

BIOGAZOWNIE

Mgr inż. Karina Michalska – WIPOŚ PŁ
Mgr inż. Anna Kacprzak – WIPOŚ PŁ

Materiał szkoleniowy w oparciu o:

1. A. Jędrzak, 2007. *Biologiczne przetwarzanie odpadów*. PWN, 2007.
2. A. Kacprzak, K. Michalska, Z. Romanowska-Duda, M. Grzesik, 2012. *Rośliny energetyczne jako cenny surowiec do produkcji biogazu*. Kosmos 61, 2 (295), 281-293.
3. E. Kochańska, A. Kacprzak, K. Michalska, M. Staniszevska, M. Łysek, P. Grabowski, 2012. *Mikrotechnologie biogazowe jako innowacyjne narzędzie stymulowania rynku lokalnego. Perspektywy aplikacyjne w województwie łódzkim*. Łódź, 2012.
4. A. Kacprzak, K. Michalska, 2011. *Technologie i urządzenia dla biogazowni*. Rozdział w monografii „Inwestowanie w Energetykę Odnawialną”, PAN, Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź, 2011.





KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



FERMENTACJA METANOWA



Centrum Badań i Innowacji
PRO-AKADEMIA



LEADER SCHOOL
NOWOCZESNE METODY NAUCZANIA

Jakie były początki biogazu ?

- 1776r.** Volta stwierdził, że ilość metanu w naturze jest stale odtwarzana oraz, że biogaz tworzy mieszkankę wybuchową z powietrzem
- 1804r.** Dalton podał poprawny wzór chemiczny metanu
- 1808r.** Sir Humphray Davy stwierdził, że metan powstaje również w wyniku fermentacji odchodów zwierzęcych
- 1868r.** Bechamp udowodnił mikrobiologiczne pochodzenie metanu
- 1883r.** Pasteur określił zawartość metanu w biogazie i zaproponował użycie go do oświetlania i ogrzewania. Już 13 lat później zastosowano biogaz w praktyce do oświetlania ulic w Wielkiej Brytanii.
- 1928r.** Boswell i inni zidentyfikowali bakterie beztlenowe



Jakie były początki biogazu ?

- ✓ Pierwsza instalacja do fermentacji metanowej została wybudowana w kolonii trędowatych w Bombaju w 1859r.
- ✓ Przed rokiem 1920 fermentację prowadzono w stawach beztlenowych, w miarę jak rosło zrozumienie procesu fermentacji i jego korzyści, więcej uwagi zaczęto poświęcać rozwiązaniom technicznym instalacji.
- ✓ Efektem było zastosowanie zamkniętych ogrzewanych zbiorników z mieszaniem.





Co to jest biogaz ?

Jest to produkt gazowy procesu rozkładu biomasy (materii organicznej) w warunkach beztlenowych.

Biogaz powstaje w procesie beztlenowej fermentacji odpadów organicznych, podczas której substancje organiczne rozkładane są przez bakterie na związki proste.





Biodegradacja = (z greki *bios* – życie, z łaciny *degradatio* – obniżenie) – biochemiczny rozkład związków organicznych przez organizmy żywe (pierwotniaki, bakterie, glony, grzyby itp...) na prostsze składniki chemiczne.

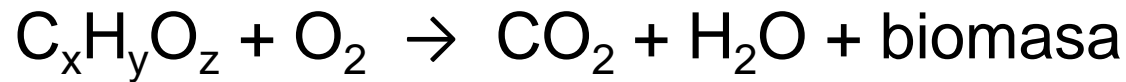
BIODEGRADACJA

TLENOWA

BEZTLENOWA



- Proces tlenowy:



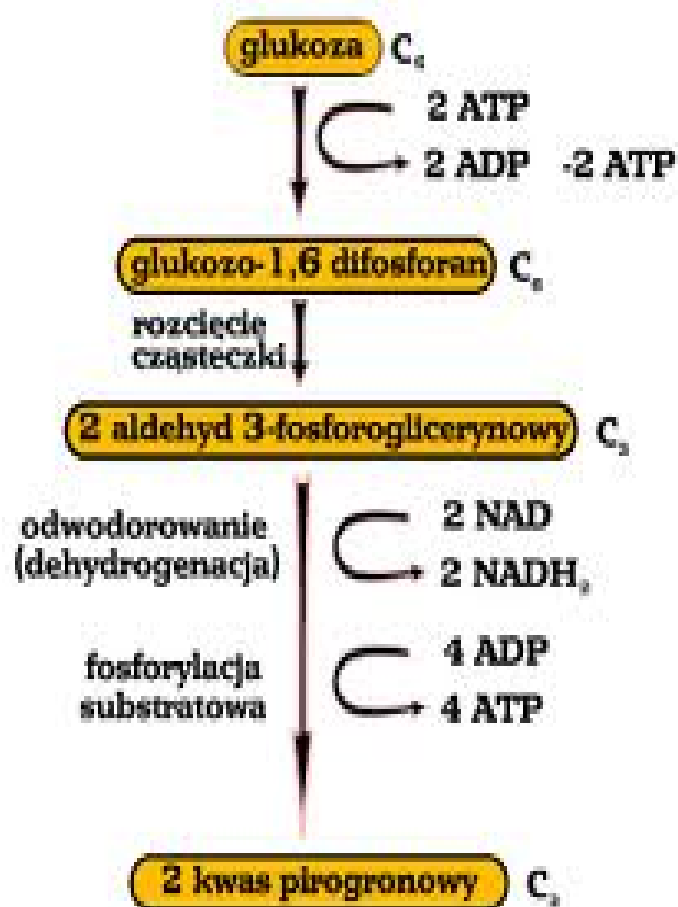
- Proces beztlenowy



BIOGAZ

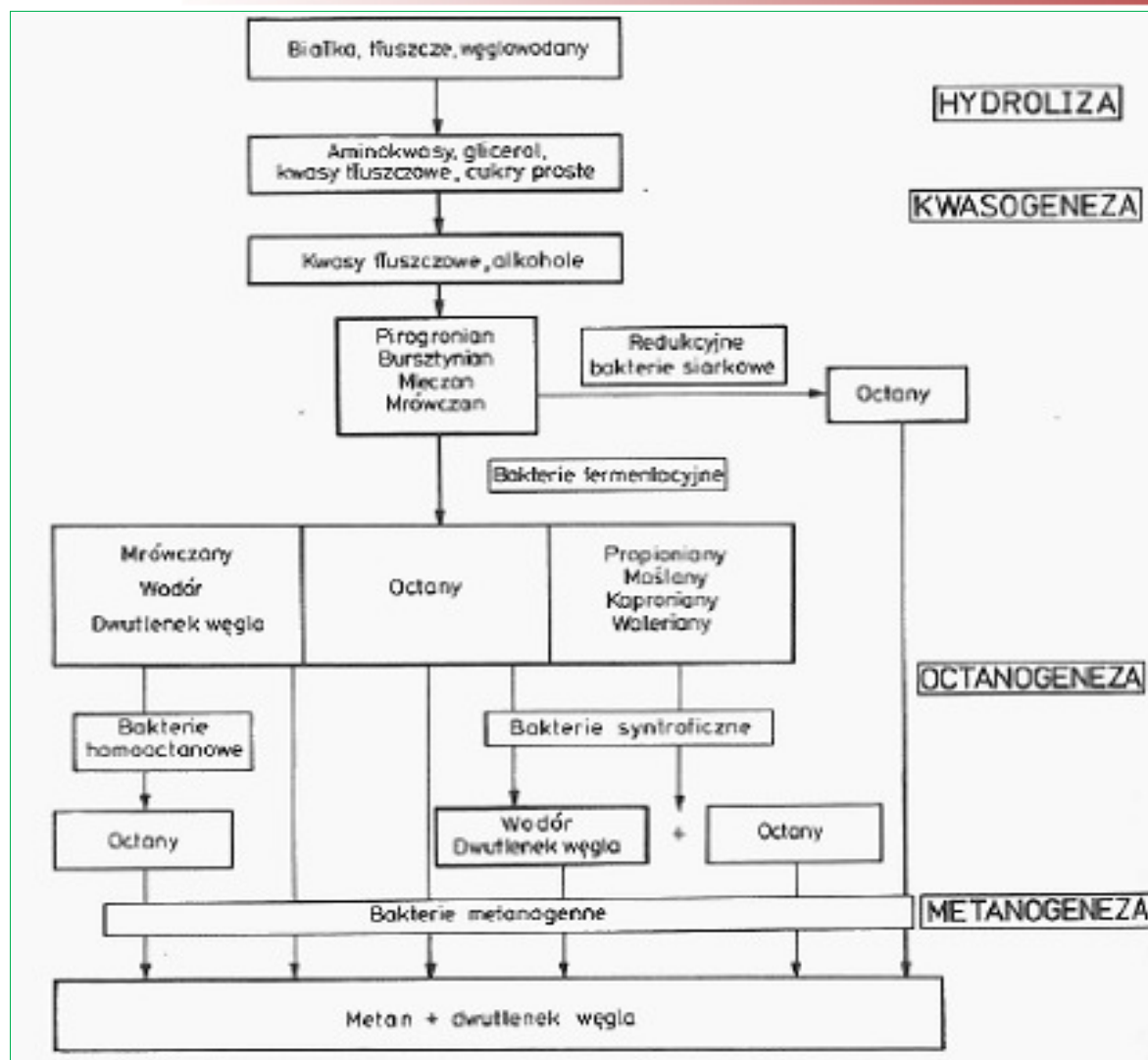






<http://pl.wikipedia.org/wiki/Plik:Glikoliza.svg>

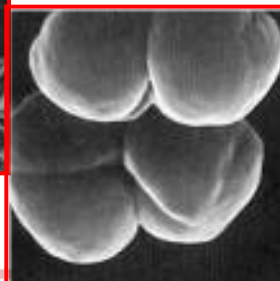
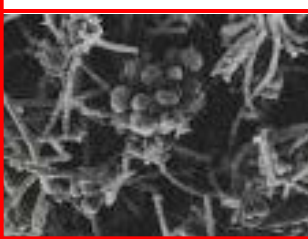
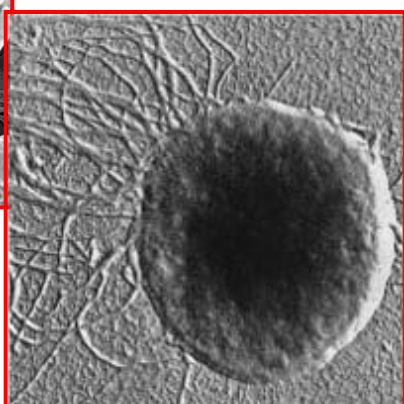
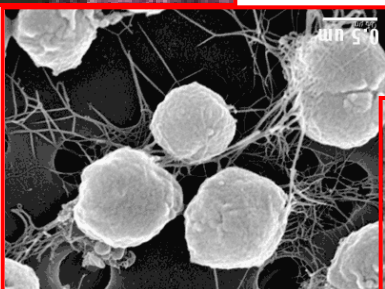
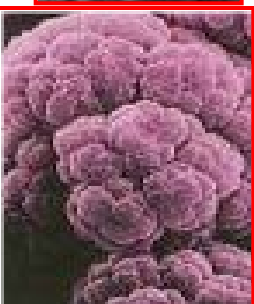
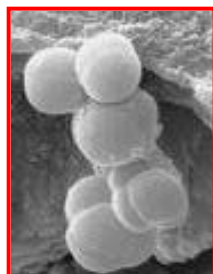
<http://home.agh.edu.pl/~iczejka/krebs/krebsiaczek.htm>



<http://www.e-biotechnologia.pl/Artykuly/fermentacja-metanowa>



FERMENTACJA METANOWA = proces mikrobiologiczny polegający na rozkładzie substancji organicznych przez mikroorganizmy w warunkach beztlenowych z wydzieleniem metanu.

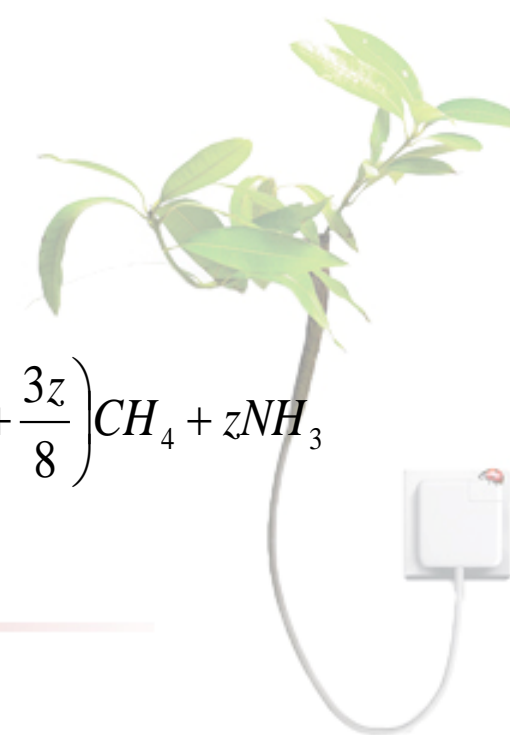
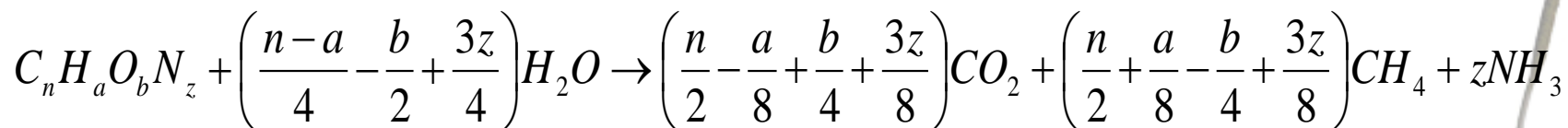




