

## PERSPECTIVES OF BIOGAS PRODUCTION WITH TAKING INTO CONSIDERATION REACTION MECHANISM IN THE RANGE OF QUANTITATIVE AND QUALITATIVE ANALYSES OF FERMENTATION PROCESSES

### Summary

*The results of laboratory investigations of influence of chemical constitution of substrates mixture on processes of fermentation. Investigations showed that essential influence on efficiency of fermentation has the composition of substrates mixture.*

## PERSPEKTYWY WYTWARZANIA BIOGAZU PRZY UWZGLĘDNIENIU MECHANIZMÓW REAKCJI W ZAKRESIE ANALIZY ILOŚCIOWEJ I JAKOŚCIOWEJ PROCESÓW FERMENTACJI

### Streszczenie

*W pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych wpływu składu chemicznego mieszanin substratów na procesy fermentacji. Badania przeprowadzono w zakresie obniżonej do około 6% zawartości suchej masy. Porównanie przebiegu fermentacji zakiszanej kukurydzy oraz odpadów celulozowych wykazały, iż istotny wpływ na wydajność fermentacji ma skład mieszaniny substratów. Przy porównaniu wskazano na inhibujące działanie pulpy celulozowej.*

### 1. Wstęp

Obecna sytuacja gospodarcza w Polsce i innych krajach UE sprzyja rozwojowi przedsiębiorczości. Bezpośrednio po przemianach ustrojowych w Polsce notowano nadwyżkę produkcji energii elektrycznej powodowaną odejściem od wiodącej roli przemysłu ciężkiego [1]. Rolnictwo krajowe, wcześniej energochłonne, obecnie działa w sytuacji wydajnych i coraz bardziej energooszczędnych systemów maszynowych. Oczywiście w sytuacji wzrostu cen środków produkcji np. nawozów oraz paliw i powszechnego obniżania cen żywności kosztem jej producentów stale obserwuje się sytuację funkcjonowania gospodarstw rolnych na granicy opłacalności. Nadchodzą jednak daleko idące zmiany prognozowane tzw. minięciem się krzywej podaży energii elektrycznej z jej popytem około roku 2012 lub 2014 i zaistnieniem sytuacji niedoboru energii elektrycznej w kraju. Obecnie ministerstwo gospodarki już informuje, iż nasz kraj stał się z końcem 2008 roku oficjalnie importerem węgla kamiennego netto na cele energetyczne.

### 2. Unia Europejska a rozwój rynków energii w Polsce

Nałożenie na kraje UE obowiązku pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych wytworzyło sytuację, w której niedawny producent żywności może stać się ważnym producentem energii. Biorąc pod uwagę to, iż rolnictwo za swój cel przyjęło priorytet żywnościowy, produkcję energii powinno generować z substancji odpadowych. Należy też wspomnieć o poważnych korzyściach finansowych nadchodzących zmian dla rolników, którzy zdecydują się na produkcję energii. Efekty przemysłanej strategii, która przynosi korzyści gospodarce i rolnikom zaangażowanym w produkcję energii elektrycznej i ciepłej widać u naszych zachodnich sąsiadów [14].

Na podstawie umów z Komisją Europejską Polska zobowiązała się do rozwoju energetyki odnawialnej i

osiągnięcia w 2010 r. 7,5% energii wytwarzanej ze źródeł odnawialnych (OZE), zaś w 2014 r. 60% energii z OZE musi być wytwarzanych z biomasy. Aby to osiągnąć, niezbędne jest bardzo szerokie wprowadzenie upraw roślin na cele energetyczne w krajowym rolnictwie łącząc je z maksymalnym wykorzystaniem odpadów rolniczych i przemysłu rolno-spożywczego.

### 3. Znaczenie biomasy oraz fermentacji w strukturze pozyskiwania energii

Według definicji Unii Europejskiej biomasa oznacza podatne na rozkład biologiczny frakcje produktów, odpady i pozostałości przemysłu rolnego (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i związanych z nim gałęzi gospodarki, jak również podatne na rozkład biologiczny frakcje odpadów przemysłowych i miejskich [2].

