

TESTING OF BIOLOGICAL SUBSTRATES FOR ANAEROBIC DEGRADATION

Hodoval J., Pulkrábek J.

Department of Crop Production, Faculty of Agrobiolgy, Food and Natural Resources, Czech University of Life Sciences, Suchbát, 165 21 Prague, Czech Republic

E-mail: hodoval.jan@seznam.cz

ABSTRACT

We tested the methanogenic activity of 10 substrates (maize silage, alfa-alfa and clover silage, potatoes, wheat straw, barley straw, rape straw, foliage wastes, sugar beet wastes and draff). For all substrates, the theoretical content of methane and the maximal yield of methane were quantified. In the substrate prior to digestion and in digested matter the content of organic matter, the content of lignin and the content of ash were measured. The measurements were carried out on Biological degradation device. Our results showed that for the production of biogas the best substrates are lucerne silage, trifolium silage and sugar rape. Both parameters, the dissolubility and the production of biogas were considerable good.

Key words: biogas, digestat, fermentation

Acknowledgments: MSM 6046070901

ÚVOD

Zatížení životního prostředí produkcí CO_2 , jež je způsobené velkou měrou spalováním fosilních paliv, se v posledních padesáti letech exponenciálně zvyšuje a způsobuje nárůst průměrných teplot na Zemi se všemi jeho negativními dopady. V důsledku toho je patrný nárůst zájmu o obnovitelné zdroje energie. Jedním z nich je i bioplyn získávaný procesem anaerobní fermentace. V důsledku velké podpory z evropských fondů prudce stoupla v poslední době výstavba bioplynových stanic. Hlavním produktem je elektrická energie a teplo jež vznikají při spalování bioplynu v kogeneračních jednotkách (HRNČIŘÍK a spol., 1997). Vedlejším produktem a někdy i odpadem je digestát, což je fermentační zbytek po anaerobní fermentaci. Kvalita digestátu závisí především na vstupní surovině. Při anaerobní fermentaci mohou být likvidovány biologické odpady jak z lidských sídel tak ze zemědělských a potravinářských podniků, které mohou v surovém nezpracovaném stavu představovat zátěž pro životní prostředí nebo způsobit vznik nemocí, nebezpečné pro hospodářská zvířata i člověka (STRAKA, 2006). Anaerobní fermentace a kofermentace rostlinných materiálů se vzhledem k rostoucí potřebě „čisté“ energie, klesajícím zásobám tuhých paliv a nesoběstačnosti ve fosilních palivech, stává jednou z výhodných možností jak s těmito materiály nakládat (KOLÁŘ a spol., 2005). Stoupá zájem provozovatelů bioplynových stanic o analýzu vstupních surovin z hlediska maximální produkce bioplynu. Negativem anaerobní digesce je nízká účinnost procesu daná nízkou rozložitelností rostlinného materiálu vzhledem k vysokému obsahu těžko hydrolyzovatelných látek, jako jsou celulózy, hemicelulózy a lignin (DOHÁNYOS a spol., 1988). Nejčastějším zdrojem bioplynu je kejda skotu a prasat. Dále to je kukuřičná siláž a hnůj. Praxe v poslední době však ukazuje, že nutné fermentovat i biologické odpady z měst, průmyslových a zemědělských provozů. Stupeň rozložitelnosti každého odpadu se liší. Jako rozložitelnost závisí nejen na obsahu organických látek tak i na teplotě fermentace, zapracovanosti fermentoru, pH, velikosti částic a poměru C:N (ZÁBRANSKÁ a spol., 2003). V bioplynovém reaktoru se mísí digestát se substrátem. Klesající stavy zvířat nutí zpracovávat krmiva jiným způsobem než jako zdroj krmiva pro hospodářská zvířata. Kukuřičná siláž je nejčastější surovinou, je využíváno hybridů šlechtěných speciálně na produkci bioplynu. Vojtěšková a jetelová senáž se v poslední době dostávají do popředí zájmu vzhledem k vysokému výnosu sušiny z ha.