Schemat blokowy procesu



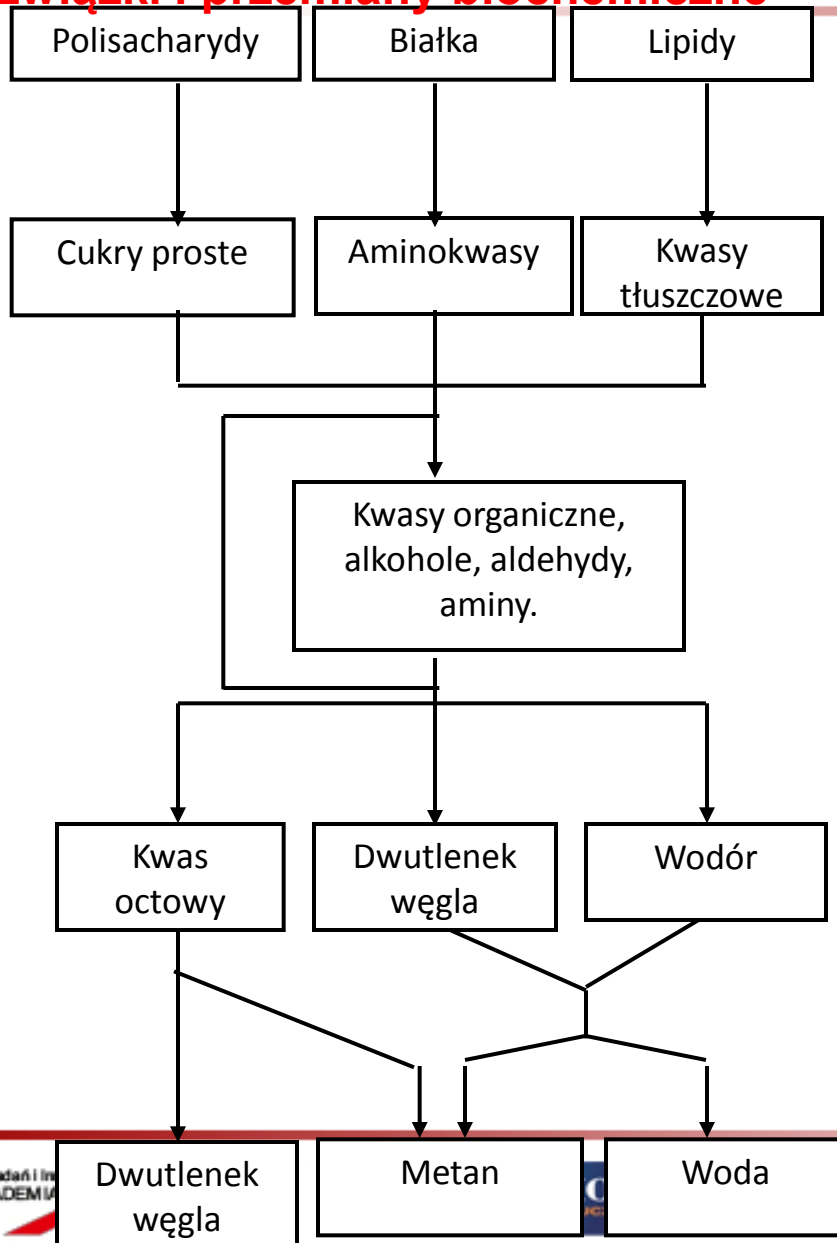
Równanie opisujące przebieg procesu



Związki i przemiany biochemiczne

Fazy fermentacji

Mikroflora



hydroliza

zakwaszenie

oceanogeneza

metanogeneza

Clostridium

Bacteroides

Bifidobacterium

Ruminococcus

Syntrophomonas

Syntrophobacter

Desulfovibrio

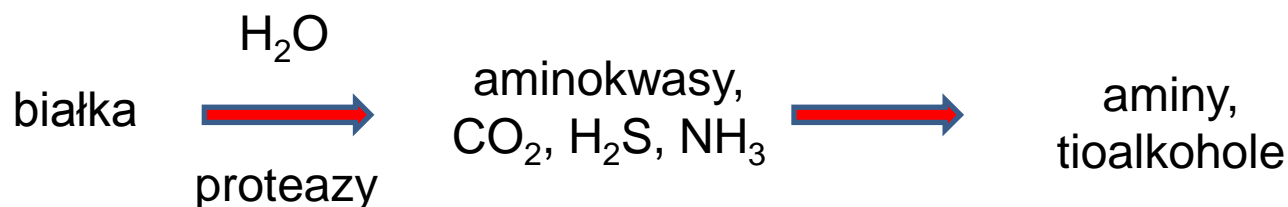
Methanosarcina

Methanobacterium

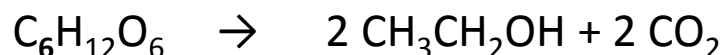
Methanomicrobium

Methanococcus

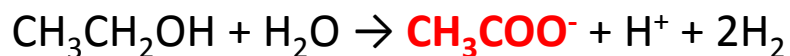
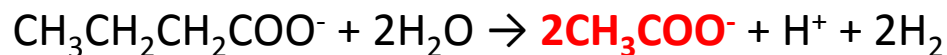
HYDROLIZA



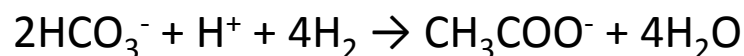
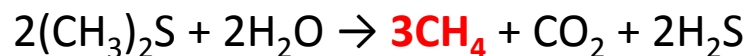
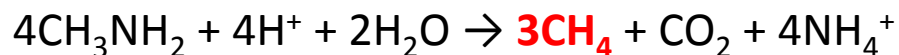
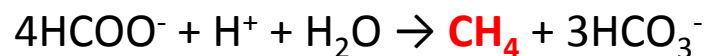
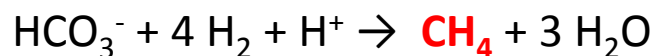
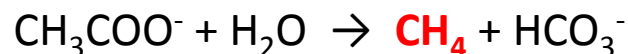
ZAKWASZANIE = z produktów hydrolizy wytwarzane są kwasy karboksylowe, głównie walerianowy, mrówkowy i propionowy



OCTANOGENEZA = powstaje octan produkowany przez heterotrofy z glukozy oraz przez autotrofy z dwutlenku węgla i wodoru



METANOGENEZA = wytworzenie metanu przez organizmy metanogenne z różnych substratów



Iloraz molowy CH_4/CO_2 w produkowanym biogazie

$$\frac{CH_4}{CO_2} = \frac{8}{8 - 1,5 \cdot \frac{ChZT}{OWO}} - 1$$

Gdzie:

- ChZT – Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu [mgO_2/dm^3]
- OWO – Ogólny Węgiel Organiczny [mgC/dm^3]



W procesie zrównoważonym produkty pierwszych dwóch grup drobnoustrojów są zużywane przez trzecią grupę z wytworzeniem metanu oraz CO₂. Tylko 20-30% węgla przechodzi do produktów pośrednich zanim zostanie przekształcony w metan i dwutlenek węgla. W trakcie rozkładu kwasów tłuszczowych, alkoholi oraz kwasów organicznych bakterie octanowe uwalniają wodór. W związku z tym, że bakterie te mogą egzystować tylko przy niewielkim stężeniu cząsteczkowym wodoru, wymagają one symbiozy z bakteriami metanowymi zużywającymi wodór. Inną przyczyną konieczności istnienia symbiozy między tymi dwiema grupami bakterii jest energetyka reakcji. Reakcje przemiany materii są endoergiczne (ujemny bilans energii). Odpowiednia ilość energii potrzebna do ich przebiegu musi być więc dostarczana z reakcji egzoergicznych (dodatni bilans energii), tj. reakcji tworzenia metanu.



Warunki prowadzenia procesu

- ✓ mikroorganizmy;
- ✓ temperatura;
- ✓ odczyn środowiska (pH);
 - ✓ wymiar cząsteczek;
- ✓ substancje pokarmowe;
- ✓ wilgotność substratów;
- ✓ intensywność mieszania.



MIKROORGANIZMY

Kwasotwórcze

- *Bacillus*;
- *Pseudomonas*;
- *Clostridium*;
- *Bifidobacterium*;
- *Streptococcus*;
- *Enterobacterium*;
- *Aerobacter*;
- *Alkaligenes*;
- *Escherichia*;
- *Lactobacillus*
- ...etc.

Octanowe

- *Syntrophomonas sp.*
- *Syntrophobacter sp.*

Metanogenne

- *Archaeobacteriales*;
- *Methanosaeta*;
- *Methanobacterium*;
- *Methanospirillum*;
- *Methanococcus*;
- *Methanosarcina*
- ... etc.



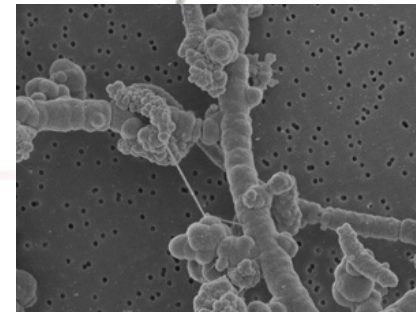
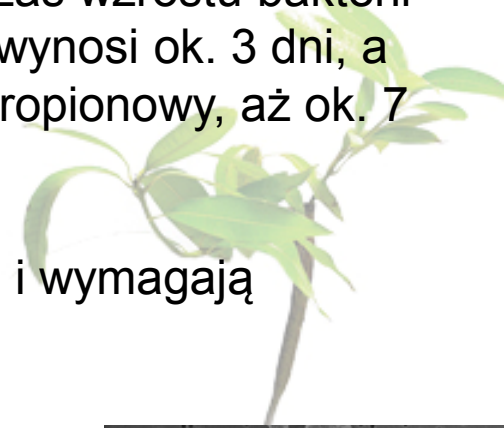
Bakterie hydrolizujące i kwasotwórcze.

- ✓ Bakterie hydrolizujące i kwasotwórcze są mikroorganizmami dwóch pierwszych faz fermentacji beztlenowej. Są one zarówno obligatoryjnymi (*Bacillus*, *Clostridium*, *Bacillus*, *Bifidobacterium*), jak i również fakultatywnymi beztlenowcami (*Enterobacterium*, *Streptococcus*).
- ✓ Szybkość wzrostu tych bakterii waha się mniej więcej od ok. 5 godzin przy rozkładzie węglowodorów, do ok. 72 godzin podczas rozkładu tłuszczu.
- ✓ Bakterie fakultatywne podczas metabolizmu mogą zużywać tlen, który podczas dodawania substratu zostaje przypadkowo wprowadzono do systemu, dzięki temu stwarzają odpowiednie środowisko beztlenowcom.
- ✓ Warunki optymalne dla mikroorganizmów kwasotwórczych to: temperatura 30°C i pH bliskie 6 .



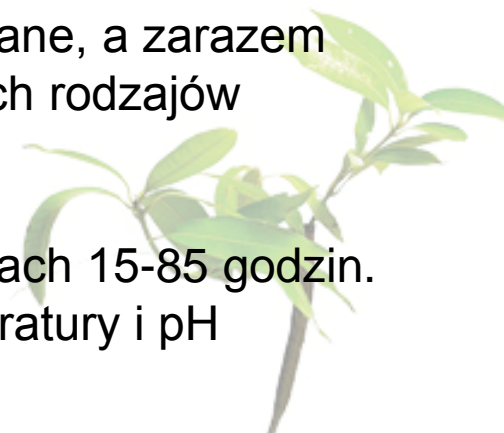
Bakterie octanogenne

- ✓ Bakterie octanowe (*Syntrophomonas* sp. i *Syntrophobacter* sp.) przetwarzają produkty fazy kwaśnej w octany i wodór, które mogą być wykorzystane przez bakterie metanogenne.
- ✓ Bakterie fazy octanogennej, podobnie jak bakterie fazy zakwaszania, charakteryzują się bardzo długim czasem generacji, np. czas wzrostu bakterii *Syntrophomonas wolfei* wykorzystujących kwas masłowy wynosi ok. 3 dni, a bakterii *Syntrophobacter wolinii*, wykorzystujących kwas propionowy, aż ok. 7 dni.
- ✓ Octanogeny są bardzo wrażliwe na zmiany środowiska i wymagają długich okresów dostosowania się do nowych warunków.



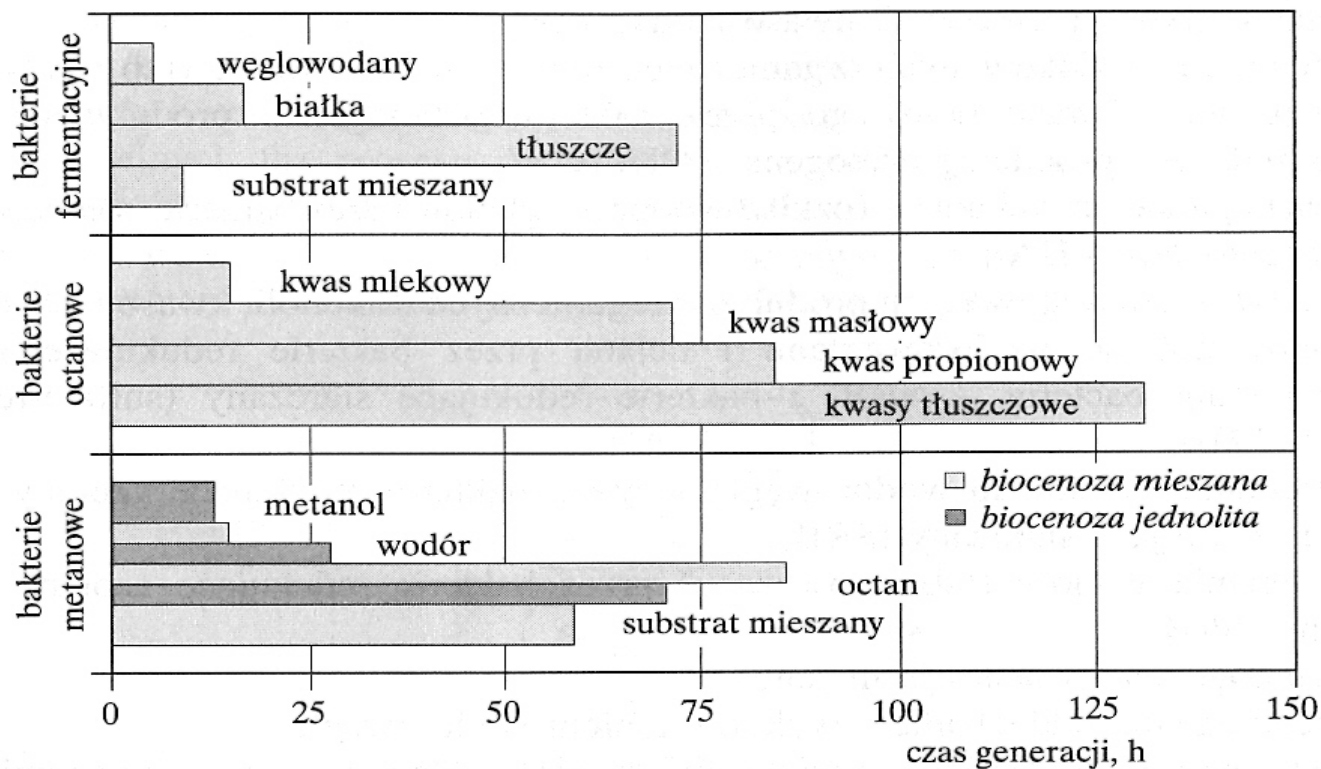
Bakterie metanowe

- ✓ Bakterie metanogenne, zaliczane do *Archaeobacteriales*, należą do bezwzględnych beztlenowców. W przypadku pojawienia się tlenu (już w ilości 0,01 mg/dm³) metanobakterie są natychmiast inhibitowane, co prowadzi do wzrostu stężenia kwasów organicznych i obniżenia pH środowiska.
- ✓ Bakterie metanogenne są morfologicznie bardzo zróżnicowane, a zarazem wyspecjalizowane do przyswajania i przetwarzania określonych rodzajów substratów. Wyizolowano ponad 40 szczepów metanogenów.
- ✓ Czas generacji bakterii metanogennych mieści się w granicach 15-85 godzin. Bakterie metanogenne są bardzo wrażliwe na wahania temperatury i pH środowiska.