Tak szerokie rozumienie trzeciego co do wielkości na świecie, naturalnego źródła energii powoduje, że istnieje szerokie spektrum możliwości uzyskania energii odnawialnej. Wchodzące w skład biomasy odpady nie powinny pozostawać bez zabezpieczenia związanego z emisjami gazowymi. Zgodnie z przepisami obowiązującymi w Unii Europejskiej składowanie odpadów organicznych może odbywać się jedynie w sposób zabezpieczający przed niekontrolowanymi emisjami metanu. Gaz wysypiskowy musi być spalany w pochodni lub w instalacjach energetycznych, a odchody zwierzęce fermentowane.

Biogaz powstający w wyniku fermentacji beztlenowej składa się w głównej mierze z metanu (od 40 do 70%) i dwutlenku węgla (około 40 do 50%), ale zawiera także inne gazy, m. in. azot, siarkowodór, tlenek węgla, amoniak i tlen. Metan, główny składnik biogazu jest kilkakrotnie razy silniejszy i bardziej szkodliwy niż CO<sub>2</sub>. Do produkcji energii cieplnej lub elektrycznej może być wykorzystywany biogaz zawierający powyżej 40% metanu.

#### 4. Badania nad nowymi źródłami substratów do pozyskiwania biogazu

Uzasadnieniem podjęcia tematu jest fakt coraz szerszych prób zastosowania do produkcji biogazu materiałów, które odbiegają od tradycyjnie stosowanych nawozów naturalnych (obornika i gnojowicy), odpadów komunalnych czy osadów ściekowych. Okazuje się bowiem, że np. kukurydza przeznaczona na produkcję biogazu pozwala na wyprodukowanie średnio 10 krotnie większej ilości metanu niż gnojowica [14]. Wobec szerokich perspektyw rozwoju produkcji energii odnawialnej na bazie biogazu nasuwa się więc konieczność badań nad poszukiwaniem znacznie wydajniejszych surowców bazowych od dotychczas stosowanych.

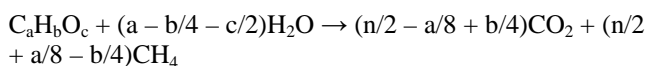
Aktualnie istnieje szereg wyników badań opisujących efektywność wytwarzania biogazu z tradycyjnych substratów, czyli gnojowicy i ścieków [3, 4, 5, 14]. Tymczasem, co należy podkreślić, brak jest wyczerpujących badań wskazujących na efektywność i opłacalność wytwarzania metanu produkowanego na bazie biomasy pozyskanej z typowej produkcji roślinnej w warunkach polskich.

Niedawno pojawiły się badania wskazujące, iż bardzo istotnym źródłem produkcji metanu mogą być substancje strukturalne zawarte w roślinach uprawnych jak celuloza czy lignina [6]. Dlatego efektywność produkcji metanu z roślin uprawnych jest uzależniona nie tylko od gatunku rośliny, ale i od innych czynników uprawowych takich jak m. in. dojrzałość rośliny, zawartość jej suchej masy i terminu zbioru [7]. Te czynniki są silnie uzależnione od klimatu, czynników glebowych i uprawianej w danym regionie odmiany, stąd dane na temat efektywności produkcji biogazu np. z kukurydzy dla obszarów Europy Zachodniej i Południowej (skąd pochodzą dostępne publikacje) nie mogą być bezkrytycznie przyjmowane do warunków polskich.

Istnieje przypuszczenie, iż gorsze warunki pogodowe (krótszy okres wegetacji i mniejsza sumaryczna temperatura w okresie wegetacyjnym) może wpływać niekorzystnie na ilość wytwarzanego biogazu lub/i zawartość w nim metanu. Wskazuje się, iż dla pełniejszej oceny opłacalności produkcji biogazu z roślin uprawnych niezbędne jest przeprowadzenie badań porównawczych dla warunków polskich.

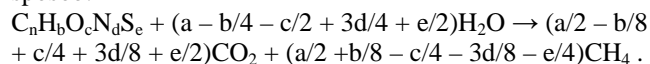
#### 5. Ilościowy proces fermentacji

Fermentacja jest procesem biochemicznym z udziałem mikroorganizmów, w którym substancje organiczne przekształcane są w kilku fazach do metanu i dwutlenku węgla. Do przebiegu procesu fermentacji potrzebne są drobnoustroje i ich enzymy. Procesy fermentacji odbywają się w warunkach naturalnych od miliardów lat i w warunkach sztucznych stworzonych przez człowieka. Ogólny przebieg procesu opisuje równanie [8].



