
PROCESS PARAMETERS AND THEIR UTILIZATION BY THE TREATMENT OF THE BIOGAS PRODUCTION

Haitl M., Vítěz T.

Department of Agriculture, Food and Environmental Engineering, Faculty of Agronomy, Mendel university in Brno, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Czech Republic

E-mail: martin.haitl@mendelu.cz

ABSTRACT

Production of electricity and heat from biogas, which is made from organic material is at present rapidly rising up and belong to one of the new technology, using renewable resources of the energy. Treatment of the biogas plant is from the view of the service not easy and need to observe the discipline to prevent the inhibition of anaerobic fermentation process. It's possible to attain high biogas yields with high methane volume only by the careful control of operation parametrs and providing lab analysis. In this work are discribed the key parametrs influencing anaerobic fermentation process, their measurement and interpretation in process condition. Beside the basic analysis is here described fast and easy titration analysis FOS/TAC providing importance information about the biology state of used matter, exactly about the volume of volatile fatty acids and the buffer kapacity. The only other way to become this informations is from specially equipped lab.

Key words: Biogas, lab analysis, effiencie of production, volatile fatty acids

Acknowledgments: This paper was supported by project TP 05/2010 Internal grant agency, Faculty of Agronomy, Mendel University in Brno

ÚVOD

Bioplyn je směsí, jehož majoritní složku tvoří CH_4 , CO_2 , dále pak O_2 , H_2S a H_2O . Procentuální zastoupení jednotlivých složek a obsah metanu je rozhodující pro následnou přeměnu bioplynu na tepelnou a elektrickou energii Weiss et al. (2009). Množství provozovaných zařízení rapidně stoupá, v současné době je v České republice v provozu 228 bioplynových stanic (BPS), souhrnný instalovaný výkon dosahuje 112,8 MW, výroba elektřiny v aktuálním roce činí 228,4 GWh a bioplyn se podílí na využití obnovitelných zdrojů energie (OZE) 8,9%, (czba.cz 13. 9. 2010). Nejrozšířenějším typem zemědělských BPS v současných podmínkách střední Evropy, Českou republiku nevyjímaje, jsou zařízení zpracovávající cíleně pěstovanou biomasu a kejdu hospodářských zvířat. Bioplyn a jeho následné využití k výrobě energie je jednak jednou z alternativ náhrady fosilních paliv, dále se nabízí využití zemědělských a dalších vhodných organických odpadů, jakožto sekundárních surovin, za vzniku lokálních zdrojů tepelné a elektrické energie. Proces výroby bioplynu anaerobní fermentací organického materiálu, jeho intenzita a účinnost využití vstupních surovin je ovlivněna řadou faktorů. Jejich sledováním a změnami lze tento proces značně ovlivnit a dosáhnout tak vyšších výnosů bioplynu a lepšího využití vstupních materiálů. Vyšší produkce a efektivita procesu má vliv na samotnou ekonomiku výroby bioplynu a vlastnosti fermentačního zbytku. Fermentační zbytek je u bioplynových stanic (BPS) zemědělského typu využíván jako hnojivo, z tohoto důvodu je důležité znát jeho složení a vlastnosti. Při provozu BPS potřebuje obsluha zařízení znát množství a kvalitu vzniklého bioplynu, dále potřebuje informace o aktuálním stavu fermentovaného materiálu, tak aby mohla předejít poklesu produkce či dokonce zastavení procesu anaerobní fermentace.

Jak uvádí Amon et al. (2006) existující modely produkce bioplynu zobrazující kinetiku anaerobní fermentace ovlivněnou faktory, jako jsou pH, obsah $\text{NH}_4\text{-N}$, obsah mastných kyselin, atd., avšak jsou platné pouze pro konkrétní podmínky zpracování organických odpadů. Tyto modely nebyly navrženy k odhadu produkce metanu z energetických rostlin a k optimalizaci dávkování živin mikroorganismům podílejícím se na anaerobní fermentaci v zemědělských BPS. Vzhledem k tomu, že většina u nás provozovaných BPS zpracovává cíleně pěstovanou biomasu, konkrétně silážní kukuřici, v kofermentaci s kejdou hospodářských zvířat, je důležité věnovat pozornost a sledovat fermentační proces rovněž této vstupní suroviny. Silážní kukuřice je díky svým vlastnostem ideální pro zpracování v BPS a to díky jejímu vysokému energetickému potenciálu, obsahu snadno rozložitelných látek, vysokým hektarovým výnosům, nízkému obsahu ligninových složek a možnosti její produkce při využití stávající zemědělské techniky. Vedle BPS zemědělského typu jsou u nás nejčastěji provozovány již několik desetiletí BPS zpracovávající čistírenské kaly, u nichž není prvotním cílem získání tepelné a elektrické energie, ale jsou budovány