Parametr	Czas podwojenia [dni]	Plon komórkowy	Ks [mM]
Osad czynny	0,030	0,40	0,25
Bakterie fermentacyjne	0,125	0,14	brak
Bakterie acetogenne	3,5	0,03	0,4
Metanogeny autotroficzne	0,5	0,07	0,004
Metanogeny acetoklastyczne	1,5	0,04	5,0

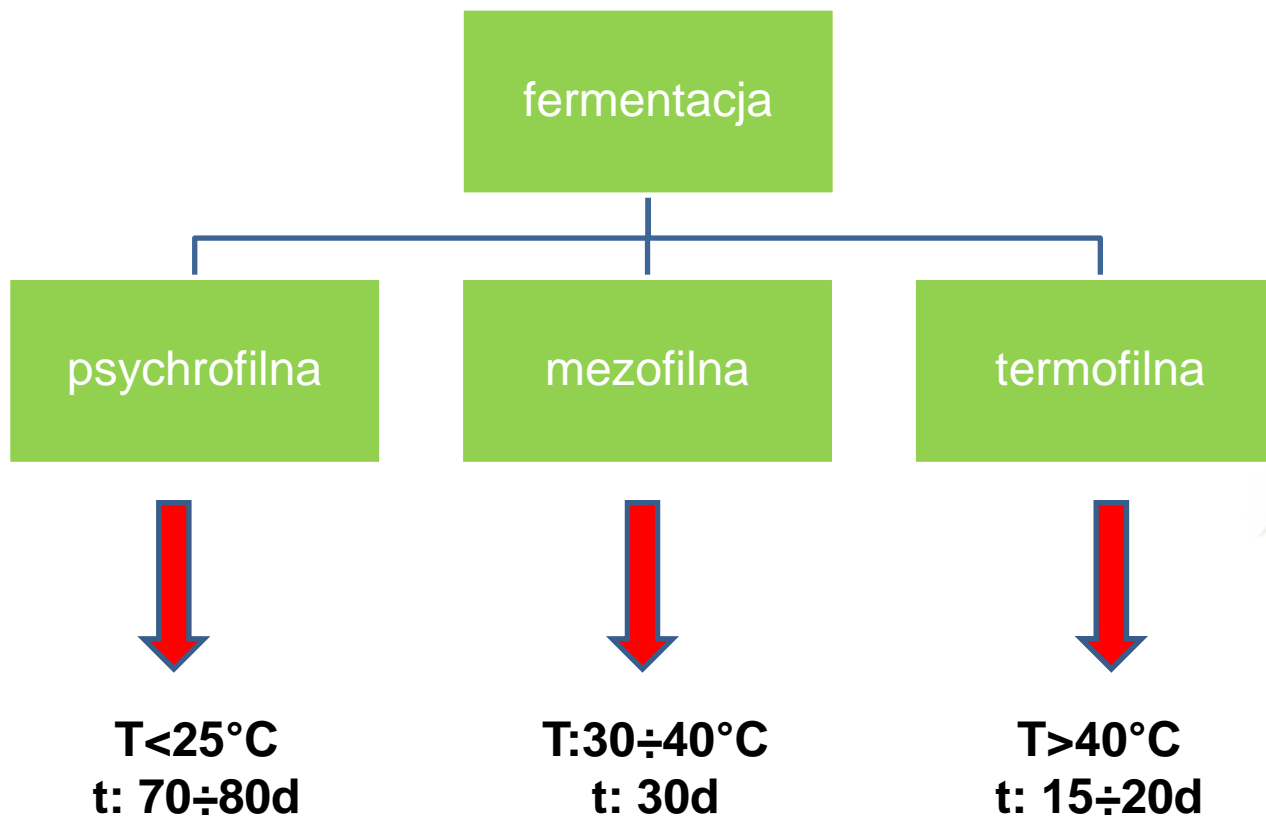


Rys. 5.3. Czas generacji bakterii w zależności od rodzaju substratu, w mezofilowym zakresie temperatury [za 26]

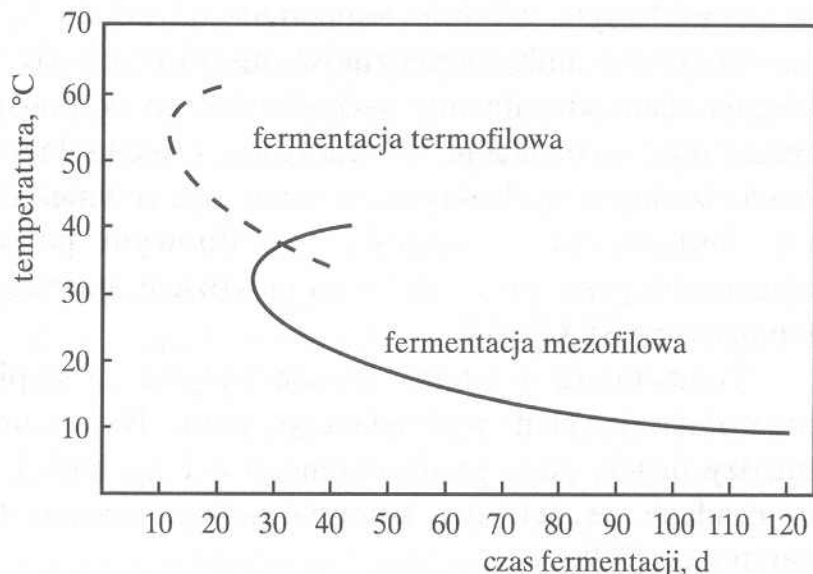




TEMPERATURA



www.au.poznan.pl/~gralew/biotech/7.ppt



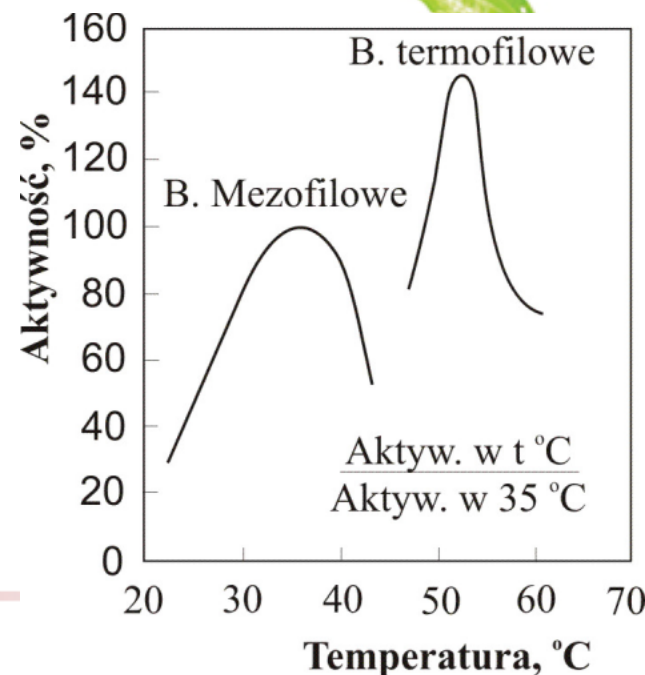
Wysoka temperatura prowadzi do:

- ✓ wyższej zawartości CO₂ w biogazie;
- ✓ niższej zawartości CH₄ w biogazie;
- ✓ wyższej zawartości N₂ w biogazie.

www.au.poznan.pl/~gralew/biotech/7.ppt

Dopuszczalne wahania temperatur w bioreaktorze:

- ✓ zakres psychrofilowy: $\pm 2^{\circ}\text{C}/\text{h}$
- ✓ zakres mezofilowy: $\pm 1^{\circ}\text{C}/\text{h}$
- ✓ zakres termofilowy: $\pm 0,5^{\circ}\text{C}/\text{h}$





Temperatura [°C]	10	15	20	25	30
Ilość biogazu [dm ³ /kg]	275	325	380	440	480

WAŻNE: utrzymanie stałej temperatury; nawet nieznaczne wahania prowadzą do obniżenia produkcji biogazu.



Zalety i wady fermentacji mezo- i termofilowej

Cecha	FERMENTACJA MEZOFILOWA	FERMENTACJA TERMOFILOWA
+	Małe zapotrzebowanie na energię procesową	Wyższy o ok. 10% stopień rozkładu
+	Stabilne prowadzenie procesu	Większa szybkość rozkładu
+		Pełna higienizacja produktu
-	Brak pełnej higienizacji produktu	Większa oporność właściwa osadu
-		Mniejsza produkcja energii netto / czasem /
-		Wrażliwość na wahania temperatury i stężenia
-		Większa emisja odorów
-		Gorsza jakość kompostu / czasem /



ODCZYŃ ŚRODOWISKA (pH)

Składnik	pKa w wodzie, 25°C
Lotne kwasy tłuszczowe	4,7-4,9
Kwas mrówkowy	3,8
Kwas węglowy	6,4
Kwas siarkowodorowy	7,1
Kwas fosforowy (V)	7,2
Jon amonowy	9,2

pH wpływa na:

- rozpuszczalność związków;
- formy występowania związków;
- prawidłowy rozwój mikroorganizmów

$$K_a \cdot K_b = K_w \text{ oraz } pK_a + pK_b = pK_w$$



W prawidłowo przebiegającym jednostopniowym procesie fermentacji odczyn pH cieczy nadosadowej powinien być lekko zasadowy (7,0-7,5). **Optymalna** produkcja biogazu występuje przy pH od 7,0 do 7,2. **Zadawalająca** produkcja biogazu występuje w zakresach pH od 6,6 do 7,0 i od 7,2 do 7,6.

Podwyższenie pH:

- ✓ wapno palone;
- ✓ węglan wapnia;
- ✓ węglan sodu;
- ✓ soda kaustyczna;
- ✓ recyrkulacja filtratu z odwadniania osadu;
- ✓ unikanie akumulacji LKT.



WYMIAR CZĄSTEK

- ✓ Zmniejszenie rozmiarów cząstek odpadów i zwiększenie ich powierzchni właściwej powoduje wzrost szybkości fazy hydrolizy.
- ✓ To z kolei pozytywnie wpływa na produkcję biogazu, zwłaszcza w przypadku fermentacji substratów o dużej zawartości materiałów włóknistych i małej podatności na biodegradację.
- ✓ Wzrost szybkości produkcji biogazu prowadzi do skrócenia czasu procesu fermentacji.



SUBSTANCJE POKARMOWE

związki węgla, azot, fosfor, siarka i pierwiastki śladowe

Stosunek C/N

- ✓ W procesie fermentacji istotne jest zachowanie odpowiedniej proporcji pomiędzy zawartością węgla i azotu C/N. Jeśli relacja ta jest zbyt wysoka (za dużo C i mało N), może nie dojść do całkowitej przemiany węgla, przez co nie można uzyskać możliwego potencjału metanu.
- ✓ Przy nadmiarze azotu może dojść do powstania amoniaku, który już w niewielkich stężeniach prowadzi do zahamowania wzrostu bakterii.
- ✓ Proces fermentacji przebiega prawidłowo, jeśli stosunek C:N mieści się w zakresie 10-30.

SUBSTANCJE POKARMOWE

Optymalne stosunki ilościowe:

- C:N od 10:1 do 25:1
- N:P:S = 7:1:1
- C:N:P:S = 600:15:5:1
- ChZT:N od 400:7 do 1000:7

Stosunek C:N jest charakterystyczny dla danego surowca; zależy od dostępności węgla i azotu obecnego w substracie.

Fermentacja może przebiegać efektywnie, nawet jeśli stosunek C:N~90, ponieważ tylko część węgla i azotu obecnych w substracie będzie dostępna w trakcie procesu biodegradacji.



SUBSTANCJE POKARMOWE

Tabela 5.3. Udział pierwiastków i iloraz C/N dla odpadów żywności, zmieszanego papieru i odpadów zielonych [35]

Rodzaj odpadów	Udział, % s.m.					Popiół, s.m.	Zawartość lignin (ZL), % s.m.o.	Udział frakcji biodegradowalnej*	C/N oparty na:	
	C	H	O	N	S				OWO	BWO
Odpady żywności	50,00	5,90	37,20	3,20	0,54	3,16	0,4	0,82	15,6	12,4
Zmieszany papier	43,14	5,85	45,24	0,19	0,08	5,50	5,8	0,67	227,1	143,7
Odpady zielone	44,58	5,35	36,59	1,95	0,33	11,20	4,1	0,72	22,9	14,6

* Udział frakcji biodegradowalnej = $0,83 - (0,028 \cdot ZL)$.

OWO – ogólny węgiel organiczny, BWO – biodegradowalny węgiel organiczny.

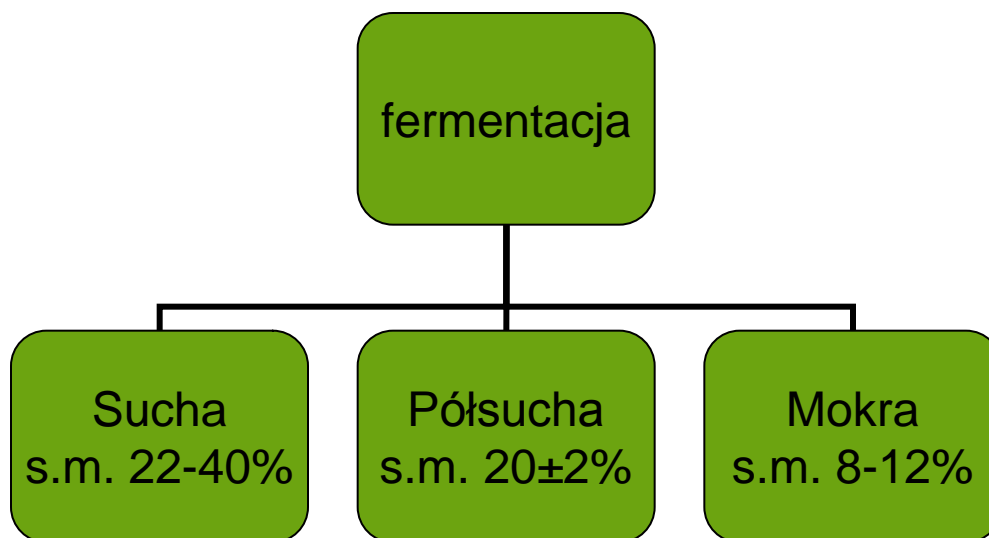
BWO – obliczano uwzględniając zawartość popiołu i udział frakcji biodegradowalnej w odpadach.

www.au.poznan.pl/~gralew/biotech/7.ppt



WILGOTNOŚĆ SUBSTRATÓW

Zawartość wody wpływa na strukturę i właściwości biomasy oraz jest środowiskiem do transportu produktów przemiany materii. Ponadto ma istotny wpływ na rozwój mikroorganizmów. Bakterie kwasowe szybciej namnażają się przy niższej wilgotności, natomiast metanogenne - przy wyższej.



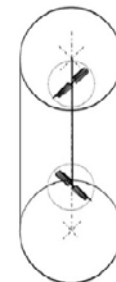
MIESZANIE

Mieszanie zawartości komór fermentacyjnych jest konieczne do utrzymania stabilnego przebiegu procesu fermentacji, ponieważ:

- ✓ zapewnia jednorodny przebieg procesów w całej objętości komory,
- ✓ utrzymuje w całej komorze jednakową temperaturę,
- ✓ pozwala utrzymać jednorodną konsystencję,
- ✓ pozwala na łatwiejsze odgazowanie i spadek stężenia rozpuszczonego dwutlenku węgla,
- ✓ przyspiesza procesy biologicznego rozkładu.

Mieszanie niedokładne lub jego całkowity brak powoduje wystąpienie miejsc przegrzanych i niedogrzanych, co utrudnia utrzymanie optymalnych temperatur dla bakterii beztlenowych.

Intensywność mieszania jest zależna od temperatury procesu fermentacji (zasadniczo powinna być większa przy wyższej temperaturze procesu).

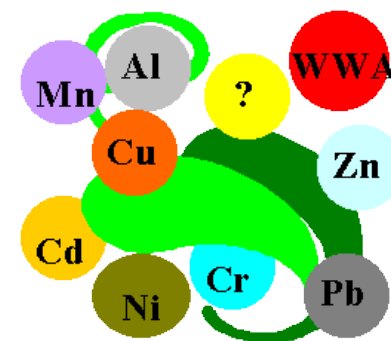


SUBSTANCJE TOKSYCZNE

- ✓ Substancje obecne w surowcach
- ✓ Produkty przemian-inhibitory procesu:
 - kwasy lotne
 - wodór
 - amoniak
 - siarkowodór



SUBSTANCJE TOKSYCZNE



- ✓ Mikroorganizmy odpowiedzialne za przebieg procesu fermentacji są bardzo wrażliwe na substancje chemiczne, które mogą być dostarczone w surowcach poddawanych fermentacji lub mogą powstawać jako produkty pośrednie w procesie ich rozkładu. Substancje te nazywamy inhibitorami procesu.
- ✓ Efektem ich obecności może być wyraźne zmniejszenie dobowej produkcji gazu, w skrajnych zaś przypadkach nawet całkowite zahamowanie przemian.



SUBSTANCJE TOKSYCZNE

Substancje obecne w surowcach:

✓ Tlen jest toksyczny dla metanogenów

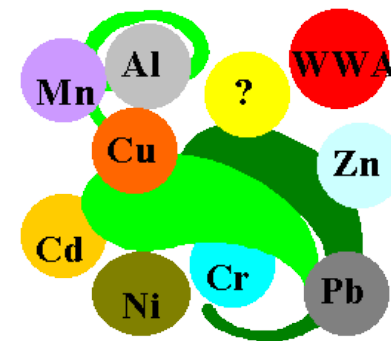
Konsekwencją jego obecności w układzie jest spadek aktywności metanogenów i wzrost stężenia wodoru, co z kolei hamuje rozwój octanogenów. W efekcie beztlenowy łańcuch pokarmowy zostaje przerwany przed octanogenezą i substrat ulega zakwaszeniu w wyniku akumulacji kwasów.