Pro kvalitní produkci bioplynu je důležité, aby vstupní substrát měl celoroční homogenní vlastnosti. Nejčastější konzervací je silážování, senážování a sušení. Silážováním se konzervuje kukuřičná siláž, cukrovarnické řízky. Senážováním se konzervují bílkovinná krmiva jako je jetel a vojtěška. Sušením se konzervují ječná, pšeničná a řepková sláma. Mezi špatně konzervovatelné materiály patří brambory, pivovarské mláto a odpadní listí. Vlivem špatné konzervace dochází k narušení fermentačního procesu a následkem toho i úplnému zastavení fermentace. Zapáchající siláž s převažujícím octovým kvašením způsobí okyselení celého procesu, pH reakce klesne z optimálního pH 6 - 7 na kyselé pH 3 - 4. Obsah ligninu jako nerozložitelné části má velký vliv na celkový zůstatek. Substráty s vysokým obsahem dusíkatých látek, především v dusičnanové formě, působí inhibičně na průběh reakce.

MATERIÁL A METODIKA

K pokusům byly použity vybrané vzorky fytomasy a rostlinných odpadů. Jako zdroj bakterií pro start procesu jsme použili inokulum (digestát) z bioplynové stanice. Test probíhal ve dvou variantách a to ve variantě s úpravou pH přidáním CaCO_3 a bez přidání CaCO_3 . Do lahve (obr 2) jsme navázili 10 g vzorku, přidali jsme 50 ml inokula a ve varinatě s úpravou pH jsme přidali 5 g CaCO_3 . Výsledkem testů byl stupeň rozložitelnosti vzorku v čase, pH, obsah minerálních látek (popelovin), hodnota chemické spotřeby kyslíku (CHSK) a obsah Cox.

Test trval 49 dní. Po uplynutí 7 dní jsme vždy jednu láhev vyjmuli a veškerý její obsah analyzovali. Teplota fermentace byla $35\text{ }^\circ\text{C}$ a po celou dobu testu se neměnila. Vzorky byly ve 100 % sušině a velikost částic byla $<0,5\text{ mm}$. Ve vzorcích jsme analyzovali obsah popelovin, ligninu, organických látek, stanovili jsme hodnotu pH.

a) *Teoretický výpočet obsahu metanu podle Buswella*

$$\% \text{CH}_4 = \frac{\left(\frac{x}{2} + \frac{y}{8} - \frac{z}{4}\right)}{x} = \frac{4 + \frac{y}{x} - \frac{2z}{x}}{8} \times 100 = \frac{y}{8} \times 100 = \frac{1,5 \times \text{COD}}{8 \text{ TOC}}$$

b) *Teoretický výpočet výnosu metanu*

$$Y_{\text{CH}_4} [\text{Nm}^3 \text{CH}_4] = 0,349 \times \text{COD}_{\text{substrate}}$$

Obr. 1 Anaerobní kvasná láhev s pěnou z odpadních brambor



Obr. 2 Anaerobní kvasné láhve v klimaboxu



VÝSLEDKY A DISKUZE

V dnešní době se zvažuje likvidace odpadů ze zemědělské prvovýroby. Ve výpočtech jsme vycházeli z naměřených hodnot během testů a teoretických výpočtů. Všechny zkoumané suroviny nejsou schopny kvalitně produkovat bioplyn pokud u nich nedojde k úpravě pH přidáním CaCO_3 (tab. 1 a 2). U kukuřičné siláže a jetelové senáže dojde během 7 dní k prudkému poklesu pH (graf. 1 a 2). Přidáním CaCO_3 se tento pokles v druhém týdnu fermentace zastaví a pH začne pozvolna stoupat. Uvolňování oxidovatelného uhlíku (C_{ox}) u jetelové senáže nebylo urychleno přidáním CaCO_3 (graf. 2). V pokusu s kukuřičnou siláží se uvolňování C_{ox} z digaestátu prokázalo (graf.1). Nejvyšších hodnot obsahu metanu bylo dosaženo u odpadních brambor, jetelové senáže, vojtěškové senáže, cukrovarnických řízků a odpadního listí (tab. 3). Obsah minerálních látek je nejvyšší u odpadního listí, řepkové slámy. Nejvyšší objem čistého metanu byl získán u vojtěškové senáže, jetelové senáže, cukrovarnických řízků (tab. 3). Odpadní brambory, cukrovarnické řízky a pivovarské mláto se ukázaly z technického hlediska jako méně vhodné z důvodu jejich vysoké pěhnivosti v reaktoru (obr 1). Produkce bioplynu není závislá na obsahu organických látek a obsahu ligninu (tab. 4).