za účelem hygienizace kalů ČOV. U těchto BPS má jejich provozovatel velmi malé možnosti, jak ovlivnit skladbu vstupních surovin. Může však sledováním a změnami procesních parametrů docílit takové produkce bioplynu, která bude mít hygienizační efekt na zpracovávaný materiál, a zároveň se získá dostatečné množství bioplynu o potřebné kvalitě pro využití v kogenerační jednotce, jež poskytuje tepelnou a elektrickou energii k částečnému pokrytí provozu ČOV. Methanogeneze organických látek je souborem několika procesů, které jsou v dynamické rovnováze. Změna jednoho vyvolá odezvu u ostatních procesů. Každá změna některého z důležitých procesů může být příčinou celkové nestability procesu methanogeneze. Mezi hlavní faktory způsobující nestabilitu procesu patří:

- změny teploty procesu
- změny v zatížení organickými látkami
- změny ve složení a vlastnostech zpracovávaného materiálu
- hydraulické přetížení
- expozice toxickými látkami

(Straka et al. 2006)

Veličiny mající vliv na průběh anaerobní fermentace jsou zejména teplota, pH, obsah sušiny, obsah organických látek v sušině, obsah nižších mastných kyselin (C2-C6), neutralizační kapacita vyjádřená koncentrací hydrogenuhličitanů v reakční směsi, obsah $\text{NH}_4\text{-N}$, CHSK, obsah celkového organického uhlíku, kvalita plynu – obsah CH_4 , CO_2 , H_2S , O_2 . Vzhledem ke komplexnosti anaerobních rozkladných procesů musí být sledován celý komplex proměnných procesů, neexistuje jediná proměnná, která by charakterizovala průběh procesu (Straka et al. 2006)

Cílem této práce je najít ty, které jsou co nejpřesnější, rychlé, snadno proveditelné a to nejlépe v provozních podmínkách BPS.

MATERIÁL A METODIKA

Laboratoř bioplynových transformací na Mendelově univerzitě v Brně disponuje zkušebními vsázkovými reaktory o provozním objemu $0,1 \text{ m}^3$, přizpůsobených svou konstrukcí k testování anaerobní fermentace tekutých substrátů, kde vstupní materiál dosahuje maximálně 15% obsah sušiny. Reaktory jsou provedeny jako duplikátorová nádoba s řízeným ohřevem vody jako topného média mezi pláští reaktoru. V reaktoru je instalováno míchadlo s nastavitelnými otáčkami pomocí frekvenčního měniče, tak, aby bylo docíleno optimálního promíchání materiálu. Dále jsou reaktory osazeny pH sondou, sondami pro odběr a zapravení vzorku v průběhu pokusu. Vzniklý plyn je

odváděn plynovou hadicí přes plynoměr BK-4 do plynového vaku, z kterého je následně bioplyn po dosažení nastaveného přetlaku ve vaku odveden ke spálení na hořáku plynu.

Vstupními materiály u doposud provedených experimentů byly směsi ze zemědělských BPS tvořené silážní kukuřicí a kejdou, a kaly z ČOV. Tyto materiály jsou značně odlišné, čemuž odpovídal i rozdílný průběh pokusů.