✓ Siarczany

Hamujące działanie siarczanów może się objawić dopiero przy ich stężeniu $> 5 \text{ g/dm}^3$

✓ Kationy metali

Toksyczność metali zależy od formy ich występowania oraz obecności innych kationów w środowisku. Zakłócenia procesu są najczęściej powodowane przez nadmierne stężenia sodu w przetwarzanych substratach (powyżej 8 g/dm^3).



SUBSTANCJE TOKSYCZNE

Produkty przemian - inhibitory procesu:

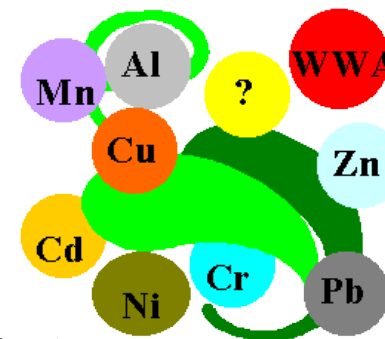
✓ Kwasy lotne

Kwasy lotne takie jak: kwas octowy, propionowy i masłowy działają toksycznie na biocenozę fermentacyjną, gdy ich stężenie w zawieszynie jest zbyt duże.

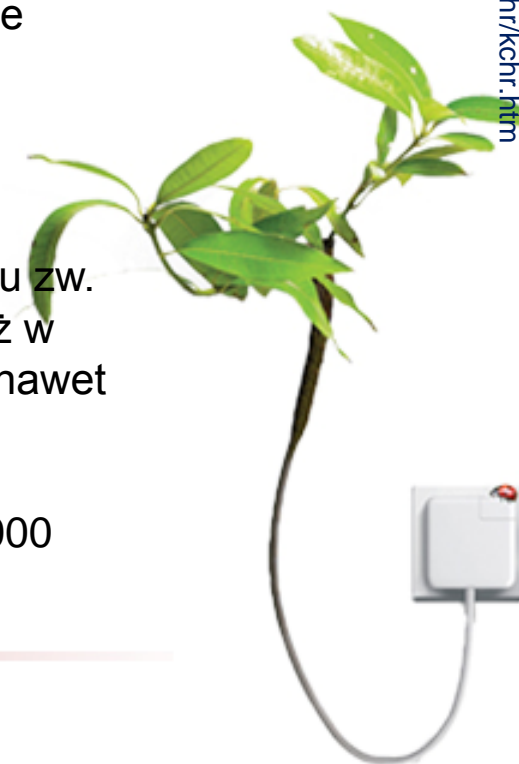
Uważa się, że dopuszczalne stężenie kwasów lotnych w osadzie nie powinno być większe niż $2000 \text{ mg CH}_3\text{COOH/dm}^3$

✓ Amoniak

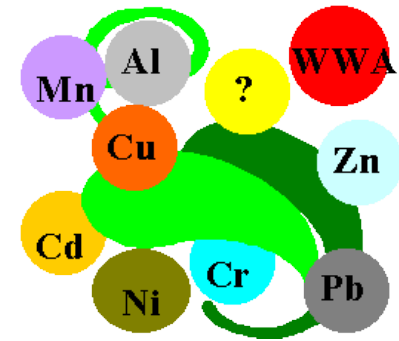
Problem toksycznego działania amoniaku występuje w procesach fermentacji surowców z dużą zawartością białka. W wyniku rozkładu zw. organicznych zawierających azot powstaje amoniak (NH_3), który już w niewielkich stężeniach hamuje wzrost bakterii i może doprowadzić nawet do zniszczenia całej ich populacji. Stężenie amoniaku jest istotnym wskaźnikiem poprawności przebiegu procesu. Powyżej 3.000 g/m^3 toksycznie wpływa na bakterie metanowe, a w przedziale $1.500\text{-}3.000 \text{ g/m}^3$ jest inhibitorem procesu.



<http://www.ar.krakow.pl/konf/kchr/kchr.htm>



SUBSTANCJE TOKSYCZNE



<http://www.ar.krakow.pl/konf/kchr/kchr.htm>

Produkty przemian - inhibitory procesu:

✓ Siarkowodór

- duże stężenie H_2S jest toksyczne dla bakterii metanogennych;
- pierwiastki śladowe (Ni, Co, Mo, Fe) tworzą z siarczkami trudno rozpuszczalne związki powodując, że są one niedostępne dla bakterii;
- redukcja siarczanów stanowi konkurencję dla bakterii metanogennych.





PODSTAWOWE PARAMETRY PROCESU FERMENTACJI

- ✓ Hydrauliczny czas zatrzymania
- ✓ Czas zatrzymania ciał stałych
- ✓ Ładunek dobowy
- ✓ Obciążenie objętości komory ładunkiem
- ✓ Stopień rozkładu substancji organicznych
- ✓ Wydajność fermentacji
- ✓ Zawartość metanu w biogazie



Hydrauliczny czas zatrzymania (HRT)

(HRT=Hydraulic Retention Time)

to średni czas przebywania masy substratu w komorze fermentacyjnej

$$HRT = \frac{V_K}{V_D} [d]$$

gdzie:

V_K - robocza objętość komory [m^3]

V_D – objętość dobowa dopływu (surowca) [m^3/d]

- ✓ HRT jest ważnym parametrem, gdyż określa czas dostępny dla wzrostu bakterii i przemian substancji organicznych;
- ✓ W procesach ciągłych HRT musi być dłuższy niż podwójny czas wzrostu bakterii, aby zapobiec ich wymyciu.



Hydrauliczny czas zatrzymania (HRT)

(HRT=Hydraulic Retention Time)

to średni czas przebywania masy substratu w komorze fermentacyjnej

$$HRT = \frac{V_K}{V_D} [d]$$

gdzie:

V_K - robocza objętość komory [m^3]

V_D – objętość dobowa dopływu (surowca) [m^3/d]

Szybkość rozkładu podstawowych składników rośnie w szeregu:

celuloza < hemicelulozy < białka < tłuszcze < węglowodany



Czas zatrzymania ciał stałych (SRT)

(SRT=Solids Retention Time)

to iloraz ilości suchej masy materii zawartej i usuwanej z reaktora każdego dnia:

$$SRT = \frac{V_K \cdot C_K}{V_O \cdot C_O} \quad [d]$$

gdzie:

C_K - stężenie ciał stałych w zawartości komory [kg/m^3]

V_O – objętość dobowa odpadów usuwanych z komory [m^3/d]

C_O - stężenie ciał stałych w odpływie [kg/m^3]

- ✓ Przy niskich wartościach SRT czas nie jest wystarczający do wzrostu bakterii i są one usuwane z reaktora w przefermentowanym materiale.
- ✓ Jeśli szybkość usuwania biomasy bakteryjnej jest większa niż szybkość wzrostu bakterii, występuje zjawisko ich „wymiwania”.



Czas zatrzymania ciał stałych (SRT)

(SRT=Solids Retention Time)

to iloraz ilości suchej masy materii zawartej i usuwanej z reaktora każdego dnia:

$$SRT = \frac{V_K \cdot C_K}{V_O \cdot C_O} \quad [d]$$

gdzie:

C_K - stężenie ciał stałych w zawartości komory [kg/m^3]

V_O – objętość dobowa odpadów usuwanych z komory [m^3/d]

C_O - stężenie ciał stałych w odpływie [kg/m^3]

SRT przy którym występuje zjawisko wymywania nazywa się **krytycznym czasem zatrzymania ciał stałych**.



Ładunek dobowy

to ilość odpadów wprowadzanych do komory

$$\mathbb{L}D = V_D \cdot C_D \quad \left[\frac{kg}{d} \right]$$

gdzie:

C_D - stężenie ciał stałych w dopływie [kg s.m. /m³],
[kg s.m.o./m³], [kg/ChZT/m³]



Obciążenie objętości komory ładunkiem

to masa odpadów, która jest wprowadzana dobowo do 1 m³ roboczej objętości komory fermentacyjnej:

$$OK\dot{L} = \frac{V_D \cdot C_D}{V_K} = \frac{\dot{L}D}{V_K} \quad [\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$$

gdzie:

C_D - stężenie ciał stałych w dopływie [kg s.m. /m³], [kg s.m.o./m³],
[kg/ChZT/m³]

Zwiększenie $OK\dot{L}$ prowadzi zarówno do zmniejszenia niezbędnej pojemności komory, jak i zmniejszenia udziału procentowego lotnych ciał stałych przekształcanych do biogazu.



Stopień rozkładu substancji organicznych

Określany czasem efektywnością, oznacza zmniejszenie zawartości suchej masy organicznej w substracie w wyniku procesów metanogennych i wyraża się wzorem:

$$SRSO = \frac{S_D - S_O}{S_D} \cdot 100 \text{ [%]}$$

gdzie:

S_D - zawartość s.m.o. w dopływie

S_O - zawartość s.m.o. w odpływie



Wydajność procesu fermentacji

Wydajność procesu fermentacji opisują następujące parametry:

- ✓ jednostkowa produkcja biogazu,
- ✓ efektywność fermentacji
- ✓ szybkość produkcji biogazu



Wydajność procesu fermentacji

Jednostkowa produkcja biogazu (JPB) – objętość suchego biogazu lub metanu wytwarzanego w jednostce czasu na jednostkę masy wprowadzonego substratu.

Ilość gazu uzyskiwaną z kg s.m.o. opisuje wzór:

$$JPB = \frac{G}{\Delta D} \quad [\text{m}^3/\text{kg s.m.o.}]$$

gdzie:

G - dobowa produkcja biogazu [m³/d]



Wydajność procesu fermentacji

Efektywność fermentacji (stopień przereagowania) (G_e) – jedyny wskaźnik pozwalający porównać wydajność różnych systemów, zdefiniowany jako iloraz dobowej produkcji biogazu w instalacjach i dobowej produkcji biogazu wyznaczonej w warunkach optymalnych dla tych samych odpadów (w warunkach laboratoryjnych przy 100 % sprawności przetwarzania (G_{max})):

$$G = \frac{G}{G_{max}} \cdot 100 [\%]$$

Stopień przereagowania jest całkowity, jeżeli wydajność produkcji biogazu na jednostkę objętości reaktora jest równa jednostkowej produkcji biogazu uzyskanej w reaktorze laboratoryjnym pracującym w optymalnych warunkach.



Wydajność procesu fermentacji

Szybkość produkcji biogazu (SPB) – nazywana wydajnością komory fermentacyjnej, to objętość suchego biogazu wytwarzanego w jednostce czasu na jednostkę roboczej objętości reaktora:

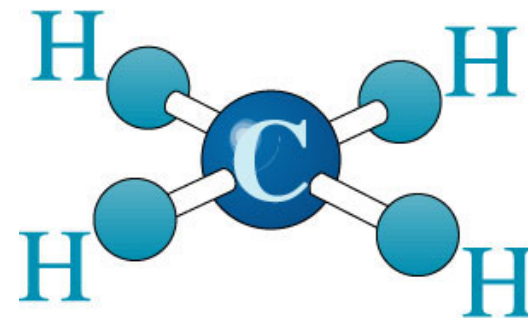
$$SPB = \frac{G}{V_K} \left[\frac{m^3 CH_4}{m^3 \cdot d} \right]$$

Szybkość produkcji biogazu (SPB) jest powiązana z jednostkową produkcją biogazu (JPB) i obciążeniem komory ładunkiem (OKŁ) zależnością:

$$SPB = JPB \cdot OKŁ$$



Zawartość metanu w biogazie

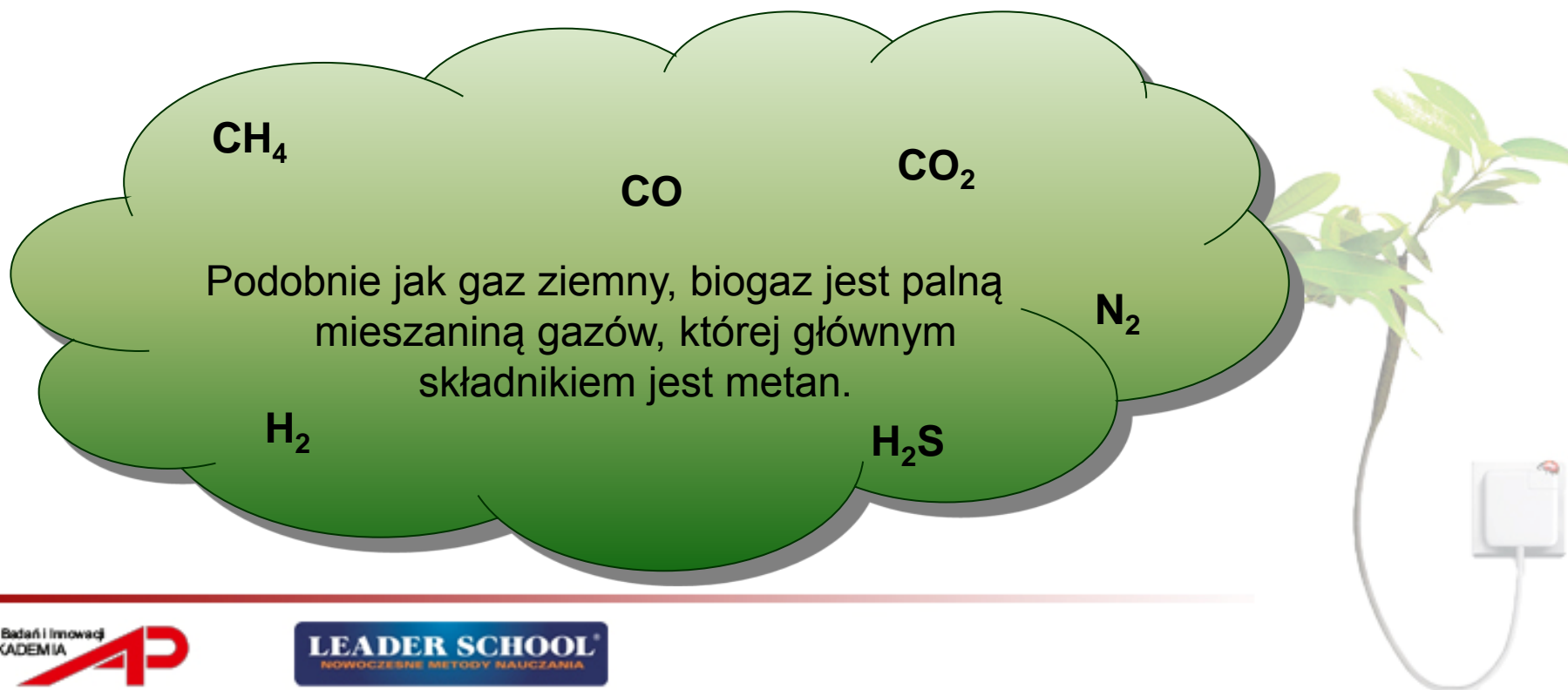


- ✓ Zawartość metanu w gazie jest dobrym wskaźnikiem stabilności procesu;
- ✓ Dla biofrakcji z odpadów komunalnych udział metanu w biogazie waha się w zakresie od 50 do 60 %;
- ✓ Spadek zawartości metanu w gazie wskazuje na zakłócenie równowagi w układzie i mniejszą aktywność metanogenów;
- ✓ Jest to parametr łatwo mierzalny i często wykorzystywany do sterowania pracą układu.



