

**ANNA ZAMOJSKA-JAROSZEWICZ**

Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Warszawa

**ANNA MATUSZEWSKA**

Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Warszawa

Instytut Ekologii i Bioetyki, UKSW, Warszawa

**MARLENA OWCZUK**

Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Warszawa

**DOROTA WARDZIŃSKA**

Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Warszawa

## **Potencjał metanogeny mieszanek substratów pochodzenia rolniczego**

**Słowa kluczowe:** gnojowica świńska, kiszonka kukurydziana, fermentacja metanowa, biogaz

**Keywords:** pig slurry, corn silage, anaerobic digestion and biogas

### **SUMMARY**

#### **Potential methanogenic mixtures of substrates from agricultural**

The paper presents the results of research into the influence of organic fraction composition on yield and dynamics of anaerobic digestion of swine manure and silage maize mixtures. It defines the biological methane potential of individual mixtures and proposes the best option for biogas production on a larger scale.

### **Wprowadzenie**

Współcześnie większość energii na świecie wytwarzana jest z paliw kopalnych. Ilość energii pozyskiwanej z surowców odnawialnych jest

wciąż znikoma, jednakże ma tendencję wzrostową. Jednym z nośników energii, mającym pozytywny wkład w zrównoważony rozwój jest biogaz. Jest on gazowym produktem wytwarzanym w biologicznym procesie rozkładu substancji organicznych, w wilgotnej atmosferze pozbawionej tlenu, przez zróżnicowaną gatunkowo i metabolicznie populację mikroorganizmów. Jest on mieszaniną metanu (50-75%), ditlenku węgla (25-45%) i śladowych ilości siarkowodoru, amoniaku, wodoru, azotu, tlenku węgla, tlenu i siloksanów (Ryckebosch, Drouillon, Vervraeren 2011; Deublein, Steinhauser 2008; Myinta, Nirmalakhandanb, Speece 2007). Proces fermentacji metanowej można podzielić na cztery etapy, z których każdy przeprowadzany jest przez inną grupę bakterii lub archeonów. Produkty przemiany związków organicznych jednej grupy mikroorganizmów stanowią źródło energii dla kolejnej grupy. Metan jest odpadem metabolicznym bakterii, powstającym w ostatnim etapie.

Cztery główne etapy procesu fermentacji beztlenowej to: hydroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza. Hydroliza polega na rozkładzie złożonej materii organicznej (np. węglowodanów, tłuszczów, białek) do związków prostszych (np. aminokwasów, cukrów, kwasów tłuszczowych). W procesie tym enzymy (hydrolazy) uwalniane przez bakterie rozkładają materiał organiczny na drodze reakcji biochemicznych. Następnie (acidogeneza) bakterie kwasotwórcze przekształcają rozpuszczalne w wodzie produkty z pierwszego etapu do niższych kwasów tłuszczowych (m.in. etanowego, propanowego i butanowego) oraz do ditlenku węgla i wodoru. W etapie tym powstają także niewielkie ilości kwasu 2-hydroksypropanowego i alkoholi. Powstałe produkty w kolejnej fazie, tzw. acetogenezie, przetwarzane są przez bakterie acetogenne w kwas etanowy, wodór i ditlenek węgla. Związki te stanowią tzw. substrat metanogeny stanowiący surowiec do ostatniego etapu fermentacji metanowej – metanogenezy. W tym ostatnim, czwartym etapie, w warunkach ściśle beztlenowych archeony metanogenne konwertują ww. substancje do metanu.

Ilość i skład chemiczny wydzielonego biogazu zależy od składu chemicznego fermentowanych związków, stosowanej technologii oraz parametrów procesu. Fermentacja metanowa, jak wszystkie procesy biologiczne jest bardzo wrażliwa na wszelkie zmiany środowiska. Szybkość i kierunek przebiegu procesów metabolicznych zachodzących w drobnoustrojach zależą od wielu parametrów: temperatury, ciśnienia cząstkowego wodoru, pH, potencjału redoks, hydraulicznego czasu retencji, mieszania, stosunku składników odżywczych (C/N/P), inhibitorów, pierwiastków śladowych, stężenia mikroorganizmów, rodzaju substratu i stopnia jego rozdrobnienia, światła i wielu innych (Deublein, Steinhauser 2008; Chen, Cheng, Creamer 2010). W celu optymalizacji procesu fermentacji, parametry te muszą być odpowiednio dobre i stale kontrolowane.

