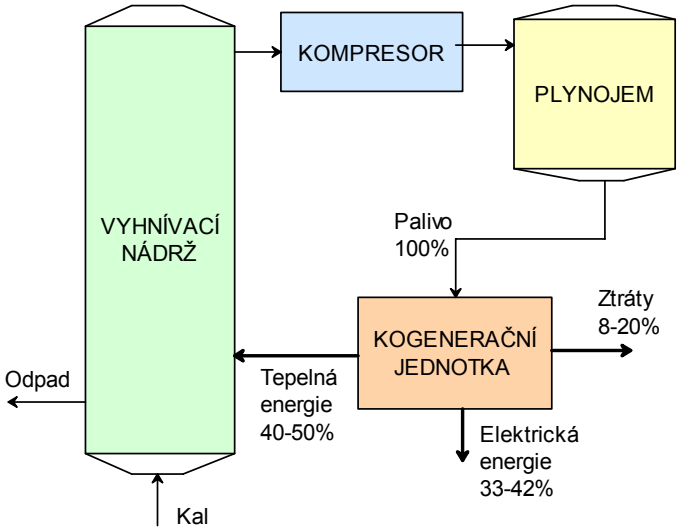
Pakliže by byl do kotle použit místo zemního plynu bioplyn, je zapotřebí na vstupu do systému zajistit jeho stejnou energetickou hodnotu. Protože i upravený bioplyn má nižší výhřevnost než čistý zemní plyn, je nutné ho do kotle dodat 1,54krát více. I přes větší spotřebované množství bioplynu je při porovnání cen obou plynů bioplyn výhodnější. Spotřeba zemního plynu v Biocelu Paskov a.s. je v posledních letech kolem 6 000 tis. $m^3$/rok. Při nákupní ceně zemního plynu 700 Kč/MWh pak roční úspora na investicích vložených do nákupu zemního plynu činí 7 785 tis. Kč/rok. Celkově je tedy náhrada zemního plynu bioplynem ekonomicky prospěšná.

## 6.3 Kogenerační jednotka

V dnešní době se za nejefektivnější a nejekonomičtější považuje využití bioplynu v kogenerační jednotce (Combine Heat and Power), což je zařízení pro kombinovanou výrobu tepla a elektrické energie. Oproti klasickým elektrárnám, ve kterých je teplo vzniklé při výrobě elektrické energie vypouštěno do okolí, využívá kogenerační jednotka teplo k vytápění

a šetří tak palivo i finanční prostředky potřebné na jeho nákup. Vyprodukované teplo se využívá pro ohřev kalu ve vyhnívacích nádržích a pro vytápění objektů čistírny. Elektrická energie slouží k pohonu elektrických agregátů přímo v závodě nebo se prodává do sítě.

Základem kogeneračních jednotek používaných v ČOV je pístový spalovací motor vyvinutý pro spalování bioplynu, v kterém elektrická energie vzniká roztočením elektrického generátoru a tepelná energie se uvolňuje ve spalovacím motoru chlazením motoru, oleje a spalin. Výhodou spalovacího motoru je ta skutečnost, že při snížení výkonu motoru nedochází k výrazné změně elektrické účinnosti. Na efektivní provoz motoru mají vliv vlastnosti bioplynu a zásadní vliv má volba vhodného typu mazacího oleje. Dle literatury [22] u kvalitních kogeneračních jednotek bývá doba provozu do generální opravy motoru nad 40 000 provozních hodin. Celková účinnost kogenerační jednotky se spalovacím motorem se pohybuje v rozmezí cca 80 - 88 %. Hodnota elektrické účinnosti se pohybuje v rozmezí 33 - 42 % a tepelná účinnost v rozmezí 40 - 50. Schématické umístění kogenerační jednotky v systému je na obr. 6.2.




Obr. 6.2 Schéma zapojení kogenerační jednotky a účinnosti u kogenerace se spalovacím motorem

Pro číselné výpočty energií jsou použity konkrétní kogenerační jednotky firmy Motorgas s.r.o. Data kogeneračních jednotek KLASIK MGW 700 a STRATOS MGW 350 jsou čerpána z typových listů dle [25] a potřebné údaje jsou přehledně zaznamenány do tab. 6.9 a tab. 6.10.

**KLASIK MGW 700**

| | | |
|---|---|---|
| Jmenovitý elektrický výkon | 698 | kW |
| Jmenovitý tepelný výkon | 960 | kW |
| Elektrická účinnost při 100 % výkonu | 36 | % |
| Tepelná účinnost při 100 % výkonu | 49,6 | % |
| Celková účinnost při 100 % výkonu | 85,5 | % |
| Spotřeba bioplynu při 100 % výkonu | 303,7 | $m^3$/hod |

Tab. 6.9 Data kogenerační jednotky KLASIK MGW 700

**STRATOS MGW 350**

| | | |
|---|---|---|
| Jmenovitý elektrický výkon | 341 | kW |
| Jmenovitý tepelný výkon | 480 | kW |
| Elektrická účinnost při 100 % výkonu | 35,6 | % |
| Tepelná účinnost při 100 % výkonu | 50 | % |
| Celková účinnost při 100 % výkonu | 85,5 | % |
| Spotřeba bioplynu při 100 % výkonu | 150,3 | $m^3$/hod |

Tab. 6.10 Data kogenerační jednotky STRATOS MGW 350

Pozn. pro tab. 6.9 a tab. 6.10 dle [25]: Parametry kogenerační jednotky odpovídají ISO 3046/1 při cos f =1, standardních podmínkách 100 kPa, 25 °C a relativní vlhkosti vzduchu 30 %. Tolerance dle ISO, +-8 % pro tepelný výkon, pro ostatní kvantitativní údaje +-5 %. Parametry v tabulkách platí pro spalování bioplynu (65 % methanu) při výhřevnosti paliva 23 MJ/$m^3$.