BIOGAZ

Jest to produkt gazowy procesu rozkładu biomasy (materii organicznej) w warunkach beztlenowych

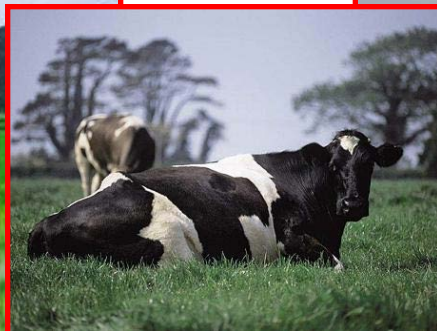


Jakie są naturalne źródła biogazu ?

- ✓ bagna
- ✓ termity
- ✓ pola ryżowe
- ✓ składowiska odpadów komunalnych
- ✓ gazy wydzielane przez przeżuwaczy
- ✓ oceany
- ✓ hydraty



green.autoblog.com



Skład biogazu

Składnik	Symbol	Zawartość [%]
Metan	CH ₄	40-70
Ditlenek węgla	CO ₂	30-60
Wodór	H ₂	1,0
Azot	N ₂	0,5
Tlenek węgla	CO	0,1
Tlen	O ₂	0,1
Siarkowodór	H ₂ S	0,1



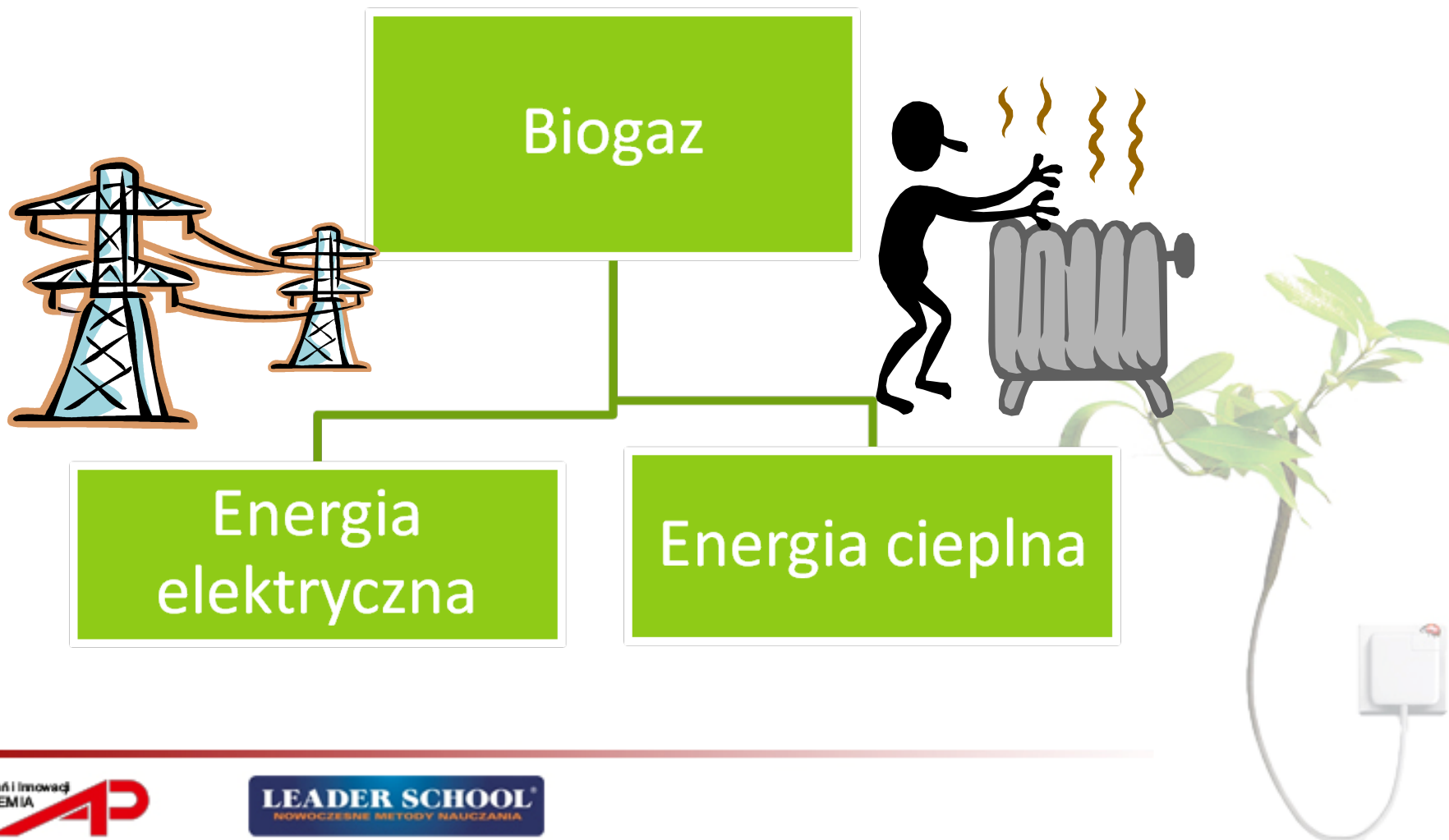
Tabela 7.2. Skład chemiczny biogazu z instalacji fermentacji i ze składowisk (gaz składowiskowy) oraz gazu ziemnego

Składnik	Jednostki	Biogaz		Gaz ziemny
		z instalacji fermentacji	ze składowisk odpadów	
Metan (CH ₄)	% (v/v)	40–75	50–70	91
Ditlenek węgla (CO ₂)	% (v/v)	25–60	30–50	0,61
Azot (N ₂)	% (v/v)	< 2	0–3	0,32
Amoniak (NH ₃)	mg/m ³	0–450	0–100	0
Siarkowodór (H ₂ S)	mg/m ³	0–3500	10–200	1

www.au.poznan.pl/~gralew/biotech/7.ppt



Rodzaj paliwa	Wartość opałowa	Przelicznik w stosunku do 1 m ³ biogazu o wartości opałowej 26 MJ/m ³
Biogaz	20-26 MJ/ m³	1 m³
Gaz ziemny	33,5 MJ/ m ³	0,77 m ³
Olej napędowy	41,9 MJ/l	0,62 m ³
Węgiel kamienny	23,4 MJ/kg	1,1 kg
Biopaliwo z rzepaku	36,5 MJ/kg	0,70 kg
Etanol	29,6 MJ/kg	0,85 kg
Drewno opałowe	13,3 MJ/kg	2 kg





biogaz

Paliwo
napędowe

Sieć gazowa

Substrat w procesach
technologicznych

Tabela 7.4. Wymagania odnośnie do usuwania składników obecnych w biogazie, w zależności od sposobu jego wykorzystania

Sposób wykorzystania biogazu	Zanieczyszczenia			
	H ₂ S	Woda	Pył	CO ₂
Spalanie w kotłach	< 1000 ppm	-	+	-
Spalanie w silnikach gazowych	< 1000 ppm	+	+	+/-
Zasilanie sieci gazu ziemnego oraz produkcja paliwa	+	+	+	+

Plus (+) – usunięcie wymagane, minus (-) – usunięcie niewymagane, +/- – zależnie od zawartości CO₂ w biogazie i specyfikacji urządzeń.

www.au.poznan.pl/~gralew/biotech/7.ppt

Tabela 7.5. Zalecane sposoby wykorzystania biogazu, w zależności od wielkości strumienia [23]

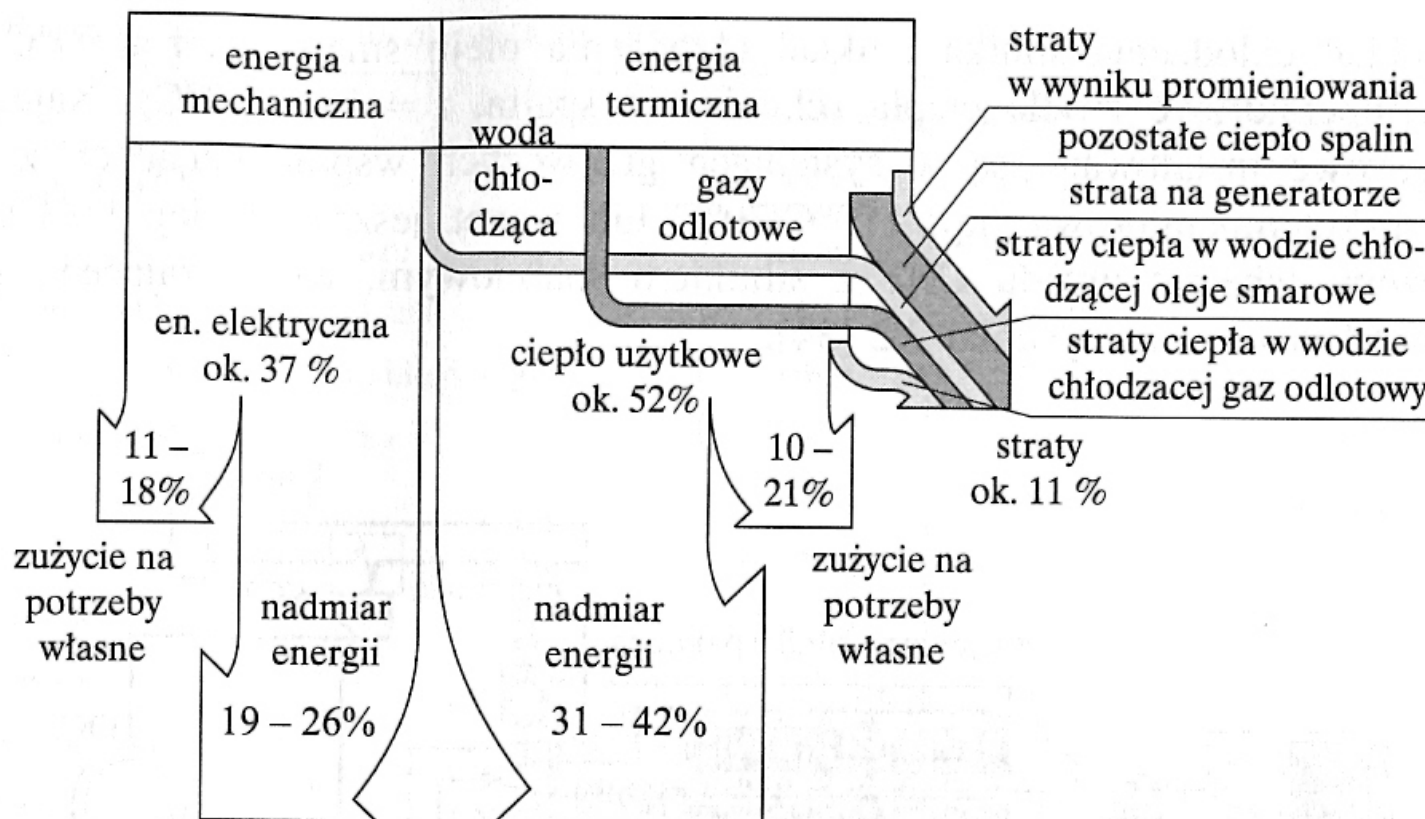
Parametr	Jednostki	Spalanie w kotłach	Spalanie w silnikach gazowych	Zasilanie sieci gazu ziemnego	Produkcja paliwa do pojazdów
Minimalne natężenie przepływu	m ³ /h	> 100	> 500	> 1000	> 50
Zawartość metanu	%	> 20	> 40	> 95	> 96
Koszty inwestycyjne	tys. EUR	75	1300	150	600
Koszty eksploatacyjne	tys. EUR/a	35	-	-	60
Czas zwrotu kosztów budowy instalacji	lata	ok. 1 rok*	4,5 roku**	-	od 6 do 10

* Kocioł zużywający 500 m³ biogazu/h.

** Jednostka zużywająca 700 m³ biogazu/h, pracująca ok. 4760 h/a.

www.au.poznan.pl/~gralew/biotech/7.ppt





Rys. 7.1. Bilans energetyczny układu kogeneracyjnego z silnikiem spalinowym

www.au.poznan.pl/~gralew/biotech/7.ppt





<http://zorg-biogas.com/biogas-plants?lang=en>



BIOGAZ



**OSAD
POFERMENTACYJNY**



W fermentorach substraty organiczne nie są w całości przetwarzane na biogaz.

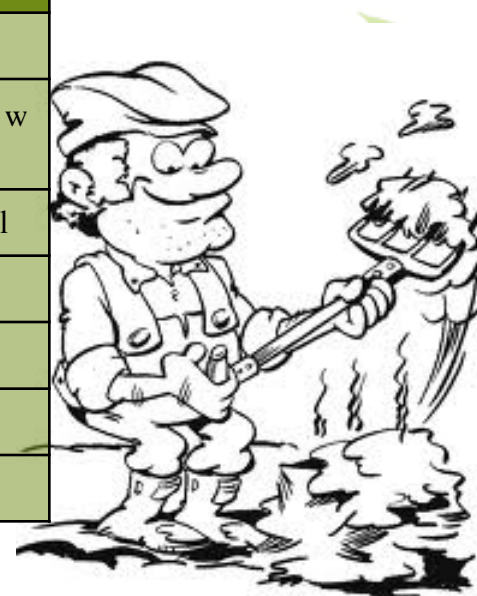
Pozostają tak zwane osady pofermentacyjne, które mogą być wykorzystywane na polach jako wysokiej jakości zamiennik dla nawozów mineralnych.





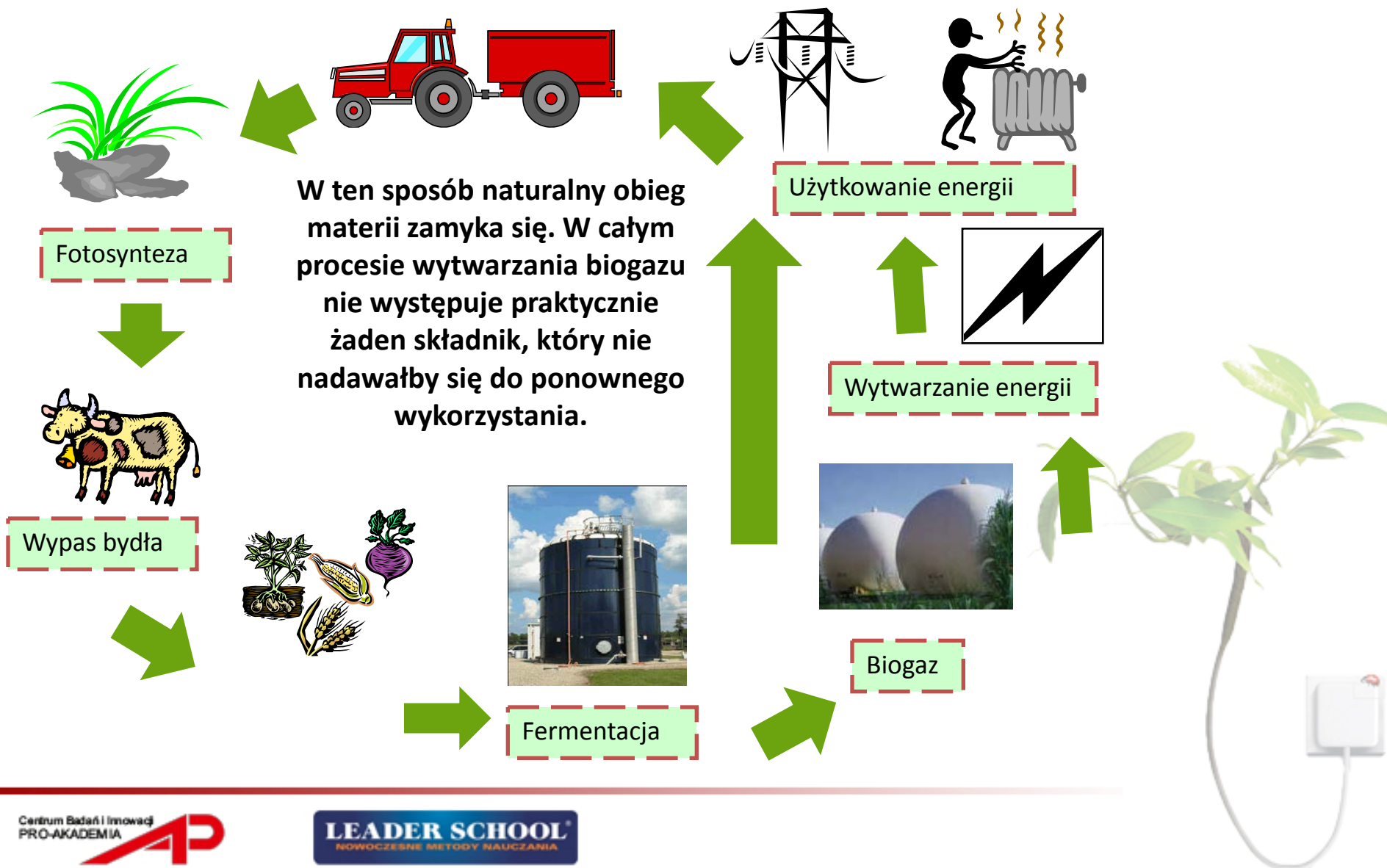
Parametry fizyko – chemiczne pozwalają zaliczyć osad pofermentacyjny do grupy doskonałych, pełnowartościowych nawozów dla upraw rolniczych. Jedynym problemem wydaje się składowanie niewykorzystywanego, nadmiernego osadu pofermentacyjnego oraz lokalizacja na terenie inwestycyjnym miejsc do jego kompostowania.