Powyższy wzór jednak nie obrazuje wszystkich pierwiastków występujących w materii organicznej. Nie uwzględnia on jeszcze dwóch podstawowych pierwiastków (azotu i siarki) występujących w organizmach roślinnych, ważnych z punktu widzenia procesu fermentacji. W roku 1976 [9] uzupełniono opracowany przez Buswell'a i

Mueller'a wzór o brakujące pierwiastki i schematycznie proces fermentacji można przedstawić w następujący sposób.



#### 6. Jakościowy proces fermentacji

W złożonym procesie fermentacji można wyróżnić cztery podstawowe fazy oraz trzy podstawowe grupy współpracujących mikroorganizmów [10].

**Faza I** – na tym etapie nierozpuszczalne związki organiczne takie jak: białka, tłuszcze i węglowodany zostają przetworzone przez bakterie hydrolizujące produkujące odpowiednie enzymy. Tymi enzymami są hydrolazy odpowiedzialne za rozcinanie wiązania chemicznego w procesie hydrolizy. Proteazy rozkładają białka, natomiast glikozydazy odpowiedzialne są za rozkład węglowodanów a lipazy dzielą na mniejsze porcje tłuszcze. W wyniku działania wyżej wymienionych enzymów otrzymujemy rozpuszczalne monomery lub dimery. Procesy te są odpowiedzialne za szybkość procesu fermentacji. Od szybkości zależą pozostałe fazy rozkładu generujące powstanie metanu. Należy podkreślić, że nie cała materia organiczna będzie rozłożona w procesie hydrolizy, ponieważ pozostała część (około 40% do 50% w zależności od pochodzenia) nie ulega biodegradacji z powodu braku odpowiednich enzymów potrafiących rozłożyć polimery do monomerów lub dimerów.

**Faza II** – proces ten nazywany jest acydogenezą (kwasogenezą). Powstałe w I fazie monomery i dimery metabolizowane są do krótkich kwasów organicznych zawierających od jednego do sześciu atomów węgla w cząsteczce. Najczęściej powstają takie kwasy jak: mrówkowy, octowy, propionowy, masłowy, walerianowy i kapronowy. Ponadto powstają alkohol metylowy i alkohol etylowy oraz aldehyd mrówkowy i aldehyd octowy. Produktami ubocznymi tych reakcji są dwutlenek węgla i wodór cząsteczkowy. Przekształcenie produktów do kwasu octowego jest reakcją endoenergetyczną, czyli zachodzi tylko przy dopływie energii z zewnątrz. Reakcja ta może również zachodzić swobodnie, czyli być egzoenergetyczną, tylko wówczas, gdy powstający wodór jest stale wydalany a więc, gdy w środowisku jego ciśnienie parcjalne jest odpowiednio niskie, co występuje podczas redukcji CO<sub>2</sub> do CH<sub>4</sub> [11]. Im niższe ciśnienie parcjalne wodoru, tym więcej powstaje produktów zredukowanych czyli bardziej pożądaných. W układzie ustabilizowanym droga do otrzymania metanu prowadzi głównie przez octany, wodór i dwutlenek węgla, natomiast pozostała część kwasów i aldehydów spełnia marginalną rolę. Dzięki takiemu przebiegowi procesu fermentacji jest produkowane więcej energii, a bakterie metanogenne mogą bezpośrednio wykorzystać substraty do produkcji metanu [12]. Jeżeli w procesie fermentacji powstają duże ilości kwasów zawierających więcej niż dwa atomy węgla wówczas nie mogą one być wykorzystane przez mikroorganizmy metanogenne. Kwasy te są przekształcane w kolejnej fazie.

**Faza III** – octanogeneza, podczas której kwasy organiczne zawierające głównie od trzech do sześciu atomów węgla przekształcane są przez odpowiednie szczepy bakterii do kwasu octowego, wodoru i dwutlenku węgla. Produkty te mogą posłużyć bakteriom

metanogennym jako substraty do produkcji metanu. Faza ta należy do najtrudniejszych ze względu na jej energochłonność. Jeśli reakcja miałaby zajść samorzutnie to wodór musi być usuwany z układu, a jego ciśnienie parcyjne może wynosić do 400 Pa. Zatem aby octanogeneza mogła mieć miejsce musi bezwzględnie dochodzić do syntrofii octanogenów z metanogenami pochłaniającymi wodór.