Výsledné denní množství vnikajícího bioplynu přepočtené na standardní podmínky (25 °C a 100 kPa) a na jednu hodinu provozu je teoreticky rovno **324,45 $m^3$/h**, tato hodnota však neodpovídá skutečnému množství vznikajícího bioplynu. Maximální spotřeba bioplynu v uvedených kogeneračních jednotkách je proto také menší než teoretická produkce bioplynu. Vstupujícím plynem do kogenerační jednotky je myšlen upravený bioplyn, jehož produkce je nižší a to nejen z důvodu nutných úprav vznikajícího bioplynu, ale i díky kolísajícím hodnotám vznikajícího kalu na ČOV. Tyto dva typy kogeneračních jednotek byly vybrány za účelem možného výběru použití jedné či dvou kogeneračních jednotek. První jednotka KLASIK MGW 700 má při 100 % výkonu spotřebu paliva přibližně odpovídající skutečné produkci bioplynu. Druhá jednotka STRATOS MGW 350 má spotřebu paliva poloviční. Pokud by produkce bioplynu byla z libovolných důvodů nižší, může být kogenerační jednotka provozována na nižší výkon a nebo v případě dvou jednotek může být v provozu pouze jedna. Jelikož elektrická a tepelná účinnost u obou typů kogeneračních jednotek se příliš neliší, postačí pro vyjádření výroby energií pouze jeden společný výpočet (rov. 6.9 až rov. 6.12). Hlavní rozdíly tedy budou v investičních nákladech na zřízení jedné či dvou jednotek.

Výpočty vztažené na 1 t sušiny kalu [22]:
Výroba tepelné energie:

$$E_{BP,t} = Q_{BP,t} \cdot \eta_t = 2 \cdot 0{,}496 = 1 \text{ MWh}, \qquad \text{Rov. 6.9}$$

kde: $\eta_t$ – tepelná účinnost [-]

Výroba elektrické energie:

$$E_{BP,el} = Q_{BP,t} \cdot \eta_{el} = 2 \cdot 0{,}36 = 0{,}7 \text{ MWh} \qquad \text{Rov. 6.10}$$

kde: $\eta_{el}$ – elektrická účinnost [-]

Výpočty vztažené na denní množství:
Výroba tepelné energie:

$$E_{BP,t,d} = E_{BP,t} \cdot m_{suš,d} = 1 \cdot 22{,}355 = 22{,}67 \text{ MWh} \qquad \text{Rov. 6.11}$$

Výroba elektrické energie:

$$E_{BP,el,d} = E_{BP,el} \cdot m_{suš,d} = 0{,}7 \cdot 22{,}355 = 16{,}29 \text{ MWh} \qquad \text{Rov. 6.12}$$

Stejně jako tomu bylo u spalování bioplynu i v případě kogenerační jednotky je nutný ohřev vyhnívacích nádrží a pokrytí tepelných ztrát. Výhodou kogenerační jednotky je, že lze použít získanou tepelnou energii a není nutné pořizovat další zdroj tepla. Denně se teoreticky vyrobí 22,6 MWh tepelné energie, z čehož je nutné 12,79 MWh dodat do fermentačního procesu. Výsledný rozdíl téměř 10 MWh se rovná zbytkové tepelné energii, která se může dále využít v podniku. Pakliže by se ukázalo za vhodné vyhniký kal spalovat, jednou z možných variant by mohlo být například sušení vyhnilého odvodněného kalu před jeho následným spalováním. Tepelná bilance kogenerační jednotky v tab. 6.11:

| | | |
|---|---|---|
| $V_{BP,d}$ | 7 044,84 | $m_N^3$/den |
| $E_{BP,t,d}$ | 22,67 | MWh |
| $Q_c$ | 12,79 | MWh |
| $Q_{zbytek}$ | 9,79 | MWh |

Tab. 6.11 Tepelná bilance v kogenerační jednotce

Elektrická energie vznikající kombinovanou výrobou z bioplynu je všeobecně hodnotnější než energie tepelná, je dotovaná a umožňuje zisk tzv. zelených bonusů. Proto je vždy vhodné vybírat kogenerační jednotku s optimálním poměrem vzniku elektrické a tepelné energie. S vyprodukovanou elektrickou energií je možné naložit dvěma způsoby. Prvním z nich je prodej elektrické energie do sítě, kdy je nutné zavést v podniku elektrickou přípojku a uzavřít smlouvu s odběratelem o množství dodávané elektřiny. Druhou variantou je využití elektrické energie přímo uvnitř závodu a inkasovat zelené bonusy. Výkupní cena a zelené body týkající se výroby elektřiny spalováním bioplynu vzniklého z kalu pro zdroj uvedený do provozu po 1. lednu 2006 včetně jsou dle [26] uvedeny v tab. 6.12.

| Bioplyn vzniklý z kalu | Cena (Kč/MWh) |
|---|---|
| Výkupní cena elektřiny dodané do sítě | 2 330 |
| Zelené body | 1 050 |

Tab. 6.12 Výroba elektřiny spalováním kalového plynu

V případě výroby elektřiny pro vlastní spotřebu lze získat mnohem levnější elektřinu než jejím nákupem ze sítě. Aby ale bylo možno vypočítat roční zisk při zavedení kogenerační jednotky, bude se předpokládat stoprocentní prodej vzniklé elektrické energie do sítě. Denní zisk z prodeje vzniklé elektrické energie pak činí 38 tis. Kč. Tzv. fond pracovní doby kogenerační jednotky činí přibližně 8 000 h/rok zbytek do celkového počtu 8 760 hod/rok jsou rezervy na pravidelné odstávky podniku, havarijní stavy apod. Výsledný roční zisk z prodeje vyrobené elektrické energie v kogenerační jednotce je 12 725 tis. Kč.

## 6.4 Porovnání provozních nákladů

Obě výše popsané varianty obsahují zavedení procesu fermentace, který ušetří podniku nemalé částky za likvidace kalu. Na druhou stranu ho ale zatíží investičními náklady na stavbu vyhnívacích nádrží a plynojemu/ů. Společné vynaložené provozní náklady odpovídají vyhřívání fermentorů, odvodňování vyhnilého kalu a úpravě bioplynu. Obě naopak ušetří na energii vynaložené na intenzivní odvodňování kalu přicházejícího z ČOV. Další investiční a provozní náklady či úspory se už pro každou možnost liší.