Tab. 1 Biologická degradace s CaCO_3

substrát	Před testem			Po skončení testu s CaCO_3			
	Hmotnost vzorku (g)*	CaCO_3 (g)	Cox (g)	pH	Obsah sušiny (%)	Cox (g)	pH
řepková sláma	10	5	3,88	4,82	61,18	2,16	7,04
pšeničná sláma	10	5	4,11	7,46	82,18	2,2	6,6
ječná sláma	10	5	4,17	6,72	66,6	2,54	6,65
odpadní brambory	10	5	3,94	6,6	41,8	1,22	5,05
cukrovarnické řízky	10	5	4,01	4,68	38,7	1,17	6,48
jetelová senáž	10	5	4,11	6,38	59,03	2,02	5,52
vojtěšková senáž	10	5	4,34	5,8	58,38	1,82	6,74
odpadní listí	10	5	3,77	5,4	14,29	0,49	7,49
pivovarské mláto	10	5	4,22	6,5	63,1	2,27	6,77
kukuřičná siláž	10	5	4,37	6,42	60,89	2,2	6,08

*vzorek v 100% sušině

Tab. 2 Biologická degradace bez CaCO_3

substrát	Před testem			Po skončení testu bez CaCO_3		
	Hmotnost vzorku (g)*	Cox (g)	pH	Obsah sušiny (%)	Cox (g)	pH
řepková sláma	10	3,88	4,82	59,36	2,27	4,95
pšeničná sláma	10	4,11	7,46	81	2,6	4,6
ječná sláma	10	4,17	6,72	78,27	3,08	4,84
odpadní brambory	10	3,94	6,6	4,41	1,47	3,78
cukrovarnické řízky	10	4,01	4,68	65,6	2,26	4,38
jetelová senáž	10	4,11	6,38	64,87	2,35	4,7
vojtěšková senáž	10	4,34	5,8	72,2	2,43	4,75
odpadní listí	10	3,77	5,4	42,78	2,78	3,71
pivovarské mláto	10	4,22	6,5	61,59	2,26	4,5
kukuřičná siláž	10	4,37	6,42	83,71	3,28	3,56

*vzorek v 100% sušině

Tab. 3 Teoretický obsah metanu, výnos metanu podle Buswella

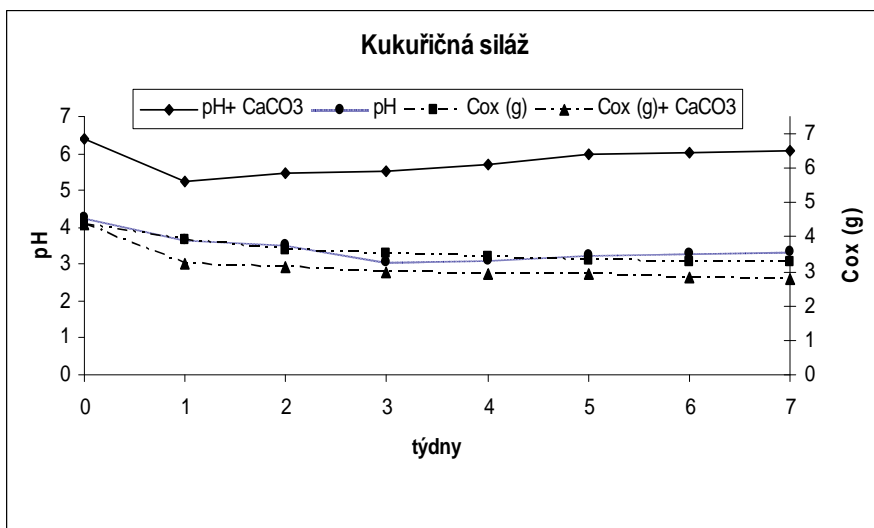
substrát	Teoretický výpočet obsahu metanu (%CH ₄)	Teoretický výpočet výnosu metanu (Nm ³ CH ₄)
řepková sláma	44,42	322
pšeničná sláma	29,28	224
ječná sláma	20,04	156
odpadní brambory	45,47	319
cukrovarnické řízky	49,13	366
jetelová senáž	49,18	377
vojtěšková senáž	48,54	392
odpadní listí	45,47	319
pivovarské mláto	35,75	326
kukuřičná siláž	39,28	302