F a z a I V – ostatnia faza to metanogeneza, w której to produkowany jest metan. Z obliczeń stechiometrycznych wynika, że około 65% do 70% metanu powstaje w procesie redukcji octanów [13]. Dlatego też octany są jednym z najważniejszych pośrednich substratów generujących powstawanie metanu.

## 7. Geneza podjęcia tematu

W związku z potrzebą optymalizacji procesów pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych istotne jest badanie substratów procesów fermentacji. Ich właściwy dobór ilościowy i jakościowy jest niezwykle istotny dla potrzeb wydajnej pracy biogazowni. Raz przebadane substraty podlegają nieustannym zmianom pod względem fizycznym i chemicznym, a sektor zajmujący się biogazowaniem poszukuje coraz to nowych i bardziej wydajnych substratów procesu fermentacji metanowej. Zmiany potencjału biogazowego powodowane są impulsami dotyczącymi czynników pogodowych, nawozowych oraz ochrony roślin w zakresie karencji po zastosowaniu środków chemicznych. Należałoby także dodać wpływ działalności przemysłu przetwórczego, który może bezpośrednio ingerować we właściwości odpadów. Odpady z produkcji zwierzęcej podlegają podobnym wahaniom, jeśli chodzi o potencjał np. z punktu widzenia leczenia zwierząt oraz rodzaju produktów do skarmiania.

W pracy podjęto temat analizy substratów oraz samego procesu fermentacji metanowej z zastosowaniem biofermentora wielokomorowego. Praca obejmuje zagadnienia wydajności produkcji biogazu, przy zastosowaniu analizy ilościowej i jakościowej produktów fermentacji.

## 8. Cel pracy

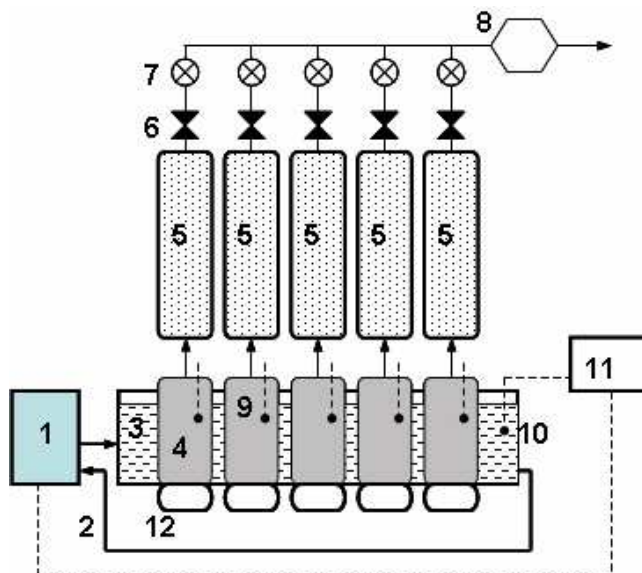
Celem pracy było określenie wydajności procesu fermentacji dla mieszanin składających się z kiszonki z kukurydzy z gnojowicą oraz porównanie z mieszaninami zawierającymi pulpe celulozową i gnojowicę w sytuacji obniżonej zawartości suchej masy wsadów.

## 9. Założenia badawcze i zakres pracy

Dla realizacji założeń celu pracy przeprowadzone zostały badania efektywności wytwarzania biogazu na bazie mieszanek roślin uprawnych takich jak: kiszonka z kukurydzy, pulpa celulozowa. wraz z dodatkiem materiałów płynnych – gnojowica, w proporcjach pozwalających na uzyskanie poziomu suchej masy ok. 9%, który jest optymalny dla przebiegu metanizacji. Doświadczenia o jednakowym składzie substratów założono parami. Elementami testowanymi były mieszanki kiszonki z kukurydzy z gnojowicą w zakresie 1750 g gnojowicy, 200 g kiszonki oraz 170 g kiszonki i 140 g kiszonki. Doświadczenie założono dla zawartości suchej masy od 6,6% do 5,9%. Badano także zachowanie

mieszaniny składającej się z gnojowicy (1700 g i 1780 g), kiszonki z kukurydzy (145 g i 90 g) przy zawartości celulozy „ciemnej” 100 g. Doświadczenie przeprowadzono dla średniej temperatury 37°C. Założono przerwanie procesu po samoistnym ustaniu fermentacji w próbkach. Do badań został użyty fermentor, którego schemat (po modyfikacjach pod kątem badań procesów metanizacji) zamieszczono na rys. 1. Do celów realizacji pracy, w celu zwiększenia wydajności doświadczeń oraz dla celów statystycznych biofermentor został wyposażony w dziesięć 2-litrowych komór. Biofermentor został także zaopatrzony w kompleksowy system monitoringu zmian parametrów w komorze (temperatura, pH, konduktywność) oraz podłączony do zestawu analizatorów składu gazu (metan, amoniak, dwutlenek węgla, siarkowodór i tlenu). W celu zachowania optymalnej temperatury fermentacji komory biofermentora zostały wyposażone w system ogrzewania gdyż wg danych literaturowych [14] optymalna temperatura dla produkcji biogazu to 37-40°C.