Fermentace

Zavedení procesu fermentace má za úkol kromě produkce bioplynu snížit celkové množství odváženého kalu. Objem kalu je snížen o organickou část, která se přemění na bioplyn. Aby bylo možné vyjádřit úsporu peněz za likvidaci kalu při zavedení fermentace, je nutné stanovit částku za odvoz kalu (likvidační poplatek). Na doporučení vedoucího diplomové práce byl poplatek za odvoz kalu stanoven na 500 Kč za tunu kalu. Při předpokládané průměrné produkci 85 t/den odvodněného kalu o sušině 26,3 % zaplatí podnik za likvidaci kalu 15 513 tis. Kč za rok. Pakliže by byla zavedena technologie vyhnívání kalu, při které by docházelo k předpokládané redukci organických látek na 50 %, denně by se muselo odvážet pouze 68 t vyhnilého kalu (při předpokládaném odvodnění opět na sušinu 26,3 %). Za předpokladu stejné ceny za odvoz tuny kalu, by výsledná úspora pak činila 3 107 tis. Kč za rok (viz tab. 6.13).

| | produkce kalu o sušině 26 % [t/den] | tis. Kč |
|---|---|---|
| Současná situace | 85 | 15 513 |
| Zavedení fermentace | 68 | 12 405 |
| Úspora | 17 | 3 107 |

Tab. 6.13 Úspora za odvoz kalu při zavedení fermentace

Spalování bioplynu

Tab. 6.14 uvádí výpočet celkových ročních úspor při nahrazení zemního plynu zbylým množstvím bioplynu a při menším množství odváženého kalu.

| | | |
|---|---|---|
| Produkce BP za rok | 2 571 368 | $m_N^3$/rok |
| Spotřeba ZP za rok | 5 428 325 | $m_N^3$/rok |
| Množství ZP, které se za rok nahradí BP | 1 117 870 | $m_N^3$/rok |
| Přibližná nákupní cena ZP | 700 | Kč/MWh |
| Roční úspora za ZP | 7 785 | tis. Kč |
| Roční úspora na odvozu kalu | 3 107 | tis. Kč |
| Celková úspora za rok | 10 892 | tis. Kč |

Tab. 6.14 Finanční úspora při nahrazení zemního plynu bioplynem

Pozitiva:

- Uplatnění stávající technologie spalování plynu.
- Nižší investiční náklady, jelikož není třeba kupovat drahou kogenerační jednotku.
- Úspora při nákupu menšího objemu zemního plynu.

Negativa:

- Větší plynojem (či větší množství plynojemů) pro uskladnění bioplynu.
- Část bioplynu jde stále na ohřev vyhnívacích nádrží.
- Investiční náklady na bioplynový kotel pro ohřev vyhnívacích nádrží.
- Emise do ovzduší.
- Menší finanční přínos.

Odstávka či havárie v podniku má na proces fermentace vliv pouze v množství vznikajícího kalu na ČOV a tím i na produkci bioplynu. Ten je však možné dále jímat do plynojemu/ů a změna ve výrobním procesu tudíž tuto variantu zásadně neovlivní.

Kogenerační jednotka

Zisk z prodeje vyrobené elektřiny v kogenerační jednotce a z úspor při menším množství odváženého kalu za rok je vypočten v tab. 6.15.

| | | |
|---|---|---|
| $V_{BP,d}$ | 7 044,84 | $m_N^3$/den |
| $E_{BP,el,d}$ | 16,29 | MWh |
| Výkupní ceny elektřiny dodané do sítě | 2 330 | Kč/MWh |
| Roční zisk z prodeje elektřiny | 12 725 | tis. Kč |
| Roční úspora na odvozu kalu | 3 107 | tis. Kč |
| Celkový zisk za rok | 15 833 | tis. Kč |

Tab. 6.15 Finanční zisk a úspora při zavedení kogenerační jednotky

Pozitiva:

- Vznik dotované elektrické energie, kterou je možno využít přímo na místě nebo k prodeji do sítě.
- Tepelná energie na ohřev vyhnívacích nádrží vzniká přímo v kogenerační jednotce.
- Zbylé množství tepelné energie využitelné dále v podniku.
- Stálý odběr vznikajícího bioplynu, což přináší větší bezpečnost v závodě díky menším plynojemům.
- Produkuje méně emisí než spalování.
- Obecně přispívá k úspoře paliva a snižuje ztráty energií.
- Možnost dotací a zvýhodněných půjček na realizaci v rámci programu podpory obnovitelných zdrojů.

Negativa:

- Vysoké investiční náklady na samotnou kogenerační jednotku.
- Provozní náklady na opravy - cca po pěti letech generální opravy.

Během odstávky či havárie v podniku je možné řešit menší produkci bioplynu snížením výkonu kogenerační jednotky nebo při zavedení dvou jednotek provozovat pouze jednu z nich. Varianta dvou jednotek je výhodnější i z pohledu odstávek jich samotných, kdy je možné během generální či jiné opravy jejich provoz vystřídat.

Shrnutí

Výstavba vyhnívacích nádrží není levná záležitost, při cílovém výkonu 1 MW činí náklady na jejich stavbu až kolem 60 - 70 mil. Kč [27]. Hodnocení návratnosti investic obsahuje náklady na pořízení, průměrné roční přínosy a roční provozní náklady. Tento výpočet však dává pouze statistický pohled na investici, neuvažuje ani faktor času, ani časovou hodnotu peněz.

Aplikací výše uvedených poznatků na podnik Biocel Paskov a.s. vyplývá, že největší otázkou je, jak dát do souladu výrobu a spotřebu bioplynu a tepelné energie. Dle názoru zaměstnanců podniku je kogenerační jednotka moc drahá a energeticky nejvýhodnější je tedy bioplyn spalovat. Nabízí se možnost spalovat bioplyn v kůrovém kotli a v regeneračním kotli. Je však zapotřebí počítat i s odstávkou podniku, kdy se bude bioplyn z kalu stále produkovat a bude s ním tedy nutné nějak naložit. Jednou z variant je plynojem, ten v sobě ale nese jisté riziko nebezpečí výbuchu apod. Druhou variantou řešení odstávky je například záložní kotel na bioplyn nebo hořák zbytkového plynu, který by zajistil spotřebování přebytečného bioplynu. Jak již bylo ale jednou naznačeno, spalování bioplynu v kotlích na biomasu přinese podniku úsporu pouze za odvoz menšího množství kalu.