U jednotlivých experimentů byly provedeny vstupní zkoušky obsahu celkové a organické sušiny při teplotě 105 °C resp. 505 °C do konstantní hmotnosti zkoušeného vzorku podle norem ČSN EN 14346 resp. ČSN EN 15169. Celková a organická sušina materiálu byly stanovovány v týdenních intervalech v průběhu experimentů. Určeno bylo rovněž vstupní pH, FOS/TAC – což je poměr těkavých organických kyselin označovaných také jako nižší mastné kyseliny (NMK) a celkového anorganického uhlíku, vyjadřující pufrací kapacitu fermentovaného materiálu. Zkouška FOS/TAC byla provedena rovněž na konci experimentů. Během experimentů byla kontinuálně sledována teplota a pH. Denně byla stanovována kvalita vzniklého bioplynu pomocí analyzátoru Drager X – am 7000 a odečítáno množství vzniklého bioplynu z plynoměru.

FOS/TAC

Metoda FOS/TAC je jednoduchá titrační zkouška, která nám umožňuje zjistit okamžitý stav a biologii zpracovávaného materiálu. K jejímu provedení není potřeba speciálního laboratorního vybavení:

- 0,05 M H₂SO₄
- Byreta
- 20 ml přefiltrovaného zkušební vzorku
- Destilovaná voda
- Magnetická míchačka
- Kalibrovaný pH – metr s elektrodou
- Kádinka

Postup zkoušky: Zkušební vzorek o objemu 20 ml, získány přefiltrováním přes čajové sítko titrujeme na magnetickém míchadle 0,05M H₂SO₄, do dosažení hodnoty pH 5, po jejím dosažení a ustálení odečteme z byrety spotřebované množství kyseliny. Pokračujeme v titraci do dosažení pH 4,4. Po ustálení odečteme spotřebované množství kyseliny. Dosažíme hodnoty spotřebované kyseliny do následujících rovnic, vypočteme hodnoty FOS a TAC a jejich vzájemný poměr:

$$\text{TAC} = \text{spotřeb. H}_2\text{SO}_4 \text{ od počátku po pH } 5 * 250 \text{ [mg CaCO}_3\text{/l]}$$

$$\text{FOS} = (\text{spotřeb. H}_2\text{SO}_4 \text{ od pH } 5 \text{ po pH } 4,4 * 1,66 - 0,15) * 500 \text{ [mg/l]}$$

Mezní hodnoty, jejich příčiny a možné nápravy jsou uvedeny v tab.1

Tab.1

Hodnota FOS/TAC	Příčina	Opatření
>0,6	Zařízení silně předávkováno	Zastavit dávkování materiálu
0,5-0,6	Zařízení předávkováno	Tlumit dávkování materiálu
0,4-0,5	Zařízení silně zatíženo	Zvýšení pozornosti během dávkování
0,3-0,4	Zařízení vytiženo	Zachovat dávkování materiálu
0,2-0,3	Zařízení málo vytiženo	Dávkování pomalu zvyšovat
<0,2	Zařízení velmi málo vytiženo	Dávkování plynule zvyšovat

(metodika fy Hach-Lange)

Laboratorní testy byly provedeny v mezofilních podmínkách anaerobní fermentace, v teplotním rozmezí 38 °C – 40 °C.

