

Bioplynová technologie – slibný způsob nakládání s rostlinnou biomasou kontaminovanou radionuklidy

Jan Škrkal¹, Miroslav Kajan², Věra Záhorová¹

¹ SÚRO, v.v.i. , Bartoškova 28, 14000 Praha; ² Enki, o.p.s., Dukelská 145, 379 01 Třeboň



Výsledky projektu bezpečnostního výzkumu Program BV III/1 - VS

Likvidace radiačně kontaminované biomasy po havárii JE-distribuce v krajině,
logistika sklizně, využití bioplynovou technologií.

(kód projektu VI20172020098)

Radiační havárie během vegetační sezóny

Následky:

kontaminace rozsáhlých zemědělských ploch

kontaminovaná biomasa

vyloučení ze spotřeby

Využití zasažené biomasy a půdy

Bioplynové stanice – zdroj tepla a elektrické energie

Vypracována „Ověřená technologie“

Byly provedeny testy

laboratorní poloprovozní experiment – modelová bioplynová stanice o objemu 25 L

provozní testy – jihočeská komerční BPS o elektrickém výkonu 1MW

Principy zpracování biomasy v BPS

Anaerobní fermentace (metanizace, digesce) – souborem procesů, při nichž směsná kultura fakultativně anaerobních a anaerobních mikroorganismů postupně rozkládá biologicky rozložitelnou organickou hmotu bez přístupu vzduchu.

Produkty: bioplyn (směs plynů CH_4 , CO_2 , H_2 , N_2 , H_2S) a digestát.

Majoritními plyny: metan (40 – 80 objemových %) a oxid uhličitý.

Digestát (fermentační zbytek) je tvořen nerozloženou resp. částečně rozloženou biomasou a narostlou mikrobiální biomasou.

Energetické bilance:

- 90 % energie získané mikrobiálním rozkladem je transformováno do bioplynu (metanu),
- 5 % je využito k růstu mikrobiální biomasy
- 5 % se dissipuje jako reakční teplo

Faktory ovlivňující proces anaerobní fermentace

teplota – mezofilní reaktory 35 až 43°C; pH – optimálně 6,5-7,5; nutrienty (N, P); mikronutrienty (Na, K, Ca, Fe, S, Mg, Se, W); růstových faktorů; růstové faktory; toxické a inhibující látky (mastné kyseliny a amoniak v nedisociované formě); technologické faktory – nejdůležitější je míchání a doba zdržení (minimálně 20 až 40 dní)

Příprava a uložení biomasy: silážování, silážní žlaby

Fermentační reaktory: fermentory

Uložení digestátu: skladovací nádrže – vyvážení

Laboratorní experimenty

Příprava kontaminované travní a kukuřičné siláže

Kontaminovaná siláž byla připravena do mikrosilážních nádob o objemu 7,9 l rozprašováním roztoku ^{134}Cs o aktivitě 3 kBq/l resp. 4,1 kBq/l.



Fermentace

25 l vsádkový fermentor, vyhřívání dnem, termoregulace, míchání, výpušť, 200 l vak na bioplyn

Postup

Fermentor plněn: inokulem, kukuřičnou nebo travní siláží a teplou vodou tak, aby objem náplně byl přibližně 20 l

Odebráno: několik vzorků siláže ke stanovení aktivity ^{134}Cs a sušiny

Nastaveno: přerušované míchání, vyhřívání na cca. 40 °C

Jímání bioplynu: přes probublávačku 200 l vakem

Průtok měřen: odměrným válcem při experimentech 4 – 6

Laboratorní experimenty

Dále odebráno

několik 200 ml vzorků digestátu v průběhu experimentů č. 5 a 6 s časovým odstupem 200 ml digestátu, ke sledování časového vývoje aktivity ^{134}Cs .

Aktivita radionuklidů

Hmotnostní aktivita ^{134}Cs , ^{137}Cs a ^{40}K

polovodičová spektrometrie s využitím germaniových HPGe detektorů

pro kvantifikaci použity energie 605 a 796 keV (^{134}Cs), 662 keV (^{137}Cs) a 1462 (^{40}K)

Provedena separace digestátu

analytickými sítí s čtvercovými oky o rozměrech 1 mm a 0,1 mm.

Vznikly frakce: hrubý, jemný separát, fugát

Odebrány vzorky pro stanovení ^{134}Cs .