# 7 ZÁVĚR

Práce popisuje problematiku likvidace kalů vznikajících na průmyslové čistírně odpadních vod v závodech na výrobu papíru a celulózy. Zároveň popisuje způsoby likvidace kalů, a to především v podniku Biocel Paskov a.s. Během laboratorních pokusů byla měřena produkce vnikajícího bioplynu, jeho složení a množství odbourané organické sušiny fermentovaného kalu. Získaná data však byla ovlivněna neoptimálním průběhem procesu fermentace a k dalším výpočtům nemohla být použita. Energetické a ekonomické bilance stávající situace a navrhovaných technologií proto byly provedeny na základě teoretických dat. K vypracování práce byly uplatněny osobní zkušenosti ze studijního pobytu ve Finsku a z exkurzí v podniku Biocel Paskov a.s.

Na základě ekonomických bilancí se jako výhodnější varianta využití vznikajícího bioplynu jeví zavedení kogenerační jednotky. Konkrétně by bylo vhodné volit, z důvodu variability provozu, jednotky dvě. Kogenerační jednotky jsou přínosem pro životní prostředí a na jejich zavedení do podniku je možné získat finanční podporu ze státního fondu životního prostředí. Investiční náklady jsou sice vyšší než varianta týkající se náhrady zemního plynu bioplynem, ale některé firmy nabízejí tzv. dlouhodobý technologický pronájem kogenerační jednotky na 6, 8 až 10 let s jejím následným prodejem.

Výzkum týkající se možnosti fermentace kalu z podniku Biocel Paskov a.s. je na Ústavu procesního a ekologického inženýrství teprve na začátku. V experimentální části této diplomové práce bylo nutné zavést spoustu předpokladů. Další výzkumné práce prováděné na pracovišti by tudíž měly na uvedené závěry plynule navázat a zavedené předpoklady ověřit. V první řadě by měly směřovat k odzkoušení většího počtu směsí kalů o odlišné celkové sušině. Cílem pokusů by mělo být ověření předpokladu o vhodnosti kofermentace kalu. Část fermentačních směsí by měla být naočkována již vyhnilým kalem k ověření hypotézy o lepším najetí procesu fermentace přidáním inokula. V neposlední řadě je možné odzkoušet variantu zapracování fermentoru jiným kalem s postupným dodáváním kalu z Biocelu Paskov a.s. Při hledání ideálních procesních podmínek pro průběh fermentace by experimenty neměly být ovlivňovány pouze složením fermentační směsi, ale i pomocí změn pH apod. Pakliže tyto práce dospějí k úspěšnému závěru a nalezne se způsob, jak zajistit zdárný průběh vyhnívání kalu z podniku Biocel Paskov a.s., bude zapotřebí vyřešit otázku následných úprav vznikajícího bioplynu. Odstraňování sulfanu, $CO_2$ a další úpravy, které by měly zajistit potřebné složení bioplynu o 65 % (min. 50 %) obsahu methanu.

Vzhledem k redukci organické části v průběhu procesu anaerobní fermentace dojde ke stabilizaci, změně vlastností a snížení množství kalu určeného pro likvidaci, což přináší podniku snížení nákladů. Další výzkum v této oblasti tedy může být zaměřen např. na odvodnitelnost vyhnilého kalu. Pakliže by se potvrdil předpoklad jeho lepší odvodnitelnosti, nabízela by se varianta spalování vyhnilého kalu. Zda je spalování vyhnilého kalu výhodné, ukáže porovnání výhřevnosti zfermentovaného a nevyhnilého kalu, k získání dat bude zapotřebí provést patřičná měření.

Energetických zdrojů stále ubývá a nákupní ceny energií se proto budou stále zvyšovat. Zavedení výroby bioplynu je energeticky velmi výhodné, jelikož podniku zajistí částečný návrat energie vložené do procesu, čímž současně zajistí i ekonomický prospěch. Proto je nalezení výsledků u výše popsaných experimentů i velkým přínosem do budoucnosti.

# SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY


[1] Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC): *Nejlepší dostupné techniky v průmyslu papíru a celulózy* [online]. Překlad originálu z července 2000, 27. 9. 2005, [cit. 20. února 2008]. Dostupné z: <http://www.ippc.cz/soubory/papir/papir.html>

[2] STRAKA, F. a autorský kolektiv: *Bioplyn*. II. rozšířené vydání. Praha: GAS s.r.o., 2006

[3] STORA ENSO: *Extra information about sludge composition, utilization practices and planned sludge treatment processe*, Environmental Affairs, Stora Enso, Finland, 21. 2. 2006, 3 p.

[4] NURMESNIEMI, Hannu: *Responsibility & Performance,* Stora Enso, Finland,11. 4. 2007

[5] VEOLIA WATER: *Dri-Belt™ - Veolia Water Solutions & Technologies* [online]. 2008, [cit. 27. února 2008]. Dostupné z: <http://www.veoliawaterst.com/dri-belt/en/?org=vws.en>

[6] ENERGY KID'S PAGE: *Energy & Waste - Landfilling* [online]. 2008, [cit. 24. února 2008]. Last Reviewed: September 2007, Last Revised: September 2006. Dostupné z: <http://www.eia.doe.gov/kids/energyfacts/saving/recycling/solidwaste/landfiller.html>

[7] NURMESNIEMI, H., Pöykiö R., Kuokkanen T., Pongracz E. and Keiski R.: *Solid waste sorting and utilization at Stora Enso Oyj Veitsiluoto Mills in Kemi, Northern Finland*

[8] BIOCEL Paskov a.s.: *Foto Biocelu* [online]. 2008, [cit. 28. února 2008]. Dostupné z: <http://www.biocel.cz/>

[9] BIOCEL Paskov a.s.: *Zpráva za rok 2006* [online]. Květen 2007 [cit. 28. února 2008]. 32 s. Dostupné z: <http://www.biocel.cz/>

[10] BIOCEL Paskov a.s.: *Prezentace Biocelu Paskov* [online]. Duben 2007 [cit. 28. února 2008]. 21 s. Dostupné z: <http://www.biocel.cz/>

[11] SLONČÍK, David: *Zpráva o životním prostředí za leden 2008*. Paskov. 8. 1. 2008