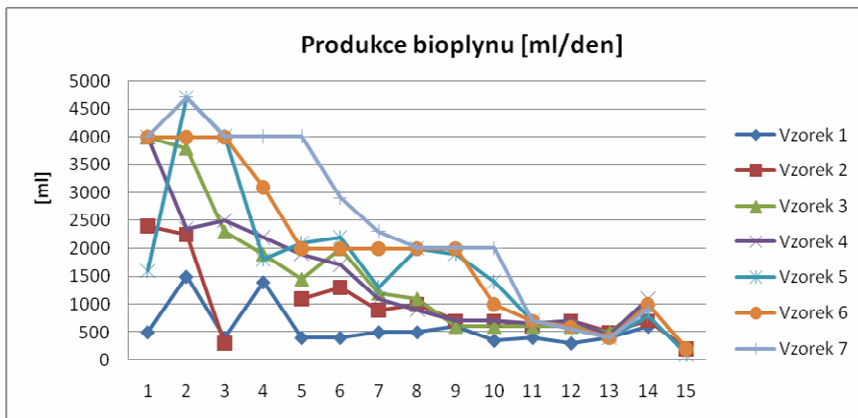
VÝSLEDKY A DISKUZE

Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole, je laboratoř bioplynových transformací vybavena vsázkovými reaktory pracujících v mezofilním teplotním režimu. V současnosti je v praxi mezofilní typ anaerobní fermentace nejrozšířenější, avšak provozní zařízení nejsou vsázkové, ale umožňují kontinuální dávkování vstupních materiálů. To má výhodu v tom, že lze během pokusu dávkováním ovlivnit vlastnosti fermentovaného materiálu a jeho vytižení s následným vlivem na produkci bioplynu. Provoz vsázkových reaktorů klade vyšší požadavky na obsluhu, kdy je nutné přesně zvolit vhodné složení a množství vstupních materiálů, je zde ovšem možnost ovlivnit proces anaerobní fermentace pomocí výše uvedených veličin. Za laboratorních podmínek byl zjištěn vliv jednotlivých veličin na průběh anaerobní fermentace.

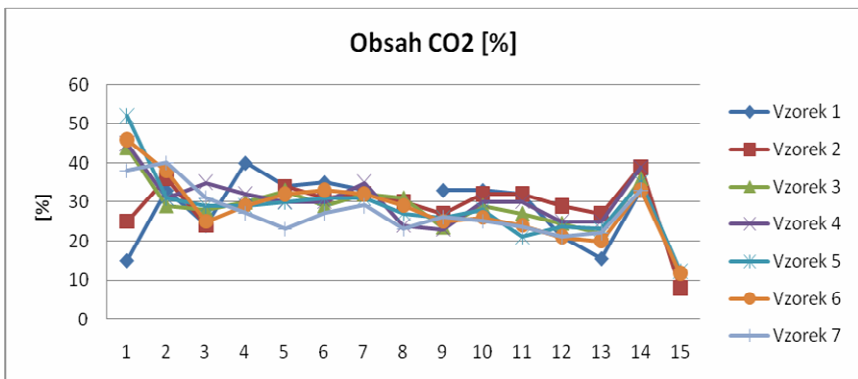
Vliv teploty

Jak uvádí (Yadvika et al. 2004) teplota má rozhodující vliv na produkci bioplynu. Její změny během procesu, jsou ovšem rozdílné v závislosti na teplotním režimu procesu. S rostoucí teplotou se zvyšuje produkované množství bioplynu, zvyšuje se obsah CO₂ a H₂S v bioplynu, obsah CH₄ však v důsledku nahromadění mastných kyselin, zejména kyseliny octové dále pak kyseliny propionové a máselné klesá. Na tab. 2 je vidět ve 14. dnu experimentu, kdy byla předchozí den zvýšena teplota o 4 °C, náhlý nárůst množství produkovaného bioplynu u všech testovaných vzorků. Na tab. 3 je rovněž ve 14. dnu experimentu patrný nárůst obsahu CO₂

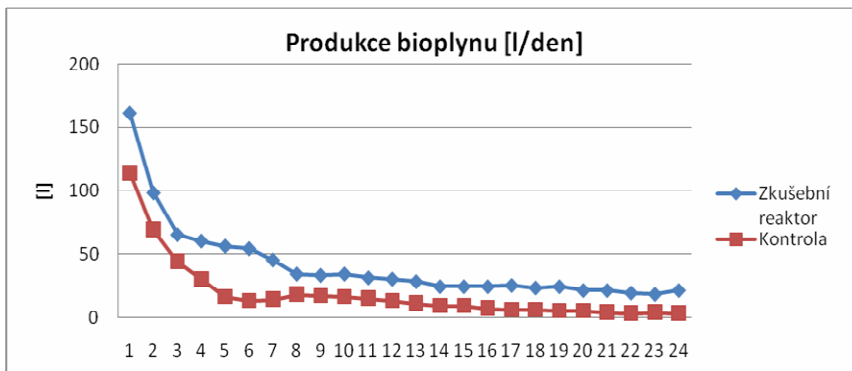
Tab.2



Tab.3



Snížení teploty má obdobný efekt, dojde k inhibici aktivity methanogenů (Straka et al., 2006) a sníží se produkce bioplynu, jak je zachyceno na tab. 4, kde došlo u kontrolního reaktoru 3.den laboratorního testu v důsledku technické závady ke snížení teploty po dobu 48 hodin o 2,7 °C, z původních 40 °C na 37,3 °C, která byla během následujících pěti dní pozvolna zvyšována na původní teplotu a kinetika produkce bioplynu se znovu přiblížila zkušebnímu reaktoru.