Vzhledem k tomu, že jemná frakce zanášela síto, bylo jemného separátu připraveno jen malé množství potřebné pro stanovení aktivity jen při experimentech 2 a 3.



Přehled fermentačních experimentů

exp.	interval	délka	inokulát		biomasa	kont. roztok
		den	původ	základ		kBq
1	16.8. – 23.10.18	68	Třeboň	KS	KS nekont.	
2	23.10.18 – 14.1.19	83	Jaroměř	řepa	KS kont. Cs-134	
3	26.2. – 14.5.19	77	Lhota p. L.	KS	TS kont. Cs-134	
4	28.5. – 12.7.19	45	Lhota p. L.	KS	TS kont. Cs-134	
5	27.8. – 12.12.19	107	Lhota p. L.	KS	KS nekont.	~20
6	19.5. – 13.8.20	86	Třeboň	KS	KS nekont.	192,2

Poznámky k tabulce: KS nekont. – nekontaminovaná kukuřičná siláž, KS kont. – kontaminovaná kukuřičná siláž, TS kont. – kontaminovaná travní siláž; v případě experimentů 5 a 6 byl kontaminační roztok přidáván přímo do fermentoru; délka – od počátku do ukončení experimentu; Lhota p. L. - Lhota pod Libčany

Nativní hmotnostní bilance

Součet hmotnosti digestátu a bioplynu vyšší než celková hmotnost „směsi“ a to v průměru o 5,5 %. To představuje při průměrné hmotnosti směsi 22 kg asi 1,2 kg nativní hmoty navíc. (vynechán 3 experiment, kdy byla celková hmotnost digestátu odhadnuta z poměru celkové aktivity ^{134}Cs v digestátu a ve vstupní směsi a vynásobením celkovou hmotností směsi)

Zvýšené množství produktů je konzistentní. → do fermentoru dostávala voda a to skrze těsnicí mechanismus míchadla. Zdrojem může být těsnicí voda, která byla do sifonu dodávána

Nedocházelo k žádným skrytým ztrátám hmoty, vyjma bioplyn, který byl jímán v plastovém vaku.

exp.	vstupy						výstupy			Δ
č.		siláž	inokulát	voda	soda	směs	digestát	V + Z	bioplyn	
		kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	%
2	KS	4,00	10,2	8,2	0,23	22,6	22,9		0,42	3,11
3	TS	3,70	5,11	15,5	0,22	24,5	31,0		0,36	27,85
4	TS	3,51	3,93	14,9	0,20	22,6	22,7		0,71	3,63
5	KS	4,03	3,67	10,8	0,53	19,0	19,4	1,23	0,76	12,80
6	KS	2,53	6,97	11,9	0,36	21,7	19,5	2,23	0,55	2,51
AP		3,55	5,98	12,24	0,31	22,08	23,09		0,56	9,98
σ_{AP}		0,27	1,21	1,36	0,06	0,90	2,11		0,08	6,20
Min.		2,53	3,67	8,15	0,20	18,99	19,43		0,36	2,51
Max.		4,03	10,20	15,50	0,53	24,53	31,00		0,76	27,85

Bilance suché hmoty

Vyplývá z ní vyšší množství suché hmoty na vstupu než na výstupu a to průměrně o 10,2 %. Rozdíl je způsoben chybou stanovení nativní hmotnosti a sušiny.

0,77 kg suché hmoty přeměnilo na bioplyn, což odpovídá 50,6 % hmotnosti organické hmoty.

Poznámky k tabulce: Vstupy – hlavní suroviny (siláž, inokulát, voda, soda); směs – celkové množství vstupních surovin; digestát – bez odebraných vzorků i ztrát (V + Z); Δ - relativní rozdíl mezi množstvím směsi a digestátu (směs – digestát/směs*100); AP – aritmetický průměr; σ_{AP} – směrodatná odchylka průměru; min. – minimum; max. – maximum; * – nativní hmotnost byla dopočtena z poměru aktivit v digestátu a ve směsi a celkové hmotnosti směsi