Ostateczną postać stanowiska badawczego 10-komorowego, będącego na wyposażeniu laboratorium bio-eko-technologii Instytutu Inżynierii Rolniczej UP w Poznaniu przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat fermentora do badań produkcji biogazu: 1. Ogrzewacz wody z regulatorem temperatury, 2. Izolowane przewody cieczy ogrzewającej, 3. Płaszcz wodny o temp. 36-38°C, 4. Biofermentor z wsadem o pojemności 2 dm<sup>3</sup>, 5. Zbiornik na biogaz, 6. Zawory odcinające, 7. Przepływomierze gazowe, 8. Analizatory gazowe CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, 9. Sensory pH, 10. Sensor temperatury, 11. Centrala sterująca – rejestrująca, 12. Mieszadła magnetyczne wsadu

Fig. 1. Scheme of fermenter for biogas production investigations: 1. Water heater with temperature regulator, 2. Insulated pipes of heating liquid, 3. Water jacket of 36-38°C temp., 4. Biofermenter with charge of 2 dm<sup>3</sup> capacity, 5. Biogas reservoir, 6. Cut-off valves, 7. Gas flow-meters, 8. Gas analysers of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, 9. Sensors of pH, 10. Temperature sensor, 11. Controlling and registering central station, 12. Magnetic stirrers of charge

## 10. Zasada działania biofermentora i metodyka badawcza

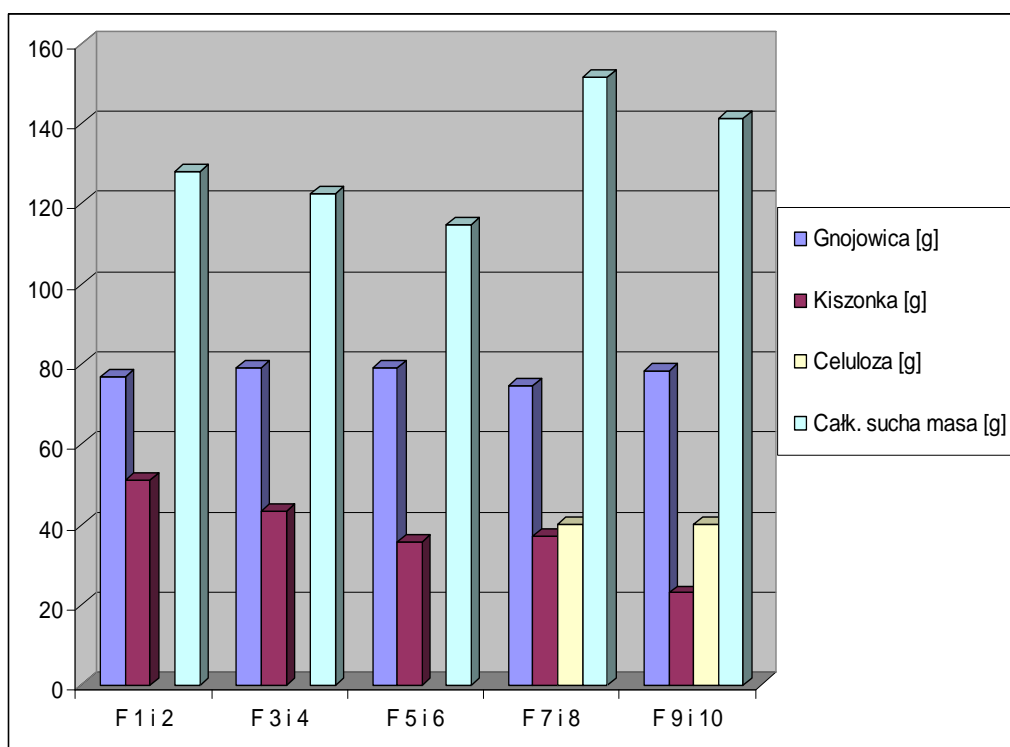
Ogólna zasada działania biofermentora polega na tym, że w komorach o pojemności 2 dm<sup>3</sup> umieszczone są próbki substratów organicznych, a wskutek odcięcia od dostępu tlenu i dodatku zaszczerki fermentacyjnej odwzorowane są warunki fermentacji panujące we wnętrzu komory fermentacyjnej biogazowni. Szklane zbiorniki (komory) z próbkami umieszczone są w wodzie o regulowanej temperaturze, co przyspiesza proces fermentacji i pomaga odwzorować rzeczywiste warunki panujące w biogazowni. Wytwarzający się w poszczególnych komorach biogaz jest odprowadzany do cylindrycznych zbiorników magazynujących, wypełnionych cieczą. Mieszanina o identycznym składzie znajduje się każdorazowo w dwóch fermentorach w celu zwiększenia poprawności wyników.