Vliv pH

Hodnota pH by se měla pohybovat v rozmezí 7,5 - 8,1 (Schulz et al. 2001). Nižší nebo naopak vyšší hodnoty pH mají negativní vliv na průběh anaerobní fermentace. V průběhu experimentů jsme zaznamenali mírný nárůst hodnoty pH, tento však nebyl nijak dramatický, pohyboval se většinou v řádu desetin %. Jak ukazuje tab. 5, kde jsou zaznamenány hodnoty pH v týdenních intervalech experimentů. Jelikož se hodnoty pH, pohybovaly po celou dobu experimentů v optimálním rozmezí, nebylo potřeba její hodnotu upravovat. Dodržování optimální hodnoty pH je důležité zejména při zapracování reaktorů BPS. Pokles pH a okyselení materiálu s sebou přináší zvýšení koncentrace mastných kyselin, s následným negativním vlivem na produkci bioplynu. K zvýšení hodnoty pH se nejčastěji používá $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , NaOH . Snížení pH je možné aplikací roztoků kyselin, např. HCl , H_2SO_4 , k tomuto však obvykle nedochází a provozovatelé spíše řeší problém nízkého pH a jeho navýšení na optimální hodnotu.

Tab.5

pH	R1	R2
4.5.2010	7,93	7,93
11.5.2010	7,99	7,98
17.5.2010	8,02	8
23.5.2010	8,03	8,01
29.5.2010	8,05	8,02

Výhody analýzy pH jsou v její jednoduchosti, nízkým nákladům na provedení. Její vypovídající hodnota je ale omezená, neinformuje nás totiž o biologickém stavu systému. Může dojít k situaci, kdy je pH stabilní a pohybuje se v optimálních hodnotách pro průběh anaerobní fermentace, ačkoli množství a zejména kvalita vzniklého bioplynu je nízká, například v důsledku nahromadění NMK ve fermentovaném materiálu.

Obsah NMK a jejich jednotlivé zastoupení mají na fermentační proces významný vliv. Během pokusů byl zjišťován jejich celkový obsah pomocí jednoduché titrační metody FOS/TAC.

FOS/TAC

Hodnota FOS/TAC udává poměr obsahu NMK a celkového anorganického uhlíku ve zkoušeném vzorku. Námi zjištěné hodnoty této veličiny odpovídaly stavu fermentovaného materiálu v době provedení zkoušky, kdy produkce měla klesající charakter a reaktor byl málo látkově zatížen. Během laboratorního experimentu, kdy testovaný materiál tvořila směs kukuřičné siláže a hovězí kejdy ze zemědělské BPS došlo k poklesu hodnoty FOS/TAC z hodnoty 0,2 na hodnotu 0,17 na konci testu. Hodnota FOS/TAC se snižovala, což odpovídá výše uvedenému. V tab.6 jsou hodnoty FOS, TAC a jejich poměru na počátku a konci experimentu, označených vzorek 1 až 4, jenž byl proveden na směsi kukuřičné siláže a hovězí kejdy ze zemědělské BPS. Experiment byl proveden v maloobjemových pokusných reaktorech o objemu 3 dm³. Reaktory 1 a 2 byly kontrolní, reaktory 3 a 4 zkušební. Do zkušebních reaktorů byl přidán různý organický materiál, zvýšilo se tak zatížení systému, což se projevilo jednak odlišnou produkcí, zároveň bylo pomocí zkoušky FOS/TAC po ukončení experimentu zjištěna rozdílná pufrací kapacita a obsah NMK. U obou kontrolních reaktorů došlo během pokusu ke snížení hodnot FOS i TAC, koncové hodnoty byly ve srovnání se zkušebními reaktory nižší. Koncová hodnota FOS u zkušebních reaktorů je oproti kontrolám vyšší, akumulace nižších mastných kyselin v materiálu odpovídá vyššímu organickému zatížení v důsledku přidání organického materiálu.