Laboratorní experimenty – bilance aktivity

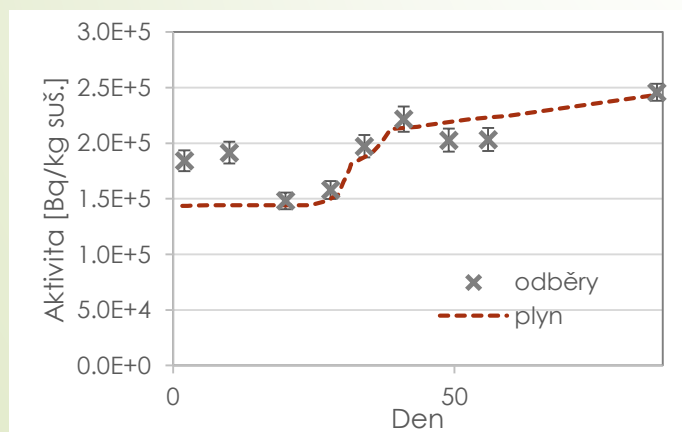
Nativní aktivita

Pro experimenty 5 a 6 bylo ^{134}Cs do fermentoru přidáváno individuálně.

Nativní aktivita se ve fermentoru snížila a to v průměru o 8,3 %, nejvíce při exp. 3 (o 21 %) a nejméně při exp. 2 (o 1,2 %). To je v souladu s nativní hmotovou bilancí, ze které plyne, že se do fermentoru prostřednictvím těsnícího mechanismu dostává voda.

Aktivita na sušinu

Aktivita se v suché hmotě digestátu zvýšila o 28 – 75 %, v průměru o 46,3 %. Tato hodnota je v souladu s bilancí suché hmoty, ze které plyne, že se při fermentaci průměrně ubylo 43 % suché hmoty.



Exp. 6 – experimentální hodnoty proložené hodnotami vypočtenými z celkové vložené aktivity, hmotnosti sušiny směsi na počátku experimentu a kumulativní hmotnosti bioplynu

Vývoj bioplynu během experimentů nebyl rovnoměrný, byl charakteristický několika maximy, a proto není možno popsat vzrůst aktivity jednoduchou matematickou funkcí.

exp. č.	vsádka	vstupy		výstupy	Δ dig - směs.
		siláž	směs	digestát	
		Bq/kg	Bq/kg	Bq/kg	%
2	KS	90,5	16,0	15,8	-1,2
3	TS	187,3	28,3	22,4	-21
4	TS	299	46,5	45,1	-3,0
5	KS	5612	1229	1123	-8,6
6	KS	75270	9910	9157	-7,6
AP					-8,3
Min.		91	16	16	-21
Max.		75270	9910	9157	-1,2

exp. č.	vsádka	vstupy		výstupy	Δ dig - směs.
		siláž	směs	digestát	
		Bq/kg	Bq/kg	Bq/kg	%
2	KS	2,62E+2	1,60E+2	2,23E+2	39,1
3	TS	5,93E+2	3,99E+2	5,12E+2	28,4
4	TS	9,48E+2	6,61E+2	1,16E+3	75,8
5	KS	1,84E+4	1,47E+4	2,28E+4	54,9
6	KS	1,91E+5	1,84E+5	2,46E+5	33,4
AP					46,3
Min.		2,62E+2	1,60E+2	2,23E+2	28,4
Max.		1,91E+5	1,84E+5	2,46E+5	75,8

Poznámka: Směs – získaná spojením všech surovin

Komerční bioplynová stanice

Jižní Čechy, 1 MW, 2 silážní žlaby, 2 fermentory, postfermentor, 2 sklady, 2 kogenerační jednotky

Metody

Odběry

Vstupy: kukuřičná a travní siláž, GPS, pšenice;

Výstupy: – digestát, aerosolový filtr

Období: březen 2017 – květen 2020

Frekvence a množství: kukuřičné a travní siláže, GPS, pšenice, digestát – měsíčně 3 L/vzorek; aerosoly – 6 ks za celé období

Místo odběru: vstupní suroviny – silážní žlaby; digestát – výstup z postfermentoru; aerosol – před kogeneračními jednotkami o elektrickém výkon 175 kW a 896 kW

Sušina

v malém množství vzorku minimálně 50 g do konstantní hmotnosti při teplotě 105°C.