[12] PYTL, V. a kolektiv.: *Příručka provozovatele čistírny odpadních vod.* 1. vyd. Praha: SOVAK, 2004, 209 s. ISBN 80-239-2528-8

[13] BIOCEL Paskov a.s.: *Informace poskytnuté z Biocelu Paskov a.s.* Paskov. 2008

[14] BIOCEL Paskov a.s.: *Zpráva z provozního pokusu spalování kalu na kůrovém kotli a analýzy Biocelu Paskov a.s. o dalším využití kal.* Paskov. 2005

[15] SCHMIDT, M.: *Návody pro laboratoře z analytiky paliv,* Praha 2006, Dostupné z: <*http://www.vscht.cz/ktt/studium/predmety/lap/kalorimetrie.pdf*>

[16] PASTOREK, Z. Kára, J., Jevič, P.: *Biomasa, obnovitelný zdroj energie*, FCC Public, 2004

[17] PĚČEK, J., HOUDKOVÁ, L., BORÁŇ, J., BEŇO, Z.: *Návrh a provoz laboratorní fermentační jednotky*, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, ÚPEI, 2007. 9 s.

[18] ŽIDEK, M.: *Anaerobní fermentace odpadního materiálu vznikajícího technologií výroby celulózy,* Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava – Poruba, 7. 12. 2006, 14 s.

[19] WOLF SYSTEM: *Bioplynové stanice - Železobetonové stavby - Wolf System Česká republika*. [online]. [cit. 15. května 2008]. Dostupné z: <http://cms.wolfsystem.at/wolf/live/navigation/cms,id,90,nodeid,,_country,cz,_language,cz.html>

[20] HLAVÍNEK, P., HLAVÁČEK, J., JEŽ, M.: *Čištění odpadních vod: praktické příklady výpočtů*, VUT v Brně, FSI, Ústav vodního hospodářství obcí, 1995. 135 s.

[21] DOHÁNYOS, Michal (1998): *Anaerobní čistírenské technologie*. Brno: NOEL 2000. 343 s.

[22] NIESNER, Jakub: *Anaerobní stabilizace čistírenského kalu a využití bioplynu* (bakalářská práce). Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. ÚPEI, 2007. 47 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Lucie Houdková

[23] DOHÁNYOS, M., ZÁBRANSKÁ, J., KUTIL, J.: *Anaerobní stabilizace kalu versus spalování z hlediska energetického*. Praha: VŠCHT, Ústav technologie vody a prostředí, 2002.

[24] KERMES, V., STASTA, P., SIKULA, J., ORAL, J., MARTINAK, P., STEHLIK, P.: *Substituting Fuel by Mining Gas in Unit for Thermal Treatment of Sludge,* IT3´03 Conference, May 12-16, 2003, Orlando, Florida. 11 p.

[25] MOTORGAS s. r.o.: *Kogenerační jednotky MOTORGAS - plynové motory, bioplyn, zemní plyn*. [online]. [cit. 7. května 2008]. Dostupné z: <http://www.motorgas.cz/index.php?disp=produkty&lang=0&shw=10012>

[26] ERÚ: *Cenové rozhodnutí ERÚ č. 7/2007 ze dne 20. listopadu 2007, kterým se stanovuje podpora pro výrobu elektřiny z obnovitelných zdrojů energie, kombinované výroby elektřiny a tepla a druhotných energetických zdrojů*, Energetický regulační věstník, částka 10, ze dne 26. 11. 2007, [online] 2008, [cit. 1. května 2008]. Dostupné z: <http://www.eru.cz/edoc/cr_e/er_cr_7_2007_oze.pdf>

[27] KOČ, Břetislav: *Bioplyn ano, ale...* [online], 21.5.2007. [cit. 1. května 2008]. Dostupné z: <http://vytapeni.tzb-info.cz/t.py?t=2&i=4141>

# SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

| symbol | význam | jednotka |
|---|---|---|
| A | Obsah plochy | $m^2$ |
| α | Koeficient přestupu tepla | $W/m^2.°C$ |
| $BSK_5$ | Biochemická spotřeba kyslíku za pět dní | mg/l |
| $c_i$ | Objemový zlomek složky „i“ v plynné směsi | - |
| $c_p$ | Měrná tepelná kapacita | kJ/kg.K |
| $CHSK_{Cr}$ | Chemická spotřeba kyslíku vázaná na obsah chrómu | mg/l |
| D | Průměr nádrže | m |
| $E_{BP,el}$ | Vyrobená elektrická energie na tunu sušiny kalu | kJ |
| $E_{BP,t}$ | Vyrobená tepelná energie na tunu sušiny kalu | kJ |
| $E_{BP,el,d}$ | Vyrobená elektrická energie za den | kJ |
| $E_{BP,t,d}$ | Vyrobená tepelná energie za den | kJ |
| H | Obsah spalitelného vodíku v původním palivu | % hm. |
| $h_c$ | Celková výška nádrže | m |
| $h_z$ | Zaplněná výška nádrže | m |
| $HHV_h$ | Spalné teplo hořlaviny | kJ/kg |
| $HHV_{kal}$ | Spalné teplo kalu | kJ/kg |
| $HHV_{suš}$ | Spalné teplo sušiny | kJ/kg |
| LHV | Výhřevnost | $kJ/m_N^3$ |
| $LHV_{BP}$ | Výhřevnost bioplynu | $kJ/m_N^3$ |
| $LHV_i$ | Výhřevnost i-té složky | $kJ/m_N^3$ |
| $LHV_{kal}$ | Výhřevnost kalu | kJ/kg |
| m | Hmotnost | kg |
| $m_{dNK}$ | Hmotnost neodvodněného kalu za den | kg |
| $m_{dOK}$ | Hmotnost odvodněného kalu za den | kg |
| $m_i$ | Hmotnost i-té složky obsažené ve fermentační směsi | kg |
| $m_{suš,d}$ | Denní produkce sušiny | kg |
| $\eta_{el}$ | Elektrická účinnost | - |
| $\eta_t$ | Tepelná účinnost | - |
| OSS | Organická sušina substrátu | % |
| P | Stupeň redukce organických látek | % |
| $p_{o1}$ | Podíl organických látek v sušině surového vzorku | % |
| $p_{o2}$ | Podíl organických látek v sušině zfermentovaného vzorku | % |
| Q | Tepelná energie | kJ |
| $Q_{BP,t}$ | Energetický obsah bioplynu na tunu kalu sušiny kalu | kJ |
| $Q_c$ | Celková tepelná energie | kJ |
| $Q_{dNK}$ | Energie pro ohřev neodvodněného kalu za den | kJ |