Głównymi surowcami do produkcji biogazu rolniczego są odchody zwierzęce: gnojowica, obornik i gnojówka. Substratami uzupełniającymi mogą być odpady organiczne z przemysłu lub rolnictwa, biomasa leśna lub pochodząca z upraw energetycznych (Oniszek-Popławska, Zowski, Wiśniewski 2003). Najpowszechniej stosowanym substratem jest obornik. Natomiast uzysk biogazu z gnojowicy i gnojówki jest niewielki ze względu na małą zawartość suchej masy, dlatego w celu poprawy wydajności procesu fermentacyjnego wymaga ona stosowania substratów uzupełniających.

Istnieje wiele różnych technologii produkcji biogazu. Ich podstawowej klasyfikacji można dokonać na podstawie zawartości suchej masy w substracie (fermentacja sucha i mokra), liczby etapów procesu (proces jedno- lub wieloetapowy), sposobu dozowania substratów (proces ciągły, sekwencyjny, okresowy) (Weiland 2010). W odniesieniu do biogazowni rolniczych najczęściej stosowane są technologie jedno- lub dwuetapowe. W procesie jednoetapowym wszystkie etapy fermentacji metanowej odbywają się w jednej komorze fermentacyjnej. W procesie dwuetapowym hydroliza i acidogeneza są fizycznie oddzielone od pozostałych etapów i prowadzone są w różnych bioreaktorach.

W praktyce rolniczej przeważająca większość instalacji biogazowych pracuje w systemie fermentacji mokrej, w której zawartość suchej masy wynosi od 12% do 15%, a wsad można łatwo pompować i mieszać. Jeśli zawartość suchej masy przekracza 16%, podłoże hodowlane nie nadaje się do pompowania i proces jest prowadzony na sucho (Głodek 2007).

Bez względu na skład i rodzaj substratu, proces fermentacji metanowej rozpoczyna się od dostarczenia i przygotowania substratu, który następnie wprowadza się do bioreaktora, w którym odbywa się fermentacja. W następnym etapie otrzymany biogaz poddawany jest oczyszczaniu i lub uszlachetnianiu. Oczyszczanie biogazu polega na usunięciu zanieczyszczeń śladowych, związków siarki, które powodują korozję (siarkowodór), pary wodnej. W przypadku np. wprowadzania biogazu do sieci gazowniczej poddawany jest on uszlachetnianiu do biometanu poprzez usunięcie ditlenku węgla.

Otrzymany w procesie fermentacji biogaz może zostać zagospodarowany na różne sposoby. Można go wykorzystać do produkcji energii cieplnej, do wytwarzania energii elektrycznej, w systemach skojarzonych do wytwarzania energii elektrycznej i cieplnej, jako surowiec do produkcji metanolu, a po oczyszczeniu i sprężeniu może być wykorzystany jako paliwo do napędu silników. Biometan uzyskany z biogazu po jego oczyszczeniu i uszlachetnieniu może być wprowadzany do sieci gazowej (Głodek 2007).

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu składu mieszanki gnojowicy świńskiej i kiszonki kukurydzianej na wydajność i dynamikę procesu okresowej fermentacji metanowej prowadzonej w technologii mokrej – określenie potencjału metanogennego poszczególnych mieszanek i dobór wariantu najkorzystniejszego do produkcji biogazu w skali powiększonej.

### **Materiały i metody**

Jako inokulum do hodowli wykorzystano przefermentowany osad beztlenowy z bioreaktora do mezofilowej fermentacji metanowej