Měření

Polovodičové germaniové HPGe detektory

Forma: Biomasa – v nativním stavu nebo sušená při pokojové teplotě; digestát – nativní

Geometrie: biomasa, digestát – 3 litrová Marinelliho nádoba; aerosolový filtr – masťovka 200 ml

Využití energie: 662 keV (^{137}Cs), 1460 keV (^{40}K)

Vyhodnocení: Genie 2000, Canberra

Statistické vyhodnocení

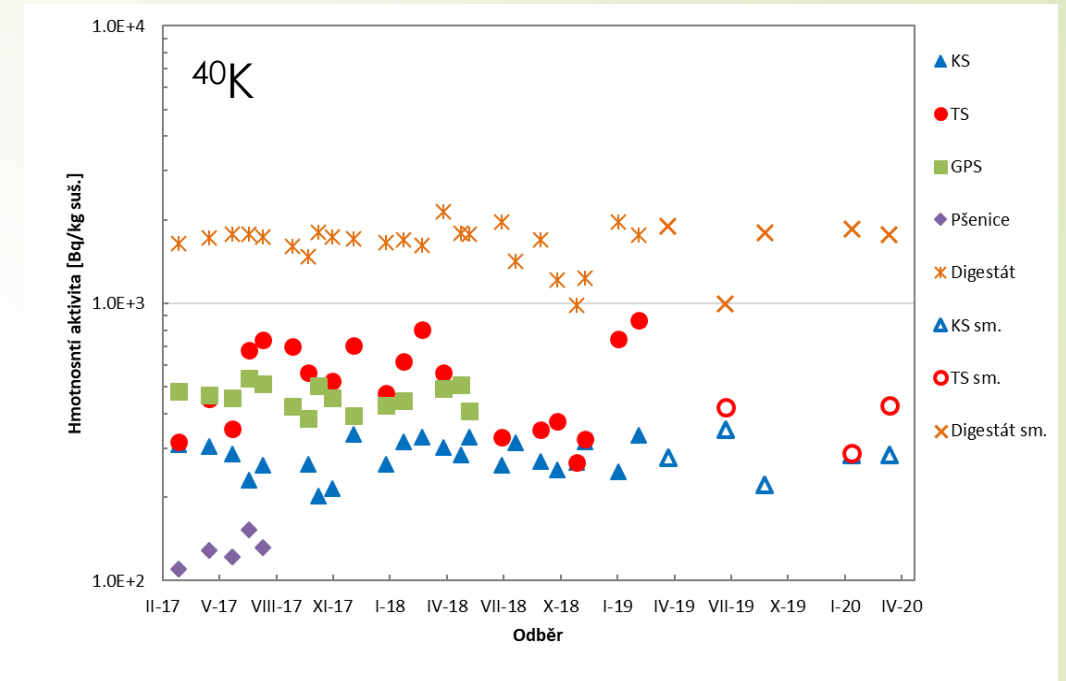
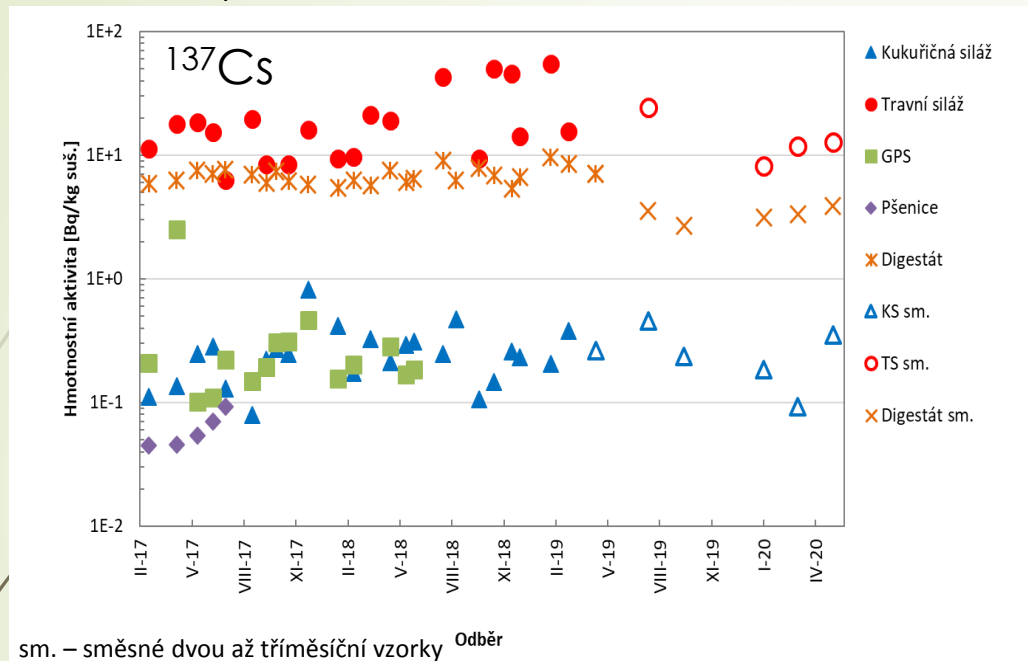
Program R(x) (R Development Core Team, 2011)

