

Substraty i aspekty technologiczne produkcji biogazu rolniczego

dr inż. Kamil Kozłowski



Fermentacja metanowa



Fermentacja metanowa – proces biochemiczny

1.

HYDROLIZA

2.

KWASOGENEZA

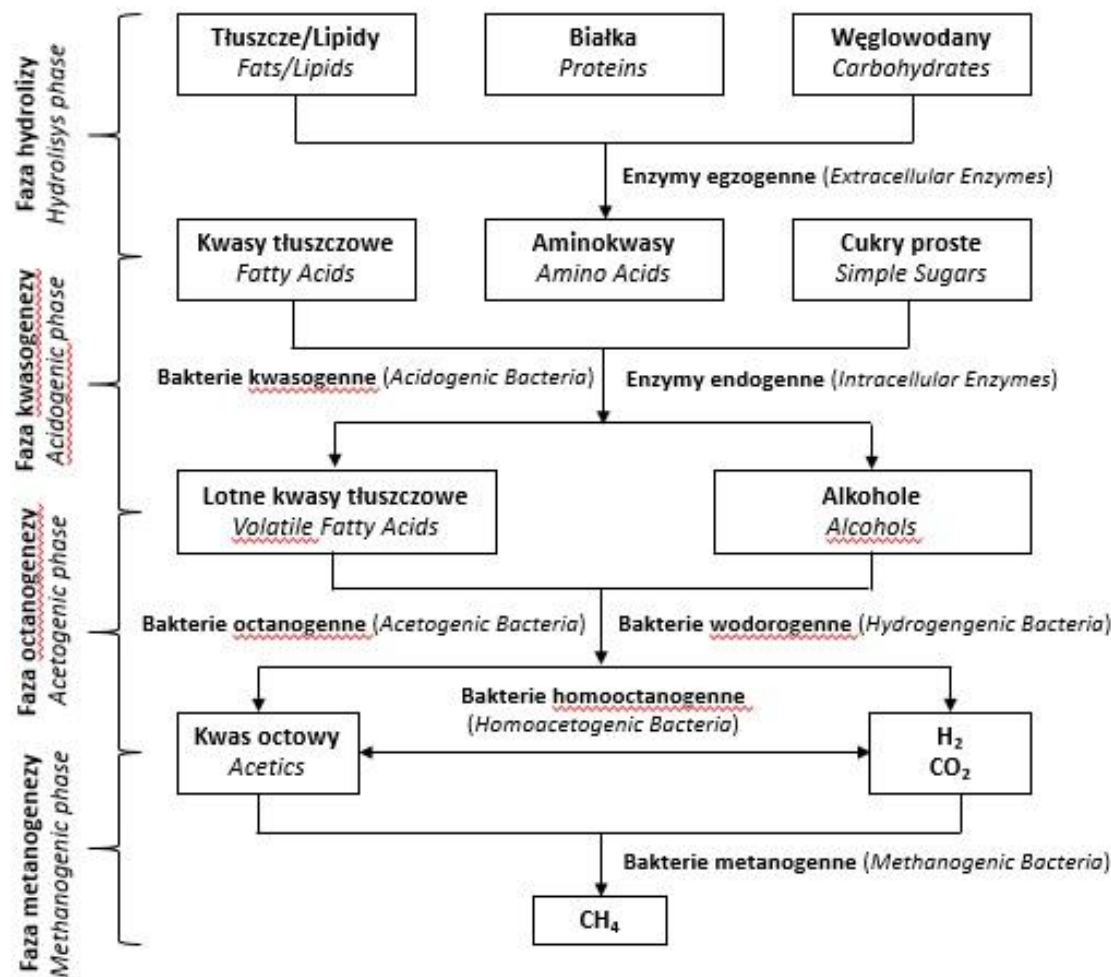
3.

OCTANOGENEZA

4.