Technologia	System	Wykorzystanie pofermentu
Bora	-	rozprowadzany na rynku jako BORASKOMPOST
Wabio	mokry	płynny, nie odwodniony fermentat wykorzystywany jako nawóz w rolnictwie
Valorga	suchy	paczkowany i wprowadzany na rynek jako nawóz pod winorośl
BTA	mokry	wykorzystywany przyrodniczo po lub bez kompostowania
Dranco	suchy	rozprowadzany na rynku jako nawóz HUMOTEX
Jysk	mokry	uwodniony fermentat wykorzystywany w rolnictwie
Kompogas	suchy	rozprowadzany jako kompost



Kolorowanki 2014 - pobrana z <http://kolorowanki.pl>

<http://kolorowanki.pl/malowanki-farmer-przeziwca-nawoz-widlam-i-ludzie-i-zawody>



Jakie są korzyści wykorzystania fermentacji beztlenowej do produkcji nawozu?

- ✓ wyeliminowanie z nawozu substancji rolniczo szkodliwych powodujących porażanie roślin oraz przykry efekt zapachowy;
- ✓ zwiększenie wartości nawozowych substancji i ich lepszą przyswajalność;
- ✓ zapobieganie skażeniu wody gruntowej bakteriami;
- ✓ zapobieganie spływowi nawozu do wód gruntowych i ich eutrofizacji;
- ✓ odzysk i wykorzystanie biogazu;





SUROWCE DO PRODUKCJI BIOGAZU



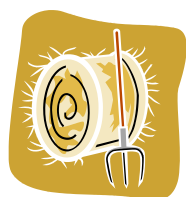
Surowce odpadowe

- z hodowli zwierząt (gnojowica)
- z przetwórstwa żywności (ryb) i rzeźni,
- z zakładów gastronomicznych
- z zakładów przemysłu rolno-spożywczego (serwatka, **owoce**, **warzywa**)
- z produkcji rolnej (słoma, zboża, liście buraków, koniczyna, tęty ziemniaczane, kiszonki traw, kukurydzy)
- z gospodarstw domowych

Osady ściekowe

Uprawy roślin energetycznych

- wierzba
- miskant
- ślazier
- topinambur
- mozga





Substraty	Ilość biogazu [m ³ _{biogazu} /t substratu]
gnojowica bydłęca	25
gnojowica świńska	36
serwatka	55
krajanka buraczana	75
wysłodki browarniane	75
wywar gorzelniczny	80
odpady zielone	110
kiszonka kukurydzy	200
tłuszcz	800

Substraty	Energia
kiszonka kukurydzy	402 kWh/t
odpady warzywno-owocowe	122 kWh/t
kiszonki traw	256 kWh/t
osady/gnojowica	47 kWh/t

Uzysk biogazu z różnych surowców z zakładów komunalnych

Rodzaj surowca	Ilość biogazu [dm ³ /kg s.m.o.]	Zawartość metanu [%]
Osady ściekowe	607	78
Odpady miejskie bez popiołu w tym:	355	66
- papier	259	63
- odpadki jarzyn	643	62
Odpadki z rzeźni:		
- treść jelit	524	74
- część wnętrzości	89	42
- krew bydłęca	159	51

Uzysk biogazu z różnych surowców z zakładów przemysłowych

Rodzaj surowca	Ilość biogazu [dm ³ /kg s.m.o.]	Zawartość metanu [%]
ścieki z mleczarni	1025	75
serwatka	-	50
ścieki z drożdżowni	769	85
ścieki z papierni	-	60
odpady buraczane	423	75
wytłoczyny jabłczane	322	75
odpady z browarów (chmiel)	445	76

Uzysk biogazu z różnych surowców z rolnictwa

Rodzaj surowca	Ilość biogazu [dm ³ /kg s.m.o.]	Zawartość metanu [%]
nawóz stajenny ze słomą	342	75
kał koński	430	76
kał bydlęcy	315	80
nać kartoflana	606	75
liście buraków cukrowych	501	85
plewy pszenne	386	73
trzcina	314	79

Charakterystyka odchodów zwierzęcych

Rodzaj odpadów		Zawartość wody, %	Zawartość substancji organicznej, % s.m.	Stosunek C/N	Produkcja biogazu, m ³ /kg s.m.o.	Zawartość metanu w biogazie, %
Gnojowica	trzoda	90-97	70-86	3-10	0,30-0,70	60-80
	bydło	88-95	75-85	6-20	0,20-0,50	55-75
Odchody kurze		70-90	57-80	3-10	0,25-0,60	60
Obornik	trzoda	65-90	75-80	9-19	0,27-0,45	70-80
	bydło	67-87	68-76	11-30	0,21-0,30	60
	konie	60-80	65-95	22-50	0,20-0,35	-
	owce	60-75	65-95	13-20	0,09-0,31	-

Charakterystyka odpadów poubojowych

Rodzaj odpadów	Zawartość wody, %	Zawartość substancji organicznej, % s.m.	Stosunek C/N	Produkcja biogazu, m ³ /kg s.m.o.	Zawartość metanu w biogazie, %
odpady z rzeźni	87-89	ok. 85	11-21	-	-
mierzwa	81-89	75-90	20-30	0,20-0,45	58-72
szlamy poflotacyjne	76-95	80-95	-	0,9-1,2	60-72
odpadowa krew	10-78	ok. 95	3,0-3,5	ok. 0,41	-



Charakterystyka odpadów gorzelnianych

Rodzaj odpadów	Zawartość wody, %	Zawartość substancji organicznej, % s.m.	Stosunek C/N	Produkcja biogazu, m ³ /kg s.m.o.	Zawartość metanu w biogazie, %
wysłodki, drożdże piwne	55-80	70-80	12-15	0,58-0,75	59-60
wywary, wytłoki, wypraski	73	81-95	50	0,30-0,70	58-65

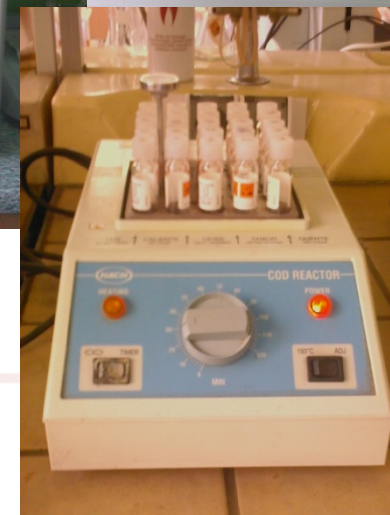
Charakterystyka odpadów roślinnych pochodzących z przetwórstwa rolno-spożywczego

Rodzaj odpadów	Zawartość wody, %	Zawartość substancji organicznej, % s.m.	Stosunek C/N	Produkcja biogazu, m ³ /kg s.m.o.	Zawartość metanu w biogazie, %
miąższ jabłek	60-88	85-90	13-48	0,66-0,68	65-70
wycierki z przetwórstwa ziemniaków	75	ok. 90	28	0,65-0,75	52-65
wytłoki owoców	62-88	90-95	20-49	0,59-0,66	65-70
resztki pomidorów	62	-	11	-	-

Podstawowe analizy substratu

Wskaźniki:

- ✓ sucha masa,
- ✓ sucha masa organiczna,
- ✓ ChZT,
- ✓ zawartość lotnych kwasów tłuszczowych,
- ✓ zawartość węgla, azotu,
- ✓ pH,
- ✓ temperatura,
- ✓ zasadowość,



Chemiczne zapotrzebowanie na tlen – ChZT

ChZT oznacza się tzw. metodą dwuchromianową. Metoda ta polega na utlenianiu związków organicznych i niektórych związków nieorganicznych (m.in. soli żelazowych, azotynów, siarczynów, siarczków) w temperaturze wrzenia za pomocą $K_2Cr_2O_7$ i H_2SO_4 uzupełnionych katalizatorem (siarczanem srebra) przez ok. 120 minut. Następnie wartość parametru ChZT oznacza się spektrofotometrycznie lub metodą miareczkową.

Sucha masa organiczna – s.m.o.

Suchą masę organiczną oznacza się jako różnicę wagi między suchą pozostałością, a pozostałością po prażeniu w $595\text{ }^\circ\text{C}$.



Zawartość lotnych kwasów organicznych

Jest to metoda destylacji z parą wodną, za pomocą zestawu np. BÜCHI B-324. Metoda ta polega na rozkładzie soli lotnych kwasów przy użyciu stężonego kwasu siarkowego. Uwolnione wówczas LKO oddestylowuje się z parą wodną, a następnie ich zawartość w destylacie oznacza się przez miareczkowanie roztworem wodorotlenku sodu wobec wskaźnika fenoloftaleiny.

Zawartość lotnych kwasów organicznych liczy się wg wzoru:

$$X = \frac{(V_{NaOH_{próbka}} - V_{NaOH_{"0"}}) \cdot 6000}{V} \left[\frac{mg_{CH_3COOH}}{dm^3} \right]$$

gdzie:

V_{NaOH} – ilość NaOH zużyta do zmiareczkowania próbki [cm^3],

$V_{"0"}$ – próbka tzw. zerowa [cm^3],

V – objętość próbki poddanej badaniu [cm^3];



Odczyn mieszaniny reakcyjnej

Odczyn mieszaniny fermentacyjnej jest monitorowany za pomocą pH-metrów przenośnych lub zainstalowanych w bioreaktorach.



Sucha masa – s.m.

Suchą masę oznacza się metodą wagową, jako suchą pozostałość po suszeniu w 105°C do stałej wagi, w parowniczkach wysuszonych wcześniej do stałej masy lub za pomocą termowagi.



<http://sklep.linegal.com.pl/kategoria/65/Szklolaboratoryjne-A-Z-s39.html>



<http://www.envcoglobal.com/catalog/product/monitor/gh-222-professional-ph-meter-wine-analysis.html>

Skład biogazu

Procentowe zawartości poszczególnych składników w biogazie badana się przy pomocy analizatora składu gazu np. LMS GAS DATA.

Badane składniki to:

- ✓ CH₄
- ✓ CO₂
- ✓ O₂

lub za pomocą chromatografu gazowego np. SRI 8610C.



www.ferret.com



<http://mldt.pl/dga.html>

Metody szacowania ilości i jakości biogazu z poszczególnych substratów

1. Obliczenia na podstawie zawartości białek, tłuszczu i węglowodanów w substracie
2. Badania biogazodochodowości - Analiza BMP (Biochemical Methane Potential)
3. Badania symulacyjne w bioreaktorach laboratoryjnych



Badanie biogazodochodowości

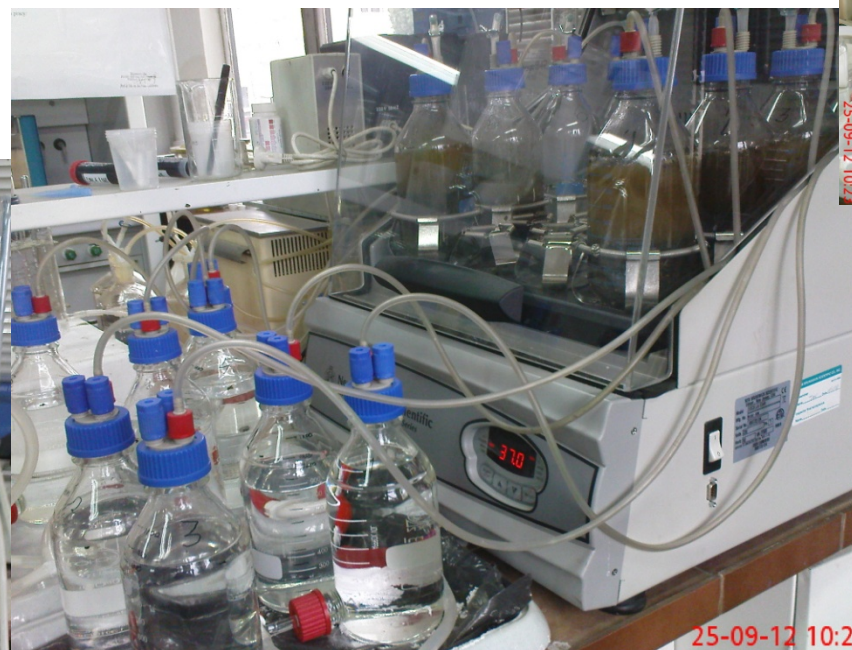
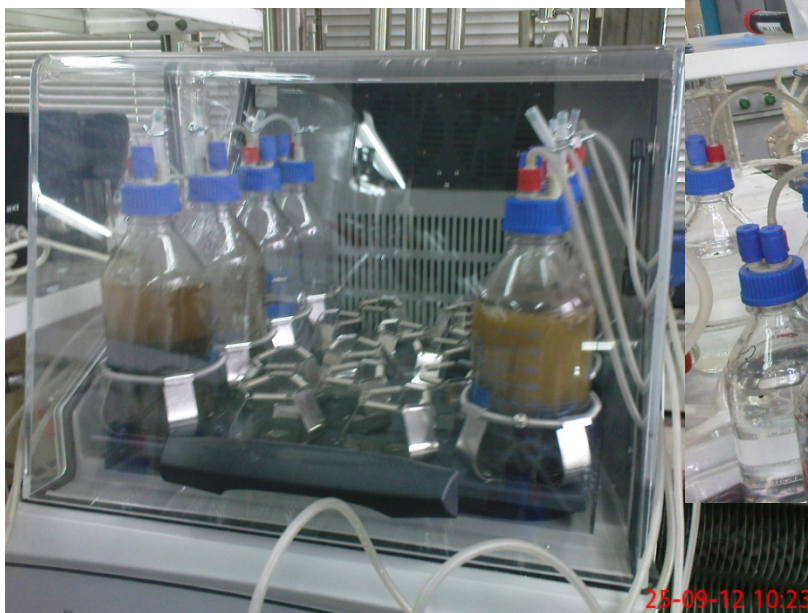


- ✓ Odważoną porcję substratu wraz z osadem beztlenowym umieszcza się w szczelnie zamkniętym naczyniu fermentacyjnym o określonej pojemności roboczej.
- ✓ Fermentory umieszcza się w łaźni wodnej o temperaturze 37°C.
- ✓ Powstający biogaz odprowadzany jest do cylindrycznego, wykalibrowanego kolektora gazu wypełnionego zakwaszoną wodą. Gromadzący się gaz wypiera wodę z kolektora do zbiornika przelewowego. Co 24h odczytuje się poziom gazu w kolektorze.
- ✓ Fermentację prowadzi się do momentu, w którym nie stwierdza się istotnych przyrostów objętości biogazu.
- ✓ Na początku i po zakończeniu fermentacji okresowej zawartość bioreaktora analizuje się pod kątem: pH, suchej masy, suchej masy organicznej, ChZT i zawartości pierwiastków.