Výpočet založen: na předpokladu log-normálního rozložení změřených hmotnostních aktivit;

Charakteristiky: geometrický průměr (GP), geometrická směrodatná odchylka (GSD) a aritmetický průměr (AP)

Komerční bioplynová stanice – Aktivity

analyzováno 29 vzorků kukuřičné siláže a digestátu, 23 vzorků travních siláží, 15 vzorků GPS a 5 vzorků pšenice 6 aerosolových filtrů



Aerosol

Odběr	Objem	Kogen.	MVA	Cs-137	KSN	K-40	KSN
	m3	kW		Bq/m3	Bq/m3	Bq/m3	Bq/m3
20.4.2016	1600000	175		1,1E-7	2,2E-8	5,1E-6	8,1E-7
28.8.2017	1100000	175		8,8E-8	2,0E-8	1,6E-5	1,8E-6
15.9.2019	1610000	175	<	1,5E-7		2,6E-6	8,7E-7
15.9.2019	3700000	896	<	8,6E-8		9,2E-7	4,1E-7
10.7.2020	570000	175	<	2,3E-7		8,9E-6	2,3E-6
12.8.2020	2677200	896	<	4,9E-8		1,3E-6	4,1E-7
AP				9,8E-8		5,9E-6	6,0E-6
GP						3,6E-6	

Korekce pronikavosti: objemové aktivita vynásobena faktorem 10

Aktivita: 1,1E-7 Bq/m3 a nižší

Dekontaminační faktor (DF) procesu přeměny biomasy na bioplyn: ^{137}Cs – 3,8E6; ^{40}K – 25E6

Komerční bioplynová stanice – Bilance hmoty

Složka	Hmotnost
	t
Kukuřičná siláž	44986
Travní siláž	4004
GPS	2375
Pšenice	368
Ostatní (soda, mikroprvky, močovina)	33,2
Voda	9023
Σ vstupy	60790
Výstupy	
Digestát	49160
Bioplyn	18472
Σ výstupy	67632

Nativní hmotnost

Průměrná měsíční hmotnost vsádky činila 1520 t (tedy asi 50 t denně) a z toho 15 % představovala přidaná voda.

Z bilanční vyplývá, nižší hmotnost vstupů o 11 % nižší výstupů.

Nejvyšší rozdíl 20 % byl v roce 2017 naopak nejnižší 6 % v roce 2020.

Sušina

Vyprodukováno 23 tis. t suš. produktů: 4,1 tis. t suš. digestátu a 18 tis. t bioplynu -> množství kontaminované sušiny biomasy se snížilo 5 ×

Komerční bioplynová stanice

Bilance nativní aktivity ^{137}Cs

		KS	TS	GPS	Pšenice	Vstupy	Digestát
GP	Bq/kg n.	0,088	5,6	0,06	0,051		0,505
GSD		1,74	1,77	1,59	1,42		1,35
Množství	t n.	4,5E+4	4,0E+3	2,4E+3	3,7E+2	5,2E+4	4,9E+4
ΣA (GP)	Bq	3,94E+6	2,25E+7	1,43E+5	1,87E+4	2,66E+7	2,48E+7
Δ (GP)	%	-6,7					
AP	Bq/kg n.	0,102	6,61	0,067	0,054		0,529
ΣA (AP)	Bq	4,59E+6	2,65E+7	1,59E+5	1,98E+4	3,12E+7	2,60E+7
Δ (AP)	%	-16,8					
GP/GSD	Bq/kg n.	0,050	3,18	0,038	0,036		0,374
GP*GSD	Bq/kg n.	0,152	9,93	0,096	0,072		0,682
Dolní mez	Bq	2,3E+6	1,3E+7	9,0E+4	1,3E+4	1,5E+7	1,8E+7
Horní mez	Bq	6,9E+6	4,0E+7	2,3E+5	2,7E+4	4,7E+7	3,4E+7