Pomiary stężenia oraz objętości wydzielanego gazu przeprowadzano w odstępach 24-godzinnych.

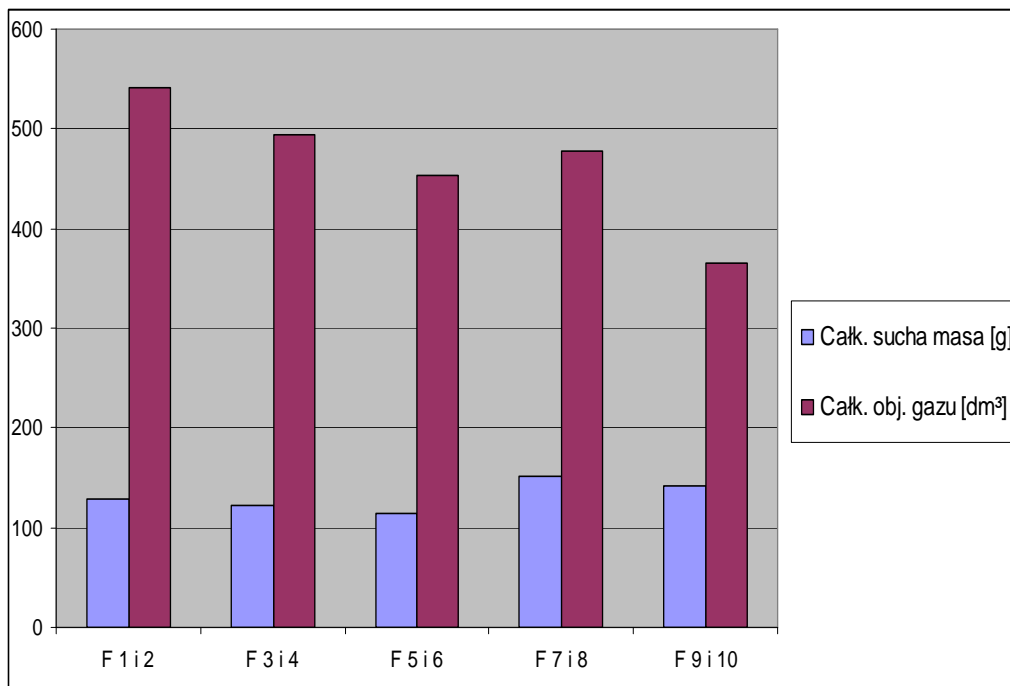
### 11. Wyniki badań

W wyniku przeprowadzonych badań substratów w okresie 30 dni stwierdzono następujący efekt przydatności do biogazowania wymienionych w zakresie pracy substratów.