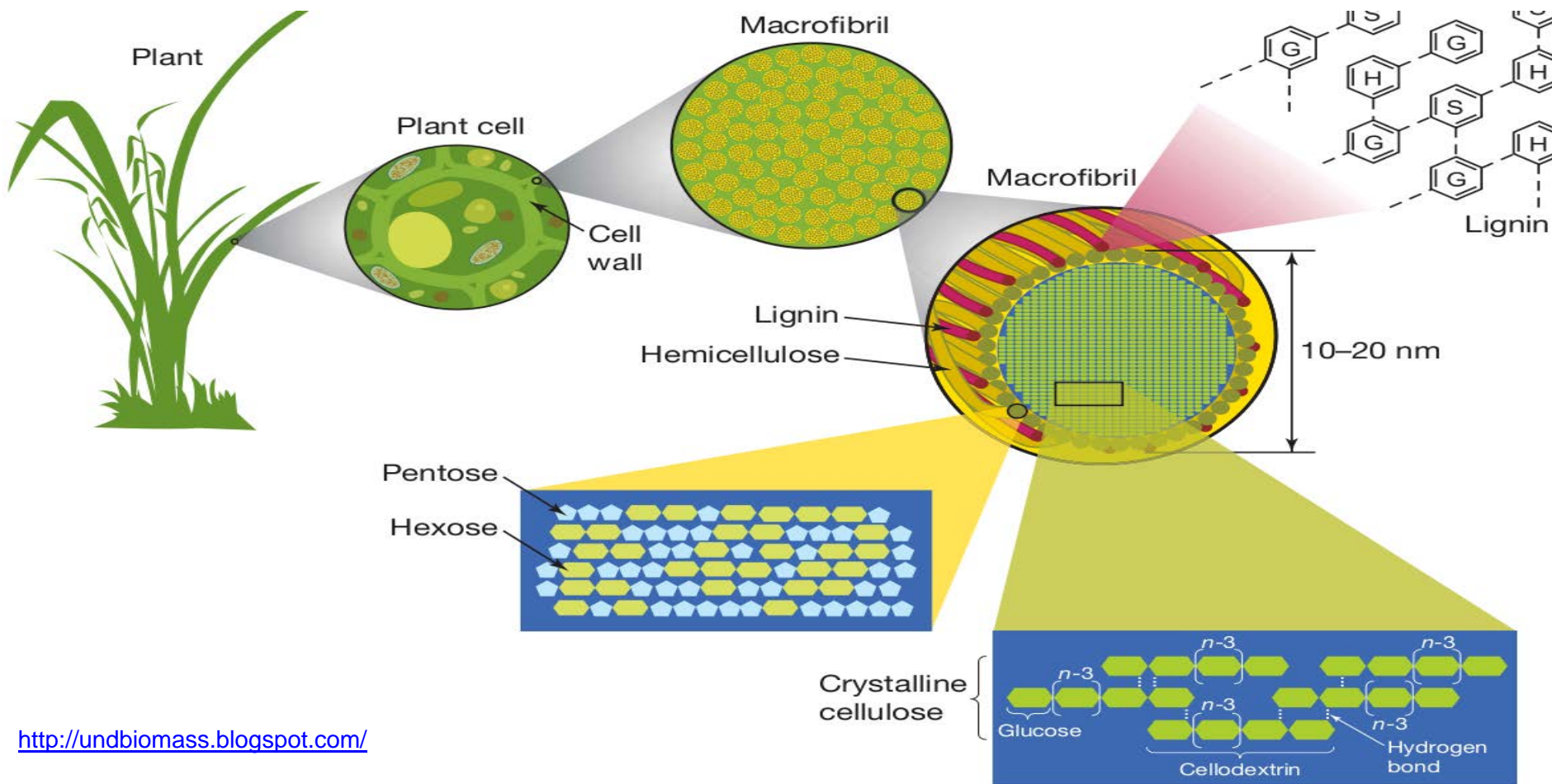




Badanie biogazodochodowości



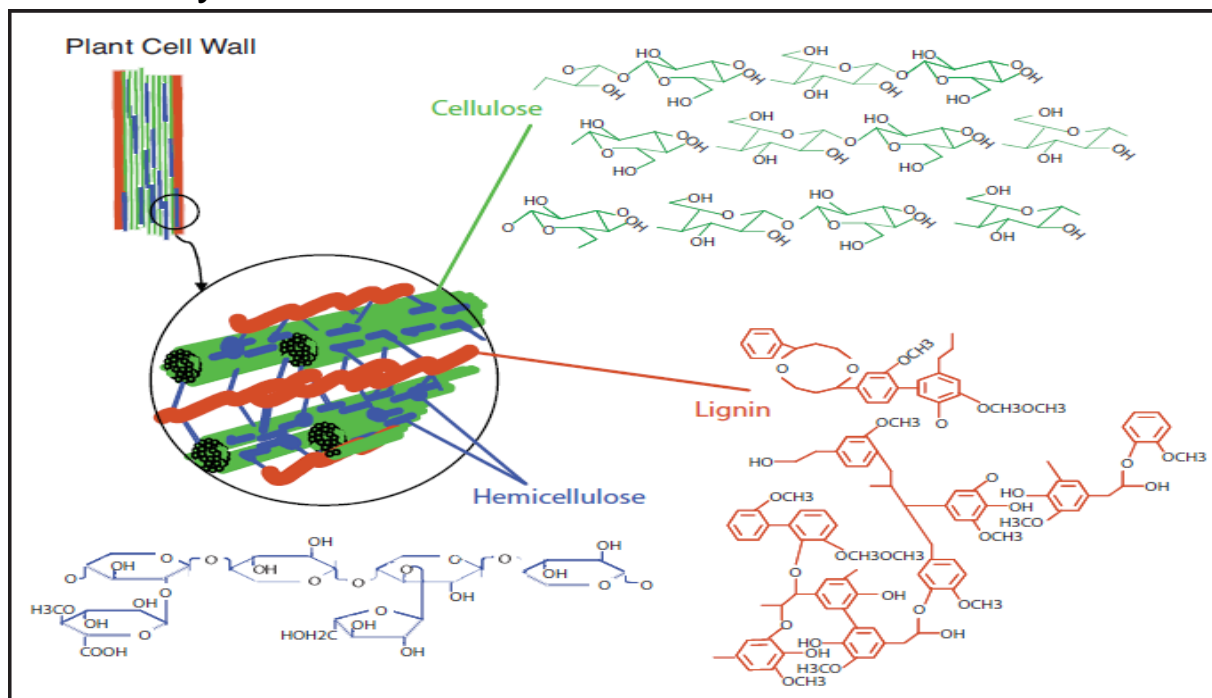
WSTĘPNA OBRÓBKA SUROWCA.



<http://undbiomass.blogspot.com/>

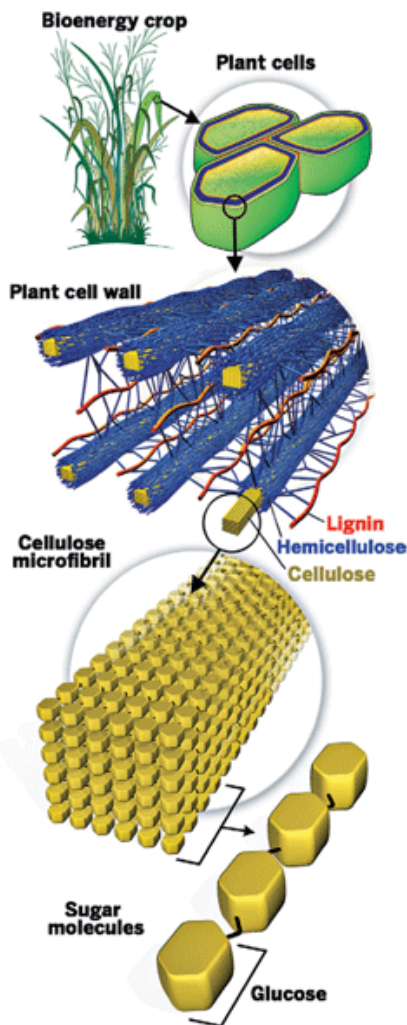
Biomasa lignocelulozowa = biomasa roślinna zbudowana z trzech podstawowych polimerowych struktur:

- ✓ ligniny;
- ✓ hemicelulozy;
- ✓ celulozy.



<http://biofuel.webgarden.com/>





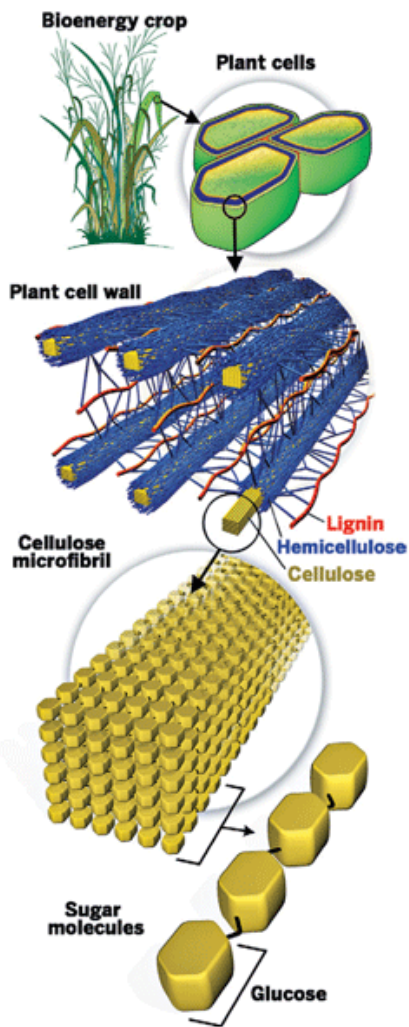
Celuloza to jeden z głównych składników budulcowych roślin.

Wzór sumaryczny celulozy to $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Jest to nierozgałęziony biopolimer, polisacharyd, o cząsteczkach złożonych z kilkunastu do kilkuset tysięcy jednostek glukozy połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi.

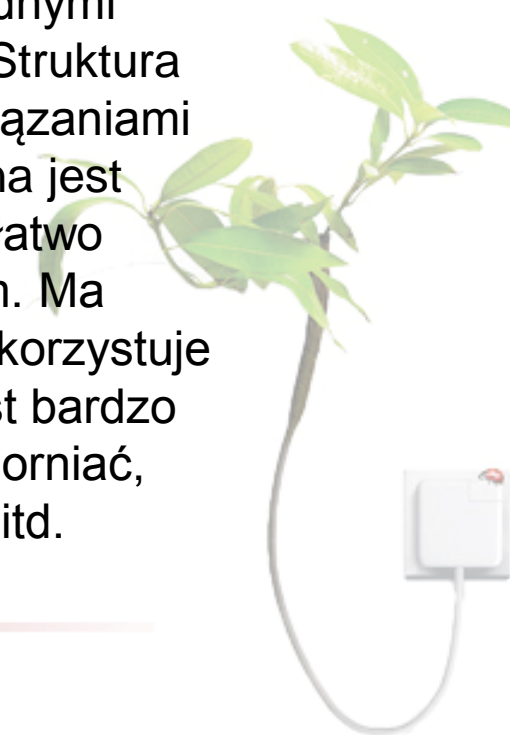
Celuloza jest podstawowym składnikiem ścian komórkowych roślin. Celuloza ma postać białych, przeświecających, elastycznych włókienek, bez smaku i zapachu, nierozpuszczalnych w wodzie. Celuloza nadaje sztywność i kształt roślinom. W ilości ponad 50% stanowi masę drewna.

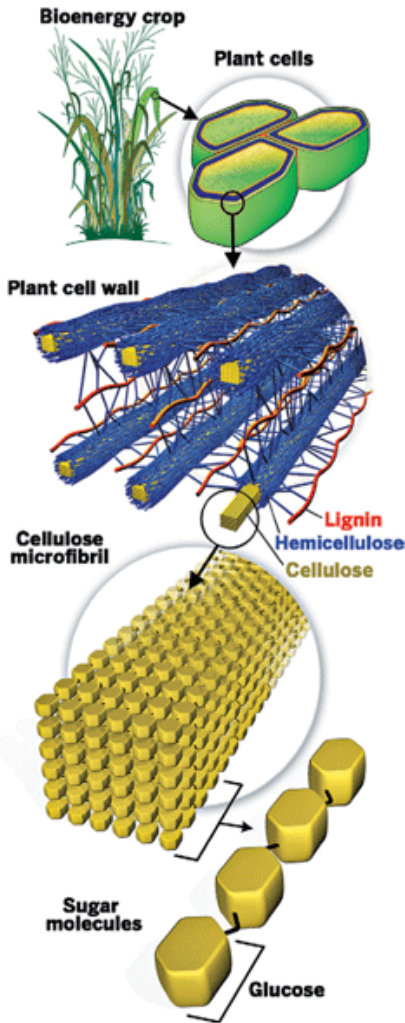




Lignina jest substancją lepiszczową, powodującą zwartość struktury komórek drewna. Nadaje drewnu wytrzymałość na ściskanie i utrzymuje jego sztywność. Naturalny związek wielkocząsteczkowy, zawarty w drewnie, w ilości ok. 30%.

Lignina jest polimerem, którego monomerami są związki organiczne będące pochodnymi aromatycznych alkoholi fenolowych. Struktura chemiczna ligniny jest usieciowana wiązaniami estrowymi i węglowymi C-C. Lignina jest związkiem wielkocząsteczkowym, łatwo kondensującym i polimeryzującym. Ma właściwości termoplastyczne, które wykorzystuje się przy wyrobie płyt pilśniowych. Jest bardzo reaktywna; można ją utleniać, uwodorniać, nitrować, acetylować, alkilować itd.





Hemicelulozy to niejednorodna grupa polimerów cukrów prostych, lub ich pochodnych, połączonych wiązaniami β -glikozydowymi tworzących rozgałęzione łańcuchy. Występują obok celulozy i ligniny, w zdrewniałych tkankach roślin. Mogą stanowić ok.20% suchej masy ściany pierwotnej, oraz ok. 30% suchej masy ściany wtórnej. Hemiceluloza wchodzi w skład m.in. drewna, słomy, nasion, otrąb.