z oczyszczalni ścieków w Grodzisku Mazowieckim (Polska). Do momentu rozpoczęcia testów dot. biologicznego potencjału metanogenego (BPM) mikroorganizmy przechowywano w warunkach chłodniczych w temperaturze 4°C. Tuż przed rozpoczęciem hodowli okresowych inokulum adaptowano do warunków mezofilowych (35±1°C). Jako substraty do fermentacji metanowej wykorzystano gnojowicę świńską i kiszonkę kukurydzianą, uzyskane z gospodarstwa z obszaru województwa mazowieckiego. Do momentu rozpoczęcia testów BPM przechowywano je w warunkach chłodniczych w temperaturze 4°C. Najważniejsze parametry inokulum i substratów zestawiono w tabeli nr 1. Próby BPM prowadzono w szesnastu fermentorach o objętości czynnej 0,4L w warunkach mezofilowych (35±1°C). Fermentacji poddano siedem mieszanek o różnym stosunku zawartości gnojowicy świńskiej do kiszonki kukurydzianej (każda w dwukrotnym powtórzeniu). Próbę odniesienia stanowiło inokulum, do którego zamiast substratu dodano odpowiednią objętość wody destylowanej. Szczegółowy skład i początkową charakterystykę zawartości poszczególnych fermentorów podano w tabeli nr 2. Wyprodukowany podczas procesu biogaz zbierano w wyskalowanych cylindrycznych zbiornikach wykonanych z przezroczystego pleksiglasu, wypełnionych nasyconym wodnym roztworem chlorku sodu i połączonych ze zbiornikami naporowymi. Objętość wyprodukowanego biogazu była codziennie monitorowana a analizę składu wykonywano, gdy ilość zgromadzonego gazu była odpowiednia (próbka reprezentatywna). Skład biogazu określano wykorzystując przenośny analizator biogazu GMF 416 (GAS DATA) wyposażony w czujniki metanu (0-100%v/v), ditlenku węgla (0-100%v/v), tlenu (0-25%v/v) wodoru, siarkowodoru (0-5000ppm v/v) i amoniaku (0-1000ppm v/v) oraz czujniki ciśnienia i temperatury.

Lp.	Składnik	Sucha masa	Sucha masa	ChZT	pH
		(s.m.)	organiczna		
		[%]	[% s.m.]		[-]
1	Inokulum	2,9	61,1	25 737 [mgO <sub>2</sub> L]	7,26
2	Gnojowica świńska	3,0	60,9	40 326 [mgO <sub>2</sub> L]	7,25
3	Kiszonka kukurydziana	31,4	95,9	285 [mgO <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> ]	6,88

**Tabela 1.** Parametry fizyko-chemiczne inokulum i wykorzystywanych do badań substratów pochodzenia rolniczego.

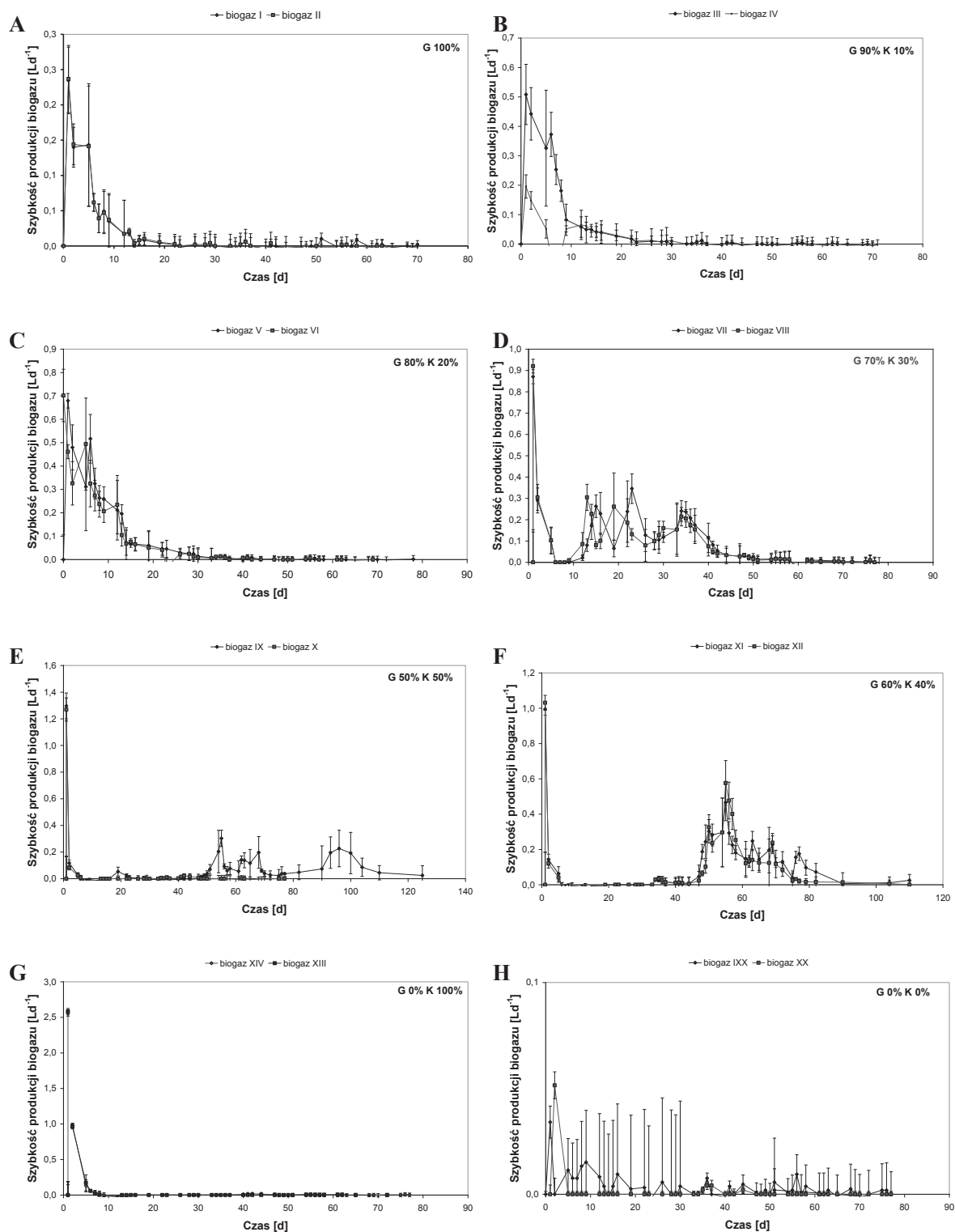
Próba	Inokulum	Gnojowica świńska	Kiszonka kukurydziana	Woda dest.	Średnie całkowite ChZT	pH	Średnie obciążenie
	[mL]	[mL]	[g]	[mL]	[mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ]	[-]	[mgO <sub>2</sub> L <sub>R</sub> <sup>-1</sup> ]
I,II	300	100	0	0	11 304	7,17	1 021
III,IV	300	90	10	0	13 616	7,05	3 333
V,VI	300	80	20	0	16 089	7,12	5 806
VII,VIII	300	70	30	0	18 564	7,16	8 281
IX,X	300	50	50	0	23 739	7,23	13 456
XI,XII	300	60	40	0	21 082	7,42	10 799
XIII,XIV	300	0	100	0	35 687	7,65	25 404
XIX,XX	300	0	0	100	10 283	7,17	0