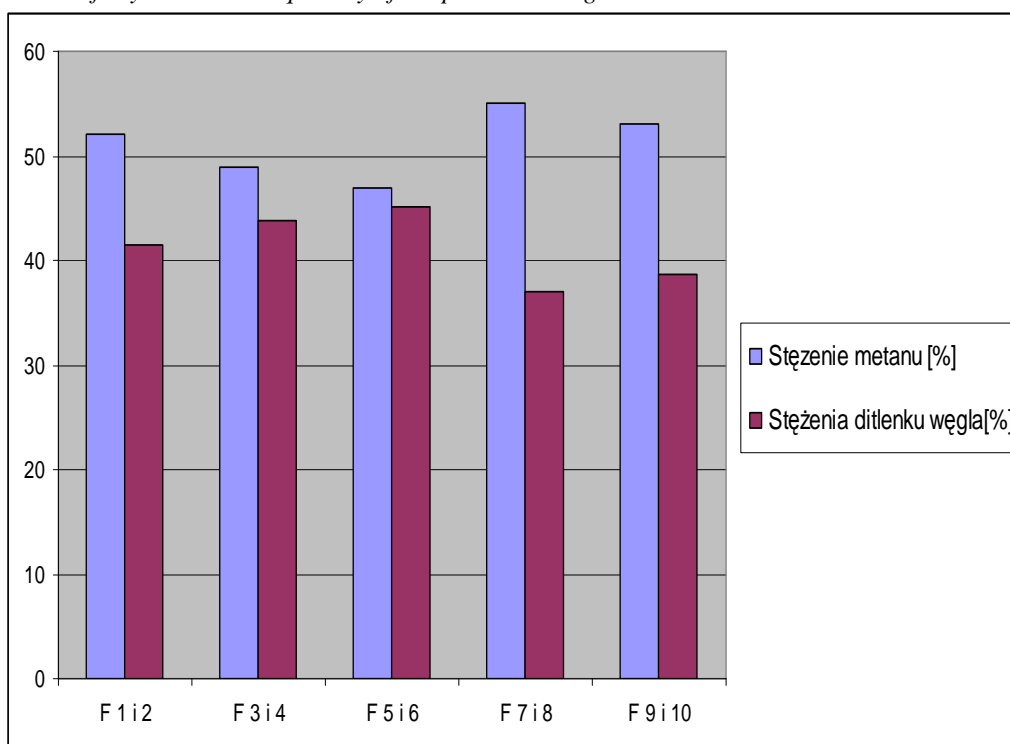
Na rys. 2 przedstawiono skład mieszaniny w poszczególnych biofermentorach, natomiast na rys. 3 przedstawiono wpływ ilości suchej masy na ilość wyprodukowanego biogazu, a na rys. 4 przedstawiono wpływ składu mieszaniny na produkcję metanu i dwutlenku węgla. Rys. 5 przedstawia dynamikę produkcji biogazu w czasie dla różnych mieszanin wsady do biofermentora.



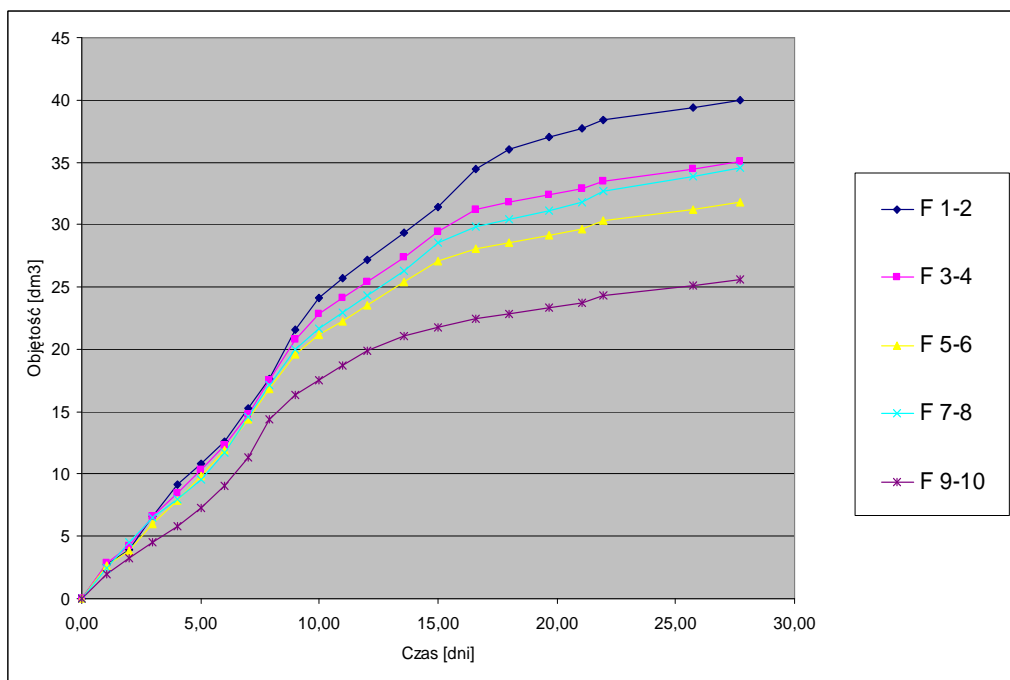
Rys. 2. Skład mieszanin wykorzystanych w badaniach  
 Fig 2. Composition of mixtures used in investigations