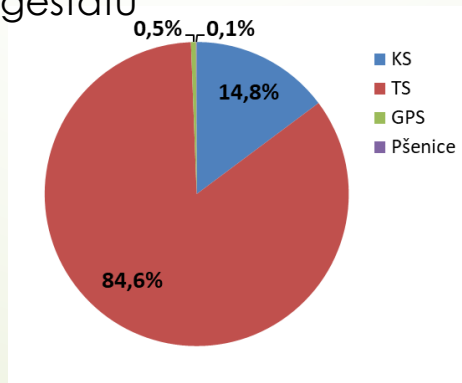
Poznámky: ΣA (GP/AP) – sumární aktivita za celé období; Δ (GP/AP) = (digestát - vstupy)/vstupy; Dolní mez = GP/GSD*Množství; Horní mez = GP*GSD*Množství; použity nativní aktivity

Změny nativní aktivity ^{137}Cs během fermentačního procesu

	Hmotnostní aktivita nativní
	Bq/kg
Biomasa	0,51
Vstupní hmota	0,438
Digestát na výstupu	0,505

Poznámky: Biomasa – aktivita byla vypočtena s využitím GP vážením celkovou hmotou jednotlivých vstupních složek; Vstupní hmota – všechny složky přidávané do fermentoru

Travní siláž – hlavní zdroj ^{137}Cs v digestátu



Aerosol:

(13,8 mil. Nm³) bioplynu × (1E-7 Bq/m³) → odešlo méně než 1 Bq ^{137}Cs a obsah ^{137}Cs v aerosolu je zanedbatelný.

Celková aktivita:

vstupy – 26,6 MBq

výstupy (digestát, aerosol) – 24,8 MBq

Příčina 6,7 % rozdílu: nejistota stanovení průměrné hodnoty aktivity ^{137}Cs především v travní ale i v kukuřičné siláži, kde rozpětí aktivit dosahovalo až jeden řád.

Interval spolehlivosti (GP/GSD – GP*GSD)

digestát: 0,374 – 0,682 Bq/kg
=> rozpětí hodnot 18 – 33 MBq

vstupy: 15 – 47 MBq

Obsah ^{137}Cs ve vstupních a výstupních surovinách můžeme v rámci nejistoty prohlásit za stejný.

Komerční bioplynová stanice – bilance aktivity ^{137}Cs na sušinu

	A(GP)	Množství	Podíl	Σ A (GP)	Sušina	A(GP)	Množství	Podíl
	Bq/kg n.	t n.	%	Bq	%	Bq/kg s.	t s.	%
KS	0,088	4,5E+4	74,0	3,94E+6	37,8	0,231	1,7E+4	87,4
TS	5,6	4,0E+3	6,6	2,25E+7	34,8	16,2	1,4E+3	7,2
GPS	0,06	2,4E+3	3,9	1,43E+5	29,7	0,203	7,0E+2	3,6
Pšenice	0,051	3,7E+2	0,6	1,87E+4	86,1	0,059	3,2E+2	1,6
Soda		8,6E+0	0,014		100,0		8,6E+0	0,044
Mikroprvky		2,4E+1	0,039		100,0		2,4E+1	0,123
Močovina		6,5E-1	0,0011		100,0		6,5E-1	0,0033
Voda		9,0E+3	14,8		0,0		0,0E+0	0,0
Vstupy	0,438	6,08E+4		2,66E+7	38,2	1,37	1,9E+4	
Digestát	0,505	4,9E+4	72,7	2,48E+7	8,41	6,01	4,1E+3	18,3
Bioplyn	7,5E-8	1,8E+4	27,3	1,38E+0	100	7,5E-08	1,8E+4	81,7
Výstupy		6,76E+4		2,48E+7		1,10	2,3E+4	

Poznámky: A(GP) – geometrický průměr aktivity vztážený na nativní (n.) nebo suchou (s.) hmotnost; Σ A (GP) – celková aktivita; Podíl – relativní hmotnostní podíl k celkové hmotnosti vstupů resp. výstupů

Průměrná aktivita

biomasy – 1,37 Bq/kg
suš. tzn. je 4,4 × nižší než
v sušině

digestát – 6,01 Bq/kg)

digestát / biomasa =
4,4

**Bioplyn tedy představuje
asi 4/5 celkové suché
hmoty.**

Bilance ^{40}K je posunuta v porovnání s ^{137}Cs opačným směrem. Celková aktivita vstupů je 5,9 GBq a výstupů (digestátem, aerosol) – 6,8 GBq. S digestátem odešlo podle výpočtu z fermentoru tedy o asi 16 % více ^{40}K . Střední hodnoty (GP, AP) lépe popisují skutečnou aktivitu ^{40}K ve vstupních i výstupních složkách než je tomu u ^{137}Cs . To naznačuje, že chyba ve stanovení množství je spíše u vstupních surovin nebo u digestátu než u bioplynu. Potom rozdíl v bilanci aktivity ^{137}Cs může být vyšší než 6 % a to až 16 %.