**Tabela 2.** Charakterystyka początkowa zawartości poszczególnych fermentorów.

Oznaczenia zawartości suchej masy (s.m.), suchej masy organicznej (s.m.o.) i chemicznego zapotrzebowania na tlen przeprowadzono zgodnie ze standardowymi metodami [8-12]. Pomiar pH wykonywano pH-metrem Elmetron CP-411 z elektrodą przystosowaną do pomiaru pH w zawiesinach i automatyczną kompensacją temperatury.

## Wyniki

Na rysunku nr 1 (A-G) przedstawiono zależności średniej dobowej szybkości produkcji biogazu od czasu, otrzymane dla poszczególnych fermentorów zawierających mieszaniny gnojowicy świńskiej i kiszonki kukurydzianej. Rysunek 1H przedstawia analogiczną zależność uzyskaną dla próby odniesienia. Jak widać z kształtu krzywych, w przypadku fermentorów od I do VI (rys. 1A-C) nie zaobserwowano zahamowania w produkcji biogazu. Średnia dobowo szybkość produkcji biogazu była największa na początku procesu a następnie stopniowo obniżała się. Najwyższą początkową szybkość produkcji biogazu odnotowano dla fermentora VI i wyniosła ona  $0,70\text{Ld}^{-1}$  (odpowiednio  $0,68\text{Ld}^{-1}$  dla fermentora V). Dla pozostałych fermentorów maksymalna początkowa szybkość produkcji biogazu wynosiła odpowiednio:  $0,24\text{Ld}^{-1}$ ,  $0,23\text{Ld}^{-1}$ ,  $0,51\text{Ld}^{-1}$  i  $0,20\text{Ld}^{-1}$ . Po około dwudziestu dniach proces fermentacji dla tych mieszanek praktycznie się zakończył (brak znaczących przyrostów w całkowitej objętości wyprodukowanego biogazu). Ilości uzyskanego biogazu i metanu zwiększały się wraz z zawartością kiszonki kukurydzianej w mieszaninie stanowiącej substrat do fermentacji metanowej. Odpowiadało to wyższym wartościom początkowego objętościowego obciążenia bioreaktora ładunkiem organicznym (patrz rysunek nr 2A). Uzyskane wyniki charakteryzują się bardzo dobrą powtarzalnością. Duże różnice występujące w przypadku fermentorów III i IV wynikają z nieszczelności układu magazynującego biogaz z fermentora IV. Nieszczelność ta uwidoczniła się między piątym a ósmym dniem procesu - zaobserwowano zmniejszenie objętości zgromadzonego w odbieralniku biogazu, podczas gdy w fermentorze III przyrost objętości biogazu był bardzo duży. Kształt krzywej sumarycznej produkcji biogazu dla fermentora IV po ósmym dniu (po zlokalizowaniu i usunięciu nieszczelności) jest bardzo zbliżony do kształtu krzywej odpowiadającej sumarycznej produkcji biogazu w fermentorze III. Świadczy to o tym, że jedyną przyczyną zaistniałych rozbieżności była nieszczelność układu. W przypadku zwiększonej zawartości kiszonki kukurydzianej w mie-