Rys. 3. Wpływ suchej masy na ilość wyprodukowane biogazu  
 Fig. 3. The influence of dry mass on the quantity of the produced biogas



Rys. 4. Wpływ składu mieszaniny na produkcję metanu i dwutlenku węgla  
 Fig. 4. Influence of mixture composition on production of methane and carbon dioxide



Rys. 5 Dynamika produkcji biogazu w czasie  
Fig. 5. Dynamics of biogas production in time

## 12. Wnioski

1. Skład mieszaniny surowców podlegających procesowi fermentacji ma zasadniczy wpływ na ilość wyprodukowanego biogazu. Mieszanki z malejącą zawartością kiszonki z kukurydzy wykazywały podobną tendencję objętości wytwarzanego gazu.
2. Nowe, niekonwencjonalne substraty poddane procesowi fermentacji powinny być poddane gruntownej analizie pod kątem przydatności i wydajności z uwagi na procesy metalizacyjne. Przebadana pulpa celulozowa działała hamująco na proces fermentacji.
3. Uzyskane stężenia metanu wskazują na przydatność badanych substratów do celów energetycznych.
4. Uzyskane wyniki objętości wyprodukowanego biogazu w zestawieniu z parametrem zawartości suchej masy substratów wyjściowych wskazują na konieczność dalszych badań optymalizujących proces.

## 13. Literatura

- [1] GUS (2004): Ochrona środowiska, Wyd. GUS, Warszawa.
- [2] Dyrektywa 2001/77/WE.
- [3] Balsari P., Bonfanti P., Bozza E., Sangiorgi F.: Evaluation of the influence of animal feeding on the performances of a biogas installation (mathematical model). In: Third international Symposium on Anaerobic Digestion, 14-20 August 1983, A 20, Boston, Massachusetts, USA.
- [4] Batstone D.J., Keller J., Newell R.B., Newland M.: Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. Part II: parameter estimation and validation using slaughterhouse effluent. *Bioresource Techn.*, 2000, 75(1): 75-85
- [5] Pavlostathis S.G., Gossett J.M.: A kinetic model for anaerobic digestion of biological sludge. *Biotech. Bioeng.*, 1986, 28, 1519-1530.
- [6] Amon T., Hackl E., Jeremic D., Amon B.: Kofermentation von Wirtschaftsdüngern mit Energiegräsern in landwirtschaftlichen Biogasanlagen, Optimierung der Gärgutmischungen und des Biogasertrages. Final report, Vienna. Wiener Wirtschaftskammer (Ed.) 2002.
- [7] Amon T., Kryvoruchko V., Bodiroza V., Amon B.: Methanerzeugung aus Getreide, Wiesengras und Sonnenblumen. Einfluss des Erntezeitpunktes und der Vorbehandlung. In: 7.Tagung: Bau, Technik und Umwelt in der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung 2005. Herausgeber: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (Ed.):343-348.
- [8] Buswell A. M., Mueller H.F.: Mechanism of methane formation. *Ind. Eng. Chem.*, 1952, 44, 550
- [9] Boyle W. C.: Energy recovery from sanitary landfills – a review, p. 125 in H.G. Schlegel, J. Barnea (Eds): *Microbial Energy Conversion*. Eric Goetze KG, Göttingen 1976.
- [10] Faulstich M., Bilitewski B.: Stand der Technik der Biogasanlagen, Beiträge zur Abfallwirtschaft – Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten technische Universität dresden, Band 7: Anaerobe biologische Abfallbehandlung, Drezno 1998, 9-33.
- [11] Schlesinger W.H.: *Biogeochemistry. An analysis of global change*, Academic Press, San Diego 1997, 231-238.
- [12] Schink B. (1997): Energetics of Syntrophic Cooperation in Methanogenic Degradation *Microbiology and Molecular Biology reviews*, 61 (2), 262-280.
- [13] Smith M.R., Zinder S.H., Mah R.A. Microbial methanogenesis from acetate, *Proc. Biochem.* 1980, 15:34-39.
- [14] Eder B., Schulz H.: *Biogas Praxis. Ökobuch Magnum*, Freiburg 2007.