Tab.6

	Počátek	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3	Vzorek 4
pH 5 [ml]	55,2	50,5	39,4	42,1	50,7
pH 4,4 [ml]	3,5	2,5	1,8	3	3,3
TAC [mg CaCO ₃ /l]	13800	12625	9850	10525	12675
FOS [mg/l]	2830	2000	1419	2415	2664
FOS/TAC	0,205072	0,158416	0,144061	0,229454	0,210178

Obsah sušiny a organických látek v sušině

Podstatou vzniku bioplynu je rozklad organické hmoty za anerobních podmínek. Obsah celkové sušiny, organických látek v sušině a jejich úbytek v průběhu experimentu vzhledem k produkovanému plynu nám umožňují zjistit, jak efektivně je materiál v BPS zpracováván. Pokud je zjištěno nízké využití materiálu, lze toto ovlivnit úpravou doby zdržení v reaktoru BPS, či změnou teploty. V tab.7 jsou uvedeny hodnoty celkové sušiny a obsahu organických látek v sušině.

BPS Suchohrdly	celková sušina [%]		organické látky v sušině [%]	
	R1	R2	R1	R2
4.5.2010	7,3914	7,3914	79,5587	79,5587
11.5.2010	6,9387	6,0008	64,6590	76,6611
18.,5.2010	5,9118	5,8180	75,2578	75,3523
25.5.2010	5,6753	5,7817	74,9967	74,8944
28.5.2010	5,4883	5,6852	73,2471	74,6983

Rozdílné hodnoty obsahu celkové sušiny a organických látek v sušině na konci testu odpovídají rozdílné produkci reaktorů 1 a 2, kdy celková produkce byla 973 dm³ CH₄, respektive 917 dm³ CH₄. Další využitelné laboratorní zkoušky nebyly provedeny vzhledem k jejich náročnosti na provedení a laboratorní vybavení.

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo najít a vytipovat laboratorní analýzy k řízení procesu anaerobní fermentace tekutých substrátů se zaměřením na ty, které jsou jednoduché na provedení a nejsou technicky náročné. Byly použity jednoduché a technicky nenáročné laboratorní testy, které by bylo možné použít v provozních podmínkách přímo na BPS, čímž by jejich provozovatelé, získali rychle informace o aktuálním stavu fermentovaného materiálu. Vedle dnes používaných provozních ukazatelů jakými jsou množství a kvalita produkovaného plynu, obsah sušiny, obsah organických látek v sušině, pH se v našich podmínkách osvědčila titrační analýza FOS/TAC. Ta nám podává informaci o obsahu NMK a pufruční kapacitě fermentovaného materiálu. Pomocí ní lze částečně nahradit laboratorní zkoušku plynovou chromatografií na stanovení obsahu jednotlivých těkavých organických kyselin. Je třeba zdůraznit, že zkouška FOS/TAC nám nepodává informaci o jednotlivém zastoupení těchto kyselin. Pokud její hodnota neodpovídá optimálnímu rozmezí, produkce bioplynu a jeho kvalita jsou na nízké úrovni, je vhodné provést laboratorní zkoušku na zastoupení jednotlivých NMK plynovou chromatografií. Optimální provoz BPS lze zajistit pouze kontinuálním sledováním parametrů ovlivňujících proces anaerobní fermentace. Laboratorní zkoušky v práci popsané, slouží provozovateli k rychlému zjištění hodnot, díky nimž může zasáhnout dříve, než dojde ke snížení intenzity produkce bioplynu a neefektivnímu provozu BPS.

LITERATURA

Amon T., Amon B., Kryvoruchko V., Zollitsch W., Mayer K., Gruber L. (2007): Biogas production from maize and dairy cattle manure-Influence of biomass composition on the methane yield. Agriculture, Ecosystems and Environment 118 (2007) 173 – 182

Schulz H., Eder B. (2004): Bioplyn v praxi, Ben: Ostrava, ISBN 80-86167-21-3

Straka F.(2006): Bioplyn, 2. rozš. vyd. Praha : GAS s.r.o., 9-338. ISBN 80-7328-090-6.

Yadvika, Santosh, T.R. Sreekrishnan, Sangeeta Kohli, Vineet Rana (2004); Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques. *Bioresource technology*, 95 (2004) 1-10

www.nl-hach.lange.be, metodika FOS/TAC dostupná k datu 4.10.2010

www.czba.cz , bioplyn v ČR aktuálně, dostupné k datu 4.10.2010