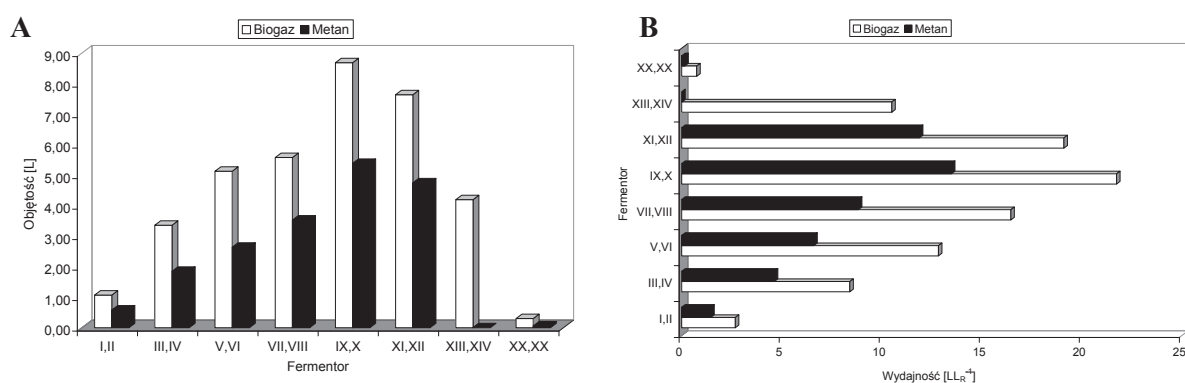


**Rysunek 1.** Przebieg zmian w średniej dobowej szybkości produkcji biogazu dla poszczególnych mieszanek substratów; G – procentowa zawartość gnojowicy świńskiej w substracie poddanym fermentacji, K – procentowa zawartość kiszonki kukurydzianej w substracie poddanym fermentacji.