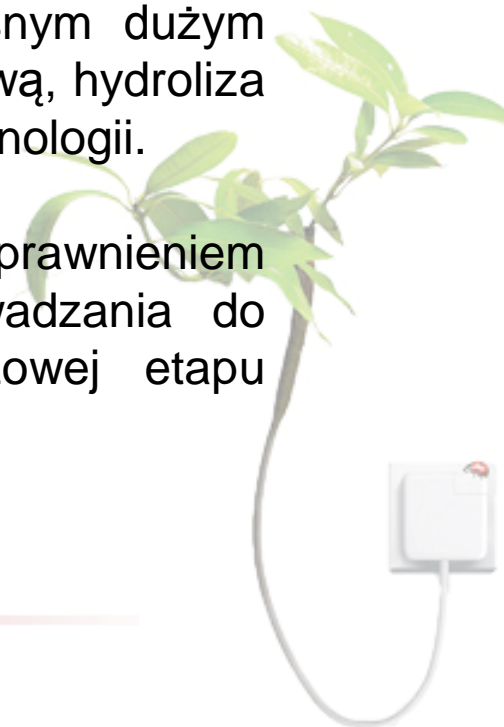
W zależności od funkcji jakie spełniają w ścianie komórkowej roślin można wyróżnić grupy hemiceluloz:

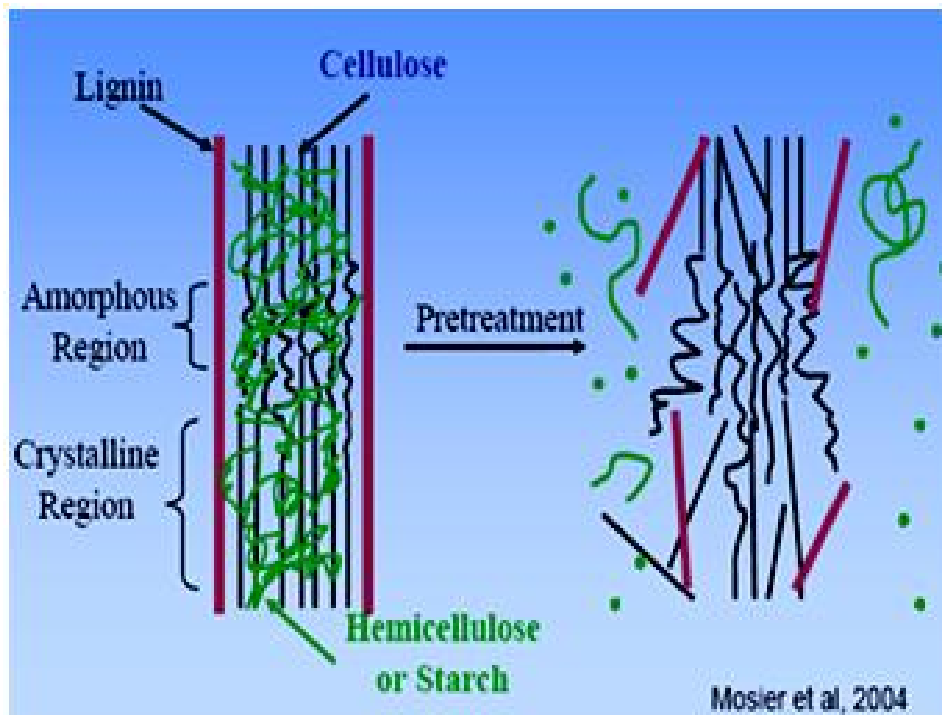
- ✓ stanowiące materiał wypełniający ścianę; grupa ta zbudowana jest z reszt kwasu glukuronowego ($C_6H_{10}O_7$) i arabinozy oraz ksylozy
- ✓ spełniające rolę materiałów zapasowych występujących w ścianach. W tym wypadku są one polimerami heksoz lub pentoz.



HYDROLIZA

- ✓ Technologia fermentacji metanowej wymaga przetworzenia materiału roślinnego. W procesie wytwarzania biogazu etap ten nazwany jest biologiczną hydrolizą, a w praktyce – kiszeniem surowca.
- ✓ Z uwagi na czas trwania tego procesu, przy jednoczesnym dużym wpływie na pozostałe etapy fermentacji i jej wydajność końcową, hydroliza uznawana jest za fazę limitującą i podnoszącą koszt całej technologii.
- ✓ Stąd też, od kilku lat prowadzone są liczne badania nad usprawnieniem tego kluczowego procesu. Ostatnie lata to czas wprowadzania do technologii anaerobowej degradacji biomasy lignocelulozowej etapu wstępnego przetwarzania biosurowca: chemicznej hydrolizy.



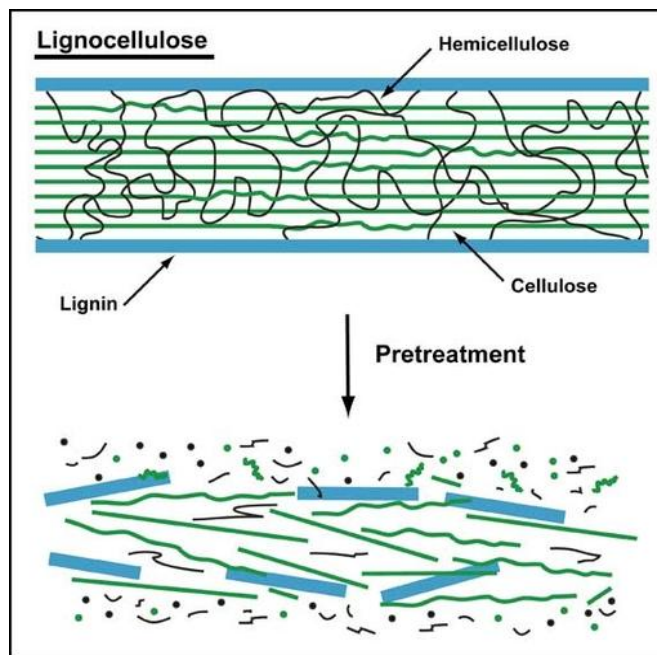


<http://engi.org/index.php/ej/article/view/356/243>

Obróbka wstępna – w dużym uproszczeniu – prowadzi do rozkładu organicznej struktury związków polimerowych do prostych cząsteczek, które są bardziej podatne na biologiczną degradację. Prowadzi tym samym do zmniejszenia zapotrzebowania na kosztowne enzymy i znacząco obniża koszty kolejnych operacji jednostkowych. Hydroliza chemiczna wpływa na obniżenie toksyczności produktów pośrednich, szybkość rozkładu enzymatycznego, stężenie produktów końcowych i inne parametry procesowe.

Chemiczną i enzymatyczną hydrolizę biomasy lignocelulozowej ograniczają różne czynniki:

- ✓ krystaliczność celulozy,
- ✓ stopień polimeryzacji,
- ✓ zawartość wilgoci,
- ✓ zawartość hemicelulozy i ligniny
- ✓ porowatość surowca.



Istnieje szerokie spektrum metod chemicznego przetwarzania materiału roślinnego. Za najpopularniejsze uważa się termochemiczną obróbkę kwasami i alkaliami, ale oprócz nich równie obiecująco przedstawiane są następujące metody:

<http://www.ucl.ac.uk/chemeng/people/academic-researchers/ramirez>



- ✓ hydroliza za pomocą ultradźwięków;
- ✓ hydroliza termiczna (tzw. *steam explosion* lub *liquid hot water*);
- ✓ oddziaływanie utleniaczami (H_2O_2 , kwas nadoctowy),
- ✓ techniki zaawansowanego utleniania (np. reakcja Fentona, mokre utlenianie, ozonowanie).

Poszczególne metody chemicznej hydrolizy są bardzo obiecujące, ale porównywanie ich jest trudne z powodu różnic w metodyce badań, jak również zastosowanych surowców roślinnych.

Oprócz nich istnieje jeszcze szereg innych metod, jak choćby działanie chloranem i siarczynem sodu, amoniakiem czy rozpuszczalnikami organicznymi.

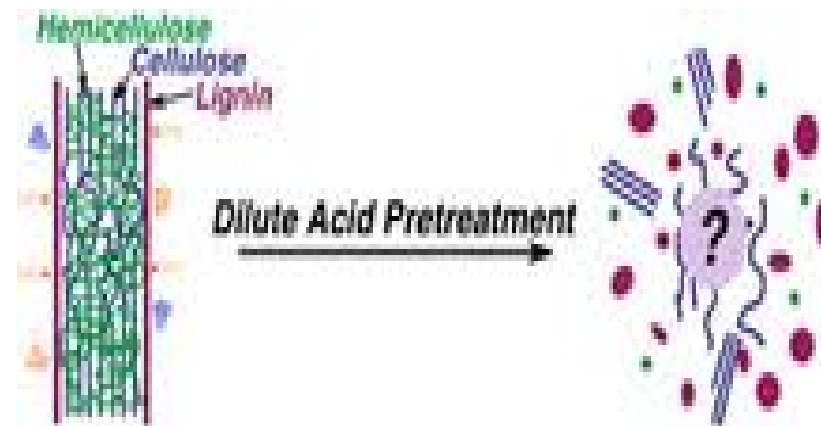
Choć są mniej popularne, nie należy ich w badaniach pomijać.



Hydroliza kwaśna

Celem tej metody jest rozpuszczenie cząsteczek hemicelulozy, a tym samym zwiększenie dostępności celulozy dla enzymów.

Rozpuszczanie hemicelulozy i wytrącanie się ligniny jest bardziej efektywne, gdy hydrolizę przeprowadza się kwasem stężonym.



<http://www.nano.org.uk/news/925/>

WADY

- ✓ wysokie koszty materiałów konstrukcji, podwyższonego często ciśnienia, neutralizacji i kondycjonowania hydrolizatu przed dodaniem inoculum;
- ✓ powolny rozkład celulozy przez enzymy;
- ✓ bezproduktywne wiązanie zawartej w hydrolizacie ligniny.



Hydroliza zasadowa

Hydroliza zasadowa umożliwia rozpuszczanie hemicelulozy i części ligniny zawartej w biomasie. Usuwanie hemicelulozy korzystnie wpływa na rozkład celulozy. Rozpuszczone związki ligniny i hemicelulozy mogą jednak inhibitować proces fermentacji.

Podczas hydrolizy zasadowej pierwszymi reakcjami zachodzącymi w reaktorze są solwatacja i zmydlanie. Ułatwia to dostępność materiału organicznego dla bakterii i enzymów. Gdy biomasę poddaje się działaniu stężonej zasady, grupy poboczne polimerów ulegają oderwaniu, a rozpuszczone polisacharydy są hydrolizowane i rozkładane.



<http://waltonlab.prl.msu.edu/research/enzymes-bioenergy>

Hydroliza zasadowa

Dane literaturowe wskazują na to, iż największy potencjał hydrolityczny ma wodorotlenek wapnia / $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /. Hydroliza wapnem podnosi pH i obniża koszty usuwania ligniny. Typowe dawki wapna wynoszą około 0,1 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na g biomasy. Hydrolizę wodorotlenkiem wapnia prowadzi się w szerokim zakresie temperatur: od 25°C do 130°C / odpowiednio w czasie kilku tygodni do kilku godzin /. Zaletą zastosowania temperatury poniżej 100°C jest brak konieczności stosowania naczyń ciśnieniowych.

Hydroliza zasadowa, bez względu na temperaturę, prowadzi do usunięcia ok. 33% ligniny i ok. 100% grup acetylowych.

Dla biomasy zawierającej niewielką ilość ligniny ten poziom konwersji jest wystarczający. Jednakże dla materiału o dużej zawartości ligniny pożądany jest dodatkowy proces w celu jej usunięcia



Utlenianie i pogłębione utlenianie

Utlenianie i pogłębione utlenianie polega na dodawaniu do zawieszanej w wodzie biomasy różnych utleniaczy. Najczęściej jest to nadtlenek wodoru / H_2O_2 /, kwas nadoctowy / CH_3COOOH /, odczynnik Fentona / Fe^{2+} / H_2O_2 / czy też ozon / O_3 /.

Celem utleniania jest usunięcie z biomasy hemicelulozy i ligniny, co zwiększa dostępność celulozy dla bakterii i enzymów. Podczas tego rodzaju hydrolizy zachodzą różne reakcje: elektrofilowa reakcja podstawienia, przesunięcie łańcucha pobocznego, rozszczepienie alkilo – arylowych wiązań czy też utleniające rozszczepienie pierścieni aromatycznych.

WADY

W wielu przypadkach używany do reakcji utleniacz działa nieselektywnie, co prowadzi do strat hemicelulozy i celulozy. Istnieje także duże ryzyko tworzenia formacji inhibujących proces, ponieważ lignina ulega utlenieniu i w roztworze powstają rozpuszczalne związki aromatyczne.

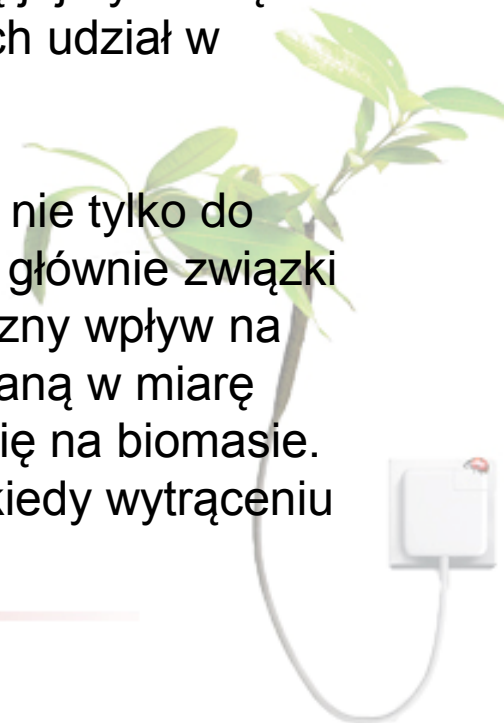


Hydroliza termiczna

Podczas termicznej hydrolizy biomasa lignocelulozowa jest ogrzewana. Gdy temperatura wzrasta powyżej 150 – 180°C początkowo hemiceluloza, a następnie lignina, zaczyna się rozpuszczać. W temperaturze wyższej niż 180°C rozpoczyna się egzotermiczna reakcja rozpuszczania hemicelulozy.

Podczas termicznej obróbki część hemicelulozy jest hydrolizowana i przetwarzana na kwasy, które przypuszczalnie katalizują dalszą jej hydrolizę. Istnieją badania sugerujące istnienie innych czynników biorących udział w rozpuszczaniu hemicelulozy.

Działanie na biomasę temperaturą wyższą niż 160°C, prowadzi nie tylko do rozpuszczania hemicelulozy, ale i ligniny. Produkty tej reakcji to głównie związki fenolowe, które bardzo często inhibują proces lub mają toksyczny wpływ na bakterie i drożdże. Ponadto są bardzo reaktywne i jeśli nie zostaną w miarę szybko usunięte z hydrolizatu, mogą kondensować i wytrącać się na biomacie. Ma to miejsce zwłaszcza w drastycznych warunkach procesu, kiedy wytrąceniu ulegają także rozpuszczalne związki hemicelulozy, np. furfural.



Podczas hydrolizy termicznej należy unikać temperatury wyższej niż 250°C , co ma związek z zapoczątkowaniem niekorzystnych dla procesu reakcji pirolizy.

Obróbka parą / wysokie ciśnienie i wysoka temperatura / prowadzi do tworzenia się kwasów, co zwiększa wydajność procesu najprawdopodobniej poprzez katalizowanie hydrolizy oligomerów rozpuszczalnej frakcji hemicelulozy. Wzrastająca wilgotność biomasy wpływa na czas prowadzenia reakcji; im jest ona większa, dłuższy jest okres przetrzymania biomasy w warunkach procesu.

Hydroliza parą wodną przy niskich ciśnieniach / $P = 2 \text{ bar}$, $T = 120^{\circ}\text{C}$, czas reakcji $t = 300 \text{ min}$ / nie ma większego wpływu na skład biomasy poddawanej obróbce.



Bariery rozwoju biogazowni w Polsce?

- ✓ Bariery organizacyjne
- ✓ Bariery prawne
- ✓ Bariery ekonomiczne



Bariery organizacyjne

- ✓ brak zaplecza merytorycznego i technicznego
- ✓ brak instalacji demonstracyjnych
- ✓ brak programów upowszechnieniowych
- ✓ konieczność korelacji produkcji biogazu z odbiorem ciepła



Bariery prawne

- ✓ brak stabilnego prawnego wsparcia źródeł energii odnawialnej w postaci aktu prawnego w randze ustawy
- ✓ obowiązek zakupu energii ze źródeł energii odnawialnej często trudny do wyegzekwowania
- ✓ brak programu wykonawczego do Strategii Rozwoju Energetyki Odnawialnej i celu ilościowego dla produkcji energii z biogazu oraz sposobów jej osiągnięcia
- ✓ wymagania Rozporządzenia 2002/1174/WE



Bariery ekonomiczne

- ✓ brak wydzielonego programu wsparcia dla budowy biogazowni przez instytucje finansujące
- ✓ brak gwarancji ceny za sprzedaż i/lub dopłat do sprzedaży dla energii elektrycznej i ciepła ze źródeł energii odnawialnej
- ✓ Nieuwzględnienie kosztów zewnętrznych w cenie paliw kopalnych





KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Centrum Badań i Innowacji
PRO-AKADEMIA



LEADER SCHOOL
NOWOCZESNE METODY NAUCZANIA