S využitím sušin biomasy vychází průměrná hodnota aktivity ^{40}K v vstupní biomase rovna 301 Bq/kg suš. tj. 5,5 × nižší než v suché hmotě digestátu.

Závěry

Laboratorní experimenty

- Z úbytku suché hmoty ve fermentoru při experimentech 2 – 6 vyplývá průměrný úbytek biomasy 50,6 %
- Nativní aktivita digestátu se během experimentů 2 – 6 snížila v průměru o 8,3 %. V ideálně izolovaném fermentoru. Vzhledem k průměrné počáteční hmotnosti směsi 22,1 kg a průměrnému úbytku biomasy 0,77 kg by došlo ke zvýšení nativní aktivity o 3,5 %.
- Zvýšení aktivity v sušině siláže průměrně o 46,3 % bylo úměrné celkovému úbytku suché hmoty ve fermentoru.
- Při rozdělení digestátu 1 mm sítí se nativní aktivita v získaných frakcích fugátu a separátu navzájem nelišila a nelišila se ani od digestátu. Aktivita sušiny byla ve fugátu, tj. frakci s nižší sušinou vyšší. Došlo tedy k obohacení suché hmoty fugátu ^{134}Cs a naopak ochuzení separátu. Poměr aktivity v obou frakcích je závislý na účinnosti separace kapalné a pevné složky.

Komerční bioplynová stanice

- Celková nativní aktivita ^{137}Cs v digestátu byla vůči aktivitě ve vstupních složkách o 6,7 % nižší. Pokud zvažíme rozdíl mezi celkovým množstvím vstupních surovin, jde rozdíl až 17,7 %. Tento rozdíl není vysoký a vzhledem k širokému 4 řádovému rozpětí aktivit ^{137}Cs v nativní biomase je spojený především s nejistotou výpočtu GP.
- Zvažované možnosti úniku:
 - 1) Únik silážních šťáv do podloží mimo silážní žlab; Nebylo možno odebrat měřitelné množství silážních šťáv. Silážní žlaby v bioplynových stanicích jsou obvykle vybaveny záchytnou kanalizací.
 - 2) Únik radionuklidů s bioplynem do ovzduší po spálení v kogeneračních jednotkách. Změřena objemová aktivita ^{137}Cs aerosolu $1,1\text{E}-7 \text{ Bq/m}^3$ a nižší a vypočten dekontaminační faktor přestupu ^{137}Cs z digestátu do bioplynu je $3,8\text{E}6$ a vyšší -> téměř veškeré ^{137}Cs přechází do digestátu
- Významné redukci biomasy ve formě úbytku organické hmoty přeměněné na bioplyn. S bioplynem uniklo z fermentoru celkem 80 % hmotnosti sušiny biomasy.
- Aktivita byla tedy na výstupu z postfermentoru ($0,505 \text{ Bq/kg}$) o 15 % vyšší než aktivita ve vstupní mase ($0,438 \text{ Bq/kg}$), a její změna byla tak úměrná změně hmotnosti způsobené přidanými surovinami a produkcí bioplynu. Rozdíl oproti očekávání (tj. 30 % zvýšení) je způsoben chybami ve stanovení hmotnosti surovin a aktivity. Můžeme říct, že z hlediska ochrany pracovníků před ozářením je zvýšení aktivity během fermentačního procesu nevýznamné.

Hlavními výhodami technologie

- relativně rychlá konzervace a uskladnění velkého množství biomasy v silážních žlabech bioplynových stanic,
- významná redukce množství organické hmoty při zpracování radiačně kontaminované biomasy v bioplynových stanicích na bioplyn a digestát bezpečné použití vznikajícího bioplynu k výrobě elektrické energie a tepla v kogeneračních jednotkách,
- možnost využití elektrické energie a tepla vyrobených z bioplynu k výrazné redukci objemu a hmotnosti digestátu tzn. frakce, do které přechází kontaminace z biomasy,
- zachování zemědělské produkce v kontaminované lokalitě.