szaninie poddanej obróbce beztlenowej, zaobserwowano zaburzenia w produkcji biogazu i metanu, objawiające się czasowym całkowitym zahamowaniem lub wyraźnym zmniejszeniem szybkości wytwarzania gazu. Na rysunku nr 1D przedstawiono przebieg zmian średniej dobowej szybkości produkcji biogazu dla mieszanki zawierającej gnojowicę świńską i kiszonkę w stosunku 7:3. Widoczne są trzy wyraźne piki związane z gwałtownym wzrostem szybkości (dni: 12-19, 22-26, 33-40 dla VII oraz 10-14, 16-23, 29-40 dla VIII), które następowały po okresach zahamowania produkcji biogazu. Średnia całkowita objętość otrzymanego z tej mieszanki biogazu (z obydwu powtórzeń) wyniosła 6,76L, w tym 3,65L metanu, i uzyskana została po pięćdziesięciu ośmiu dniach prowadzenia procesu. Czas trwania fermentacji był zatem ponad dwukrotnie dłuższy niż podczas prób I-VI. Znacznie silniejsze efekty inhibicji zaobserwowano podczas fermentacji metanowej przebiegającej w bioreaktorach IX –XII (stosunek gnojowicy świńskiej do kiszonki kukurydzianej odpowiednio: 1:1 i 3:2). W przypadku fermentorów XI i XII pierwsze plateau w produkcji biogaz obejmowało okres 39 dni, po czym nastąpił gwałtowny wzrost w szybkości wydzielania biogazu (wysoki – max.  $0,58\text{Ld}^{-1}$  - i szeroki pik na rysunku 1F między 49-ym a 60-ym dniem trwania procesu). Drugi etap zahamowania procesu był znacznie krótszy i trwał zaledwie dwa dni. Średnia sumaryczna objętość uzyskanego biogazu wyniosła 7,64L w tym 4,75L metanu. W fermentorach, w których substrat stanowiła gnojowica świńska i kiszonka kukurydziana w stosunku 1:1 (IX i X) proces fermentacji metanowej podlegał dużym zaburzeniom. Zaobserwowano trzy okresy w których nie następowało wydzielanie biogazu. Pierwszy z nich trwał 48 dni, drugi dwa dni a trzeci osiem dni. Tuż po nich następowało wzmożone wydzielanie biogazu (piki na rysunku 1E). Maksymalne średnie dobowe szybkości produkcji biogazu wyniosły odpowiednio  $0,30\text{Ld}^{-1}$ ,  $0,20\text{Ld}^{-1}$  i  $0,23\text{Ld}^{-1}$ . Efekty inhibicji w przypadku bioreaktora X były na tyle silne, że po dwóch dniach nastąpiło całkowite zahamowanie procesu fermentacji metanowej, – mikroorganizmy nie wznowiły aktywności przez ponad dwa miesiące. Proces zakończono w 77 dniu hodowli. Całkowita

uzyskana objętość biogazu wyniosła 1,52L w tym tylko 0,15L metanu. W fermentorach XIII i XIV, w których substrat stanowiła tylko kiszonka kukurydziana, nie zaobserwowano wydzielania metanu. Najprawdopodobniej na skutek przeciążenia układu ładunkiem organicznym i wynikającej z niego akumulacji lotnych kwasów tłuszczowych oraz znaczącego obniżenia pH, proces fermentacji metanowej zatrzymał się na pierwszych etapach (hydroliza i acidogeneza), których głównymi produktami gazowymi są ditlenek węgla i wodór. Uzyskano 4,28L gazu (średnia z dwóch powtórzeń), praktycznie nie zawierającego metanu. Na rysunku 1H przedstawiono zależność średniej dobowej szybkości produkcji biogazu od czasu dla dwóch prób stanowiących odniesienie do pozostałych (inokulum + woda).



**Rysunek 2.** A – średnie całkowite objętości biogazu i metanu uzyskane z poszczególnych mieszanek substratów, B – średnie wydajności biogazu i metanu uzyskane z poszczególnych mieszanek substratów.

Na rysunku 2A i 2B porównano średnie objętości biogazu i metanu oraz odpowiednie wydajności w przeliczeniu na L objętości czynnej bioreaktora, uzyskane dla poszczególnych mieszanek substratów pochodzenia rolniczego. Jak widać, najmniejszą objętość biogazu i metanu, odpowiednio 1,07L i 0,58L, otrzymano w wyniku fermentacji metanowej gnojowicy świńskiej. Proces fermentacji zakończył się już po dwunastu dniach, a stopień redukcji ChZT był bliski 100%. Najniższą wydajnością względem metanu charakteryzowały się próby XIII i XIV,

w których w wyniku fermentacji kiszonki kukurydzianej nie powstał metan. Najwyższą średnią wydajność względem metanu, uzyskano przy stosunku kiszonki kukurydzianej do gnojowicy świńskiej równym 1:1 i wyniosła ona 13,48L metanu na L bioreaktora. Zawartość metanu w wyprodukowanym biogazie w większości przypadków zawierała się w przedziale 52% - 62%. Niższą zawartość metanu uzyskano tylko w przypadku kiszonki jako jedynego substratu do fermentacji metanowej (0%). Zawartość metanu wzrastała wraz ze wzrostem udziału kiszonki kukurydzianej w mieszankach poddanych obróbce beztlenowej – poza próbami XIII i XIV. Najwyższą średnią zawartość metanu w wyprodukowanym biogazie (62%) otrzymano, gdy gnojowica świńska i kiszونka kukurydziana występowały w stosunku 3:2, jednak nie odpowiadało to najwyższej średniej wydajności względem metanu, którą uzyskano przy stosunku ww. 1:1.