Tab. 4 Analýza vstupních surovin

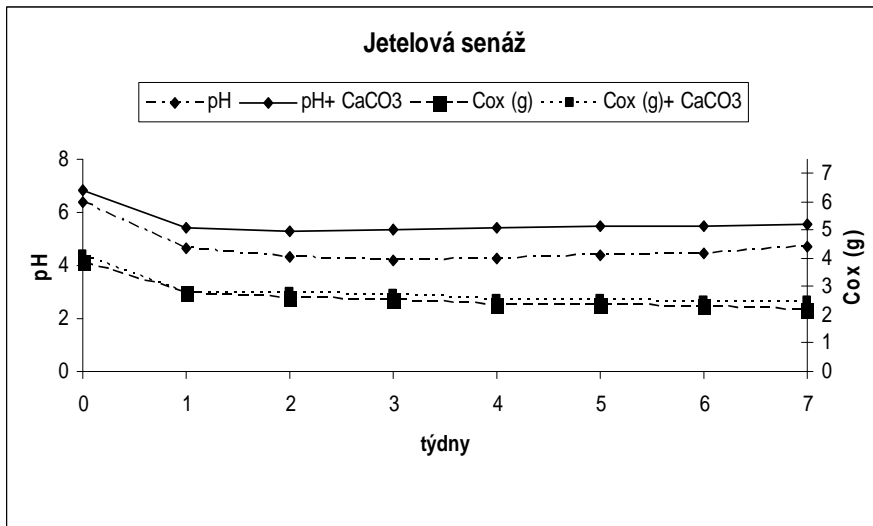
Substrát*	Obsah popelovin (%)	Obsah organické hmoty (%)	Obsah ligninu (%)	CHSK [g×g ⁻¹]
řepková sláma	15,35	84,65	14,47	918,86
pšeničná sláma	6,6	93,4	16,92	641,75
ječná sláma	5,8	94,2	17,35	443,57
odpadní brambory	4,39	95,61	9,35	1036,64
cukrovarnické řízky	7,77	92,23	7,44	1047,12
jetelová senáž	5,18	94,82	13,88	1378,55
vojtěšková senáž	9,34	90,66	14,72	1123,63
odpadní listí	19,52	80,48	15,09	914,21
pivovarské mláto	4,37	95,63	11,14	934,39
kukuřičná siláž	4,4	95,6	10,32	914,90

*vzorek ve 100% sušíně

Graf 1 Průběh fermentace kukuřičné siláže s přidáním a bez přidání CaCO₃



Graf 2 Průběh fermentace jetelové senáže s přidáním a bez přidání CaCO_3



ZÁVĚR

Nejvyššího procentického výtěžku metanu jsme dosáhli u jetelové senáže 49,18 %, cukrovarnických řízků 49,13 % a vojtěškové senáže 48,54 %. Nejnižšího obsahu metanu jsme dosáhli u ječné slámy 20,04 % a pšeničné slámy 29,28 %. Objem čistého metanu jsme získali nejvíce z vojtěškové senáže 392 Nm³, jetelové senáže 377 Nm³. Nejnižší objem čistého metanu jsme dosáhli u ječné slámy a pšeničné slámy. Ve variantě bez přidání CaCO_3 došlo ve všech případech k poklesu pod 5 pH, kdy rozklad organické hmoty pokračuje, ale není produkován bioplyn.

PODĚKOVÁNÍ

Autor děkuje také Jihočeské univerzitě katedře Agrochemie a pedologie za technické zázemí při realizaci pokusů.

POUŽITÁ LITERATURA

DOHÁNYOS, M., ZÁBRANSKÁ J. :Bilance metanizace-výpocet maximální výtežnosti bioplynu. Vodní hospodářství B38, 2, 1988. s. 45-49.

HRNČIŘÍK, J., KLÍMA, J., KUPEC, J. :Aparatura pro volumetrické sledování anaerobního rozkladu organických látek, Chemické listy 91, 1997. s. 877-883.

KOLÁŘ, L., KLIMEŠ F., GERGEL J., KUŽEL S., KOBES M., LEDVINA R., ŠINDELÁŘOVÁ M., : Methods to evaluate degradability in anaerobic digestion and biogas production, Faculty of Agriculture in České Budějovice, Plant soil environ., 51, 2005 (4):173-178

STRAKA, F. et al. :Bioplyn - příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů. GAS s.r.o., Praha, 2006. 706s.

ZABRANSKA, J., DOHANYOS, M., JENICEK, P., RUZICKOVA, H., VRANOVA, A. :Efficiency of autothermal thermophilic aerobic digestion and thermophilic anaerobic digestion of municipal wastewater sludge in removing Salmonella spp. and indicator bacteria, Water science and technology, Vol. 47, NO. 3, 2003. pp. 151-156.