| symbol | význam | jednotka |
|---|---|---|
| $Q_{dZ}$ | Energie pro krytí tepelných ztrát za den | J |
| $Q_{zbytek}$ | Zbytková tepelná energie v kogenerační jednotce za den | kJ |
| $\Delta T$ | Teplotní rozdíl | K |
| $\Delta t$ | Teplotní rozdíl | °C |
| $V_{BP,c}$ | Celkové množství bioplynu potřebné na ohřev vyhnívacích nádrží a tepelné ztráty se zahrnutou účinností 85 % | $m_N^3$ |
| $V_{BP,d}$ | Množství vznikajícího bioplynu za den | $m_N^3$ |
| $V_{BP,d,ohřev}$ | Množství bioplynu potřebné na ohřev vyhnívacích nádrží | $m_N^3$ |
| $V_{BP,t}$ | Množství vznikajícího bioplynu na tunu sušiny kalu | $m_N^3$ |
| $V_{BP,z}$ | Množství bioplynu potřebné pro dohřev tepelných ztrát vyhnívacích nádrží | $m_N^3$ |
| $V_{BP,zbytek}$ | Zbylé množství bioplynu k nahrazení zemního plynu | $m_N^3$ |
| $V_{spec}$ | Specifická produkce bioplynu | $m_N^3$/kg VLorg. přiv. |
| $V_u$ | Užitný objem nádrže | $m^3$ |
| W | Obsah vody v palivu | % hm. |
| $w_{hoř}$ | Hmotnostní zlomek hořlaviny v kalu | - |
| $w_{org}$ | Hmotnostní zlomek organiky v kalu | - |
| $w_{suš}$ | Hmotnostní zlomek sušiny v kalu | - |
| $w_{voda}$ | Hmotnostní zlomek vody v kalu | - |
| $\Delta H^{20}_{výp}$ | Výparné teplo vody při 20 °C | kJ/kg |
| $\Delta T$ | Teplotní rozdíl | K |

# SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

| symbol | význam |
|---|---|
| AOX | Adsorbable Organic Halogens (obsah halogenovaných organických sloučenin v odpadních vodách) |
| BAT | Best Available Technology (nejlepší dostupná technika) |
| BČOV | Biologický stupeň čistírny odpadních vod |
| BP | Bioplyn |
| CHSK | Chemická spotřeba kyslíku indikující množství chemicky oxidovatelných organických látek v odpadních vodách |
| CMP | Výroba buničiny silnější impregnací a rafinací za atmosférického tlaku |
| CRMP | Výroba rafinérové buničiny při atmosférickém tlaku |
| CTMP | Chemi-Thermo-Mechanical Pulping - výroba buničiny chemicko-termomechanickým způsobem |
| ČOV | Čistírna odpadních vod |
| DIP | De-inked pulp - zesvětlená látka - látka, vyrobená ze sběrového potištěného papíru (novin, časopisů) procesem zesvětlování |
| EFC | Elemental Chlorine Free - běleno bez použití elementárního chlóru |
| NK | Neodvodněný kal |
| NL | Nerozpuštěné látky |
| OK | Odvodněný kal |
| OV | Odpadní voda/y |
| PGW | Pressure Groundwood Pulping - tlaková výroba dřevoviny |
| RAS | Rozpuštěné anorganické látky (soli) |
| RCF | Recycled Fibre - regenerovaná vláknina, získaná zpracováním sběrového papíru |
| RL | Rozpuštěné látky |
| RMP | Refiner Mechanical Pulp - rafinérová mechanická buničina |
| SSK | Směsný surový kal |
| SGW | Stone Groundwood Pulping - výroba dřevoviny broušením na brusném kamenu |
| TCF | Totally Chlorine Free - buničina vyrobená zcela bez použití chlóru a jeho sloučenin |
| TMP | Thermo-Mechanical Pulping - termomechanická výroba buničiny |
| ZP | Zemní plyn |
| ZŽ | Ztráta žíháním |

# SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 2.1 Základní operace při vzniku papíru a celulózy [1] ..... 12
Obr. 2.2 Přehled procesů sulfátové celulózky [1] ..... 14
Obr. 2.3 Hlavní základní procesy výroby magnesiumbisulfitové buničiny [1] ..... 16
Obr. 2.4 Hlavní stupně výroby mechanické vlákniny [1] ..... 19
Obr. 2.5 Technologické schéma pro koncept přípravny látek pro zpracování sběrového papíru na materiál na výrobu krabic (dvouvrstvý testliner) [1]; ..... 22
Obr. 2.6 Hlavní prvky dvousítového papírenského stroje ..... 24
Obr. 2.7 Zjednodušené schéma vodních a látkových toků v papírně [1] ..... 26
Obr. 3.1 Integrované papírny, Oulu, Finsko ..... 28
Obr. 3.2 Biologický stupeň zpracování odpadních vod – aerační nádrž, Stora Enso Oyj, Veitsiluoto Mill, Kemi, Finsko ..... 29
Obr. 3.3 Gravitační stůl [5] ..... 30
Obr. 3.4 Pásový lis [5] ..... 30
Obr. 3.5 Moderní skládka [6] ..... 31
Obr. 3.6 Kapesní původce třídění odpadu pro zaměstnance papírny a celulózky Stora Enso Oyj, Veitsiluoto Mill [7] ..... 32
Obr. 3.7 Blokové schéma použití pevného odpadu vznikého v Stora Enso Oyj, Veitsiluoto Mill [7] ..... 33
Obr. 4.1 Buničina během výroby ..... 34
Obr. 4.2 Sušící stroj [8] ..... 35
Obr. 4.3 Technologické schéma výroby buničiny a krmného droždí [10] ..... 36
Obr. 4.4 Znečištění odpadních vod za posledních 20 let [10] ..... 37
Obr. 4.5 Schéma čistírenské linky navazující na výrobu celulózy v podniku Biocel Paskov a.s. ..... 39
Obr. 4.6 2. stupeň biologického čištění [8] ..... 41
Obr. 4.7 Odvoz vápněného kalu ..... 43
Obr. 4.8 Odvodněný vápněný kal ..... 44
Obr. 4.9 Závislost HHV a LHV na obsahu vody v kalu ..... 45
Obr. 5.1 Schéma anaerobní fermentace [16] ..... 50
Obr. 5.2 Schématické znázornění struktury buněčné stěny [2] ..... 51
Obr. 5.3 Technologické schéma laboratorního fermentačního zařízení [17] ..... 52
Obr. 5.4 Fermentory v laboratoři ..... 53
Obr. 5.5 Program Magic XBC ..... 53
Obr. 5.6 Sušící váhy ..... 54
Obr. 5.7 Pec ..... 55
Obr. 5.8 Graf pokusu č.1 ..... 56
Obr. 5.9 Graf pokusu č.2 ..... 58
Obr. 5.10 Vývoj složení plynů při biomethanizaci ..... 61
Obr. 6.1 Schéma zapojení varianty spalování bioplynu ..... 69
Obr. 6.2 Schéma zapojení kogenerační jednotky a účinnosti u kogenerace se spalovacím motorem ..... 70