### Wnioski

Przeprowadzono badania dotyczące potencjału metanogenego mieszanek surowców pochodzenia rolniczego (gnojowica świńska i kiszونka kukurydziana). W pierwszym eksperymencie porównano kinetykę i wydajność okresowej mezofilowej fermentacji metanowej siedmiu mieszanek substratów, różniących się stosunkiem gnojowicy świńskiej do kiszonki kukurydzianej i ładunkiem organicznym przypadającym na jednostkę objętości bioreaktora. Stwierdzono, że sumaryczna objętość biogazu i metanu uzyskana podczas fermentacji wzrastała wraz ze wzrostem udziału kiszonki kukurydzianej w stosowanej mieszance, przy czym szybkość produkcji metanu była większa dla mniejszych wartości obciążenia reaktora ładunkiem organicznym. Najwyższą wydajność procesu względem biogazu ( $21,73 \text{ LL}_R^{-1}$ ) i metanu ( $13,48 \text{ L}_{\text{CH}_4} \text{ L}_R^{-1}$ ) uzyskano dla mieszanki, w której stosunek gnojowicy świńskiej do kiszonki kukurydzianej wynosił 1:1. Niestety w przypadku tej mieszanki zaobserwowano długi okres całkowitego zatrzymania produkcji biogazu, co w skali przemysłowej jest bardzo niekorzystne

z ekonomicznego punktu widzenia. Dlatego do dalszych badań, jako substrat odpowiedni do fermentacji w skali przemysłowej, wybrano mieszankę, w której gnojowica świńska i kiszonka kukurydziana występowały w stosunku 4:1. Wydajność względem metanu była tu dwukrotnie mniejsza niż odpowiednia wartość dla reaktorów IX i X, lecz nie obserwowano etapów zahamowania produkcji biogazu a proces fermentacji zakończył się po dwudziestu dniach, podczas gdy dla stosunku ww. substratów wynoszącego 1:1 czas trwania procesu był pięć razy dłuższy. Średnia zawartość metanu w uzyskanym biogazie w większości przypadków była wysoka i przekraczała 50%, przy czym „chwilowa” zawartość metanu w biogazie produkowanym pod koniec procesu sięgała 70%.

## Bibliografia

### Literatura:

- Chen Y., Cheng J. J., Creamer K. S., 2008, *Inhibition of anaerobic digestion process: A review*; Bioresource Technology, July, 99(10), 4044–4064.
- Deublein D., Steinhauser A., 2008, *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Głodek E. i inni, 2007, *Pozyskiwanie i energetyczne wykorzystanie biogazu rolniczego: Proces technologiczny*, cz. I, Instytut Mineralnych Materiałów Budowlanych, Opole.
- Myinta M., Nirmalakhandanb N., Speece R.E., 2007, *Anaerobic fermentation of cattle manure: modeling of hydrolysis and acidogenesis*, Water Research, 41, (2), 323–332.
- Oniszek-Popławska A., Zowski M., Wiśniewski G., 2003, *Produkcja i wykorzystanie biogazu rolniczego. EC BREC/IBMER*, Gdańsk – Warszawa.
- Ryckebosch E., Drouillon M., Vervaeren H., 2011, *Techniques for transformation of biogas to biomethane*; Biomass and Bioenergy, 35(5), 1633–1645.
- Weiland P., 2010 *Biogas production: current state and perspectives*, Applied Microbiology and Biotechnology, 85 (4), 849-860.

### Normy:

- Polska Norma PN-C-04578-03:1974: Woda i ścieki. Badania zapotrzebowania tlenu i zawartości węgla organicznego. *Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą dwuchromianową*, PKN, 1974
- Polska Norma PN-EN 12176: Charakterystyka osadów ściekowych – *Oznaczanie wartości pH*, PKN, 2004

Polska Norma PN-EN 12879: Charakterystyka osadów ściekowych – *Oznaczanie straty przy prażeniu suchej masy osadu*, PKN, 2004.

Polska Norma PN-EN 12880: Charakterystyka osadów ściekowych – *Oznaczanie suchej pozostałości i zawartości wody*, PKN, 2004.

Polska Norma PN-ISO 15705:2005: Jakość wody. *Oznaczanie indeksu chemicznego zapotrzebowania tlenu (SP-ChZT). Metoda zminiaturyzowana z zastosowaniem szczelnych probówek*, PKN, 2005