# SEZNAM TABULEK

Tab. 4.1 Nátok na ČOV ..... 36
Tab. 4.2 Kvalita odpadních vod vypouštěných do recipientu [11] ..... 37
Tab. 4.3 Složení bio pojiva [14] ..... 44
Tab. 5.1 Skutečná produkce bioplynu v pokusu č.1 ..... 56
Tab. 5.2 Skutečná produkce bioplynu v pokusu č.2 ..... 58
Tab. 5.3 Složení fermentačních směsí ..... 59
Tab. 5.4 Hodnoty obsahu sušiny a ZŽ během pokusů ..... 60
Tab. 5.5 Informace o pokusech ..... 60
Tab. 5.6 Konečné naměřené složení plynných směsí ..... 60
Tab. 6.1 Rozměry nádrží ..... 63
Tab. 6.2 Denní produkce kalu ..... 64
Tab. 6.3 Koeficienty pro betonové stěny s izolací a teploty během fermentace [20] ..... 64
Tab. 6.4 Energie pro ohřev a tepelné ztráty u dvou a tří nádrží ..... 65
Tab. 6.5 Výhřevnost a složení vzniklého bioplynu ..... 65
Tab. 6.6 Výhřevnost a složení upraveného bioplynu ..... 67
Tab. 6.7 Výhřevnost a složení zemního plynu ..... 68
Tab. 6.8 Bioplyn na ohřev nádrží a náhradu ZP u dvou a tří nádrží ..... 69
Tab. 6.9 Data kogenerační jednotky KLASIK MGW 700 ..... 70
Tab. 6.10 Data kogenerační jednotky STRATOS MGW 350 ..... 71
Tab. 6.11 Tepelná bilance v kogenerační jednotce ..... 72
Tab. 6.12 Výroba elektřiny spalováním kalového plynu ..... 72
Tab. 6.13 Úspora za odvoz kalu při zavedení fermentace ..... 73
Tab. 6.14 Finanční úspora při nahrazení zemního plynu bioplynem ..... 73
Tab. 6.15 Finanční zisk a úspora při zavedení kogenerační jednotky ..... 74

# SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č.1: Schéma čistírenské linky navazující na výrobu celulózy v podniku Biocel Paskov a.s.

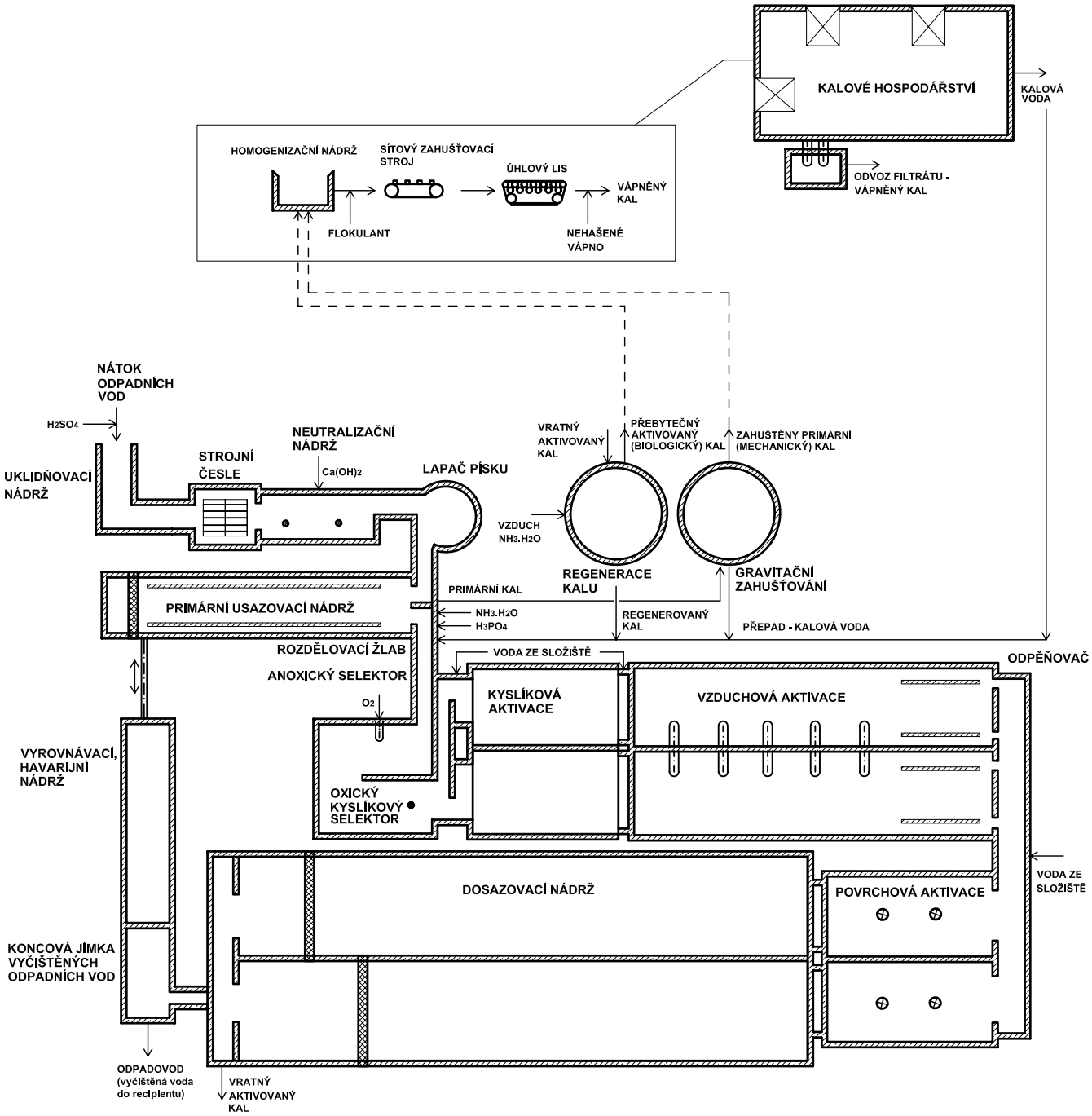
Příloha č.2: Výsledky laboratorního rozboru kalu

Příloha č.3: Datový disk obsahující:
a) Diplomovou práci v elektronické formě (pdf).
b) Fotografie pořízené v laboratoři.

Příloha č.1:

# SCHÉMA ČISTÍRENSKÉ LINKY NAVAZUJÍCÍ NA VÝROBU CELULÓZY V PODNIKU BIOCEL PASKOV a.s.

Počet stran: 1




**MECHANICKÉ PŘEDČIŠTĚNÍ:**

uklidňovací nádrž
strojní česle - česlovna
neutralizační nádrž
lapák písku
podélná usazovací nádrž s jímkou plovoucího kalu
čerpací stanice primárního kalu
havarijní jímka s čerpadly

**BIOLOGICKÉ ČIŠTĚNÍ:**

1. stupeň
- rozdělovací žlab
- anoxický selektor
- oxický kyslíkový selektor
- dvě paralelní linie kyslíkové aktivace
- dvě paralelní linie vzduchové aktivace **I.** stupně

2. stupeň
- dvě paralelní linie povrchové aktivace **II.** stupně
- dvě paralelní linie dosazovacích nádrží
- koncová jímka vyčištěných vod
- regenerace kalu

**KALOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ:**

gravitační zahušťování kalu
strojní zahušťování kalů
- homogenizační nádrž
- dvě kaskády sítových zahušťovacích strojů
- dvě kaskády úhlových lisů

Příloha č.2:

# VÝSLEDKY LABORATORNÍHO ROZBORU KALU

Počet stran: 2

Vzorek kalu určený k rozboru byl odebrán dne 9. srpna 2005 v Biocelu Paskov. Samotné rozbory byly provedeny laboratořemi RWTÜV Praha, s. r. o. pobočka Brno ve dnech 10. až 30. srpna 2005. U vzorku byly provedeny následující zkoušky :

- LPP 10 stanovení Si, Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Ca, Na, K, S, Cu, V, Ni, Cr, Zn, As, Se, Mo
- LPP 52 stanovení obsahu vody (ČSN 44 1377)
- LPP 53 stanovení obsahu popela (ČSN ISO 1171)
- LPP 54 vážková metoda stanovení prchavé hořlaviny
- LPP 55 stanovení spalného tepla a výpočet výhřevnosti (ČSN ISO 1928)
- LPP 56 stanovení vodíku a uhlíku v tuhých palivech (ČSN 44 1355)
- LPP 57 stanovení dusíku v tuhých palivech (ČSN 44 1356)
- LPP 58 stanovení forem síry (ČSN 44 1379, ČSN 44 1379, ČSN 44 1358/15)

Výsledky zkoušek jsou shrnuty v následujících tabulkách.

**Tabulka 1 Výsledky rozboru kalu**

| | Vzorek v dodaném stavu | Vzorek bezvodý | Hořlavina vzorku |
|---|---|---|---|
| Voda hrubá [% hm.] | 78,04 | - | - |
| Voda zbytková [% hm.] | 2,32 | - | - |
| Voda celková [% hm.] | 80,36 | - | - |
| Popel [% hm.] | 1,97 | 10,01 | - |
| Hořlavina [% hm.] | 17,67 | 89,99 | 100,00 |
| Spalné teplo při 25°C [$kJ.kg^{-1}$] | 3817 | 19436 | 21598 |
| Výhřevnost při 25°C [$kJ.kg^{-1}$] | 1582 | 18091 | 20103 |
| Prchavá hořlavina [% hm.] | 14,97 | 76,24 | 84,72 |
| Neprchavá hořlavina [% hm.] | 2,70 | 13,75 | 15,28 |
| Vodík H [% hm.] | 1,20 | 6,13 | 6,81 |
| Uhlík C [% hm.] | 8,68 | 44,18 | 49,09 |
| Dusík N [% hm.] | 1,12 | 5,70 | 6,33 |
| Kyslík $O_d$ [% hm.] | 6,53 | 33,24 | 36,24 |
| Chlor Cl [% hm.] | 0,01 | 0,06 | 0,07 |
| Síra prchavá $S_{vk}$ [% hm.] | 0,13 | 0,68 | 0,76 |
| Síra v popelu $S_a$ [% hm.] | 0,01 | 0,04 | - |
| Síra veškerá $S_t$ [% hm.] | 0,14 | 0,72 | - |

**Tabulka 2 Chemické složení popele**

| | [% hm.] |
|---|---|
| $SiO_2$ | 32,14 |
| $Fe_2O_3$ | 5,52 |
| $MnO_2$ | 0,48 |
| $Al_2O_3$ | 13,80 |
| $TiO_2$ | 0,58 |
| CaO | 7,49 |
| MgO | 15,59 |
| $Na_2O$ | 2,88 |
| $K_2O$ | 1,94 |
| $SO_3$ | 1,12 |
| $P_2O_5$ | 17,25 |
| $CO_2$ | - |

V Brně dne 13. září 2005

Vladimír Ucekaj

Příloha č.3:

CD