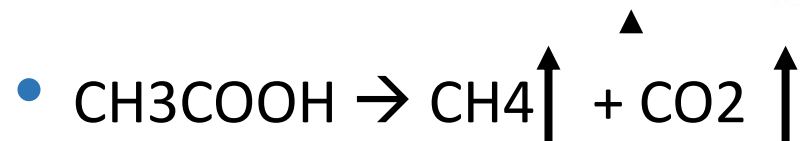
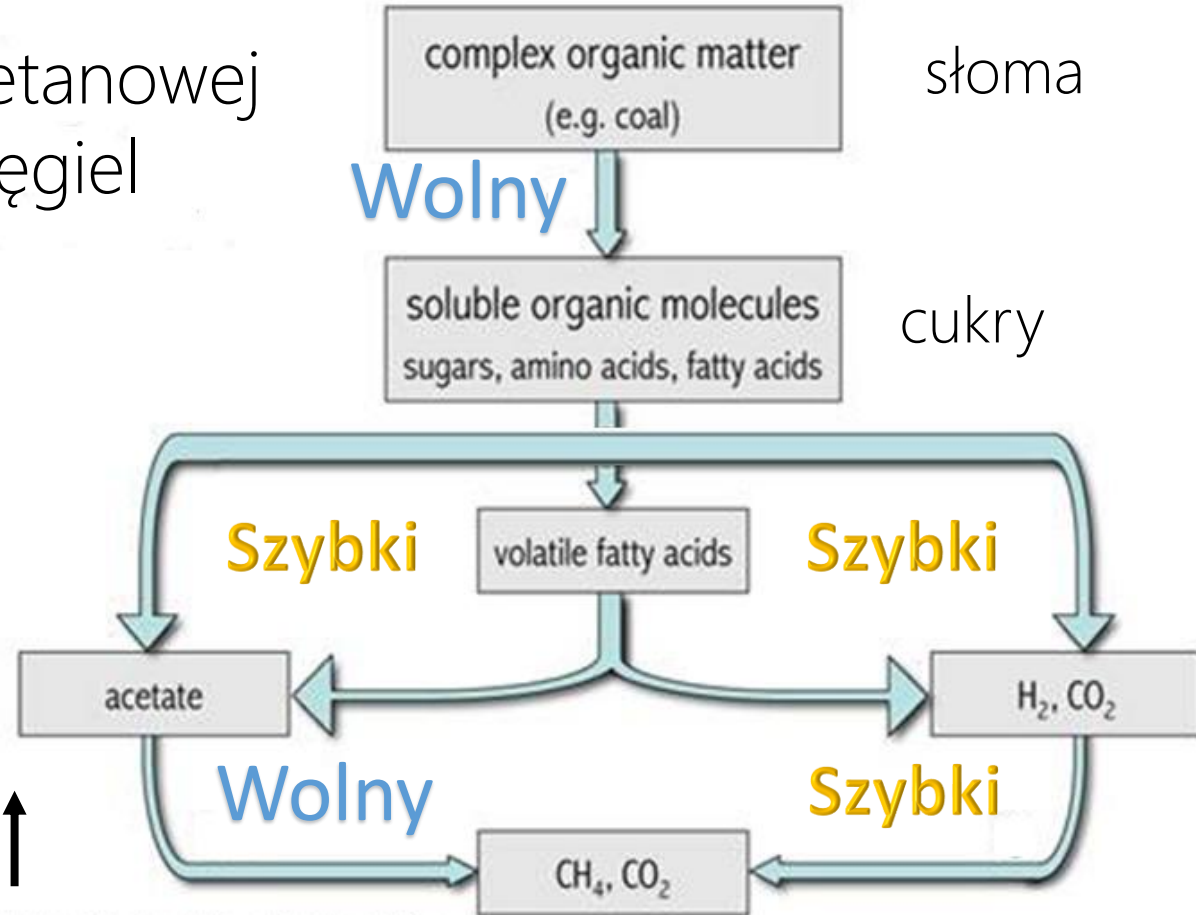
METANOGENEZA

Proces fermentacji metanowej



Proces fermentacji metanowej

Kinetyka procesu fermentacji metanowej
pH vs. łatwo dostępny węgiel



modified from http://www.biotank.co.uk/images/Feat11_pic1-1.jpg

Warunki środowiskowe procesu fermentacji metanowej

Należy jednak pamiętać, że wszystkie etapy procesu zachodzą prawidłowo, gdy spełnione są odpowiednie **warunki środowiskowe oraz parametry procesu fermentacji**



Warunki środowiskowe procesu fermentacji

- Temperatura
- pH
- Inhibitory procesu fermentacji
- Dostarczenie odpowiednich składników pokarmowych
- FOS/TAC



Temperatura prowadzenia procesu fermentacji

W oparciu o w/w parametr fermentacja metanowa może być prowadzona w różnych temperaturach:

- psychrofilowej (poniżej 25°C)
- mezofilowej (optimum ok. 38–42°C)
- termofilowej (optimum 50–55°C)

**Prawo van't Hoffa: reakcje chemiczne zachodzą tym szybciej,
im wyższa jest temperatura otoczenia**

Należy uważać na zmiany zakresu temperaturowego w biogazowni!





Energia z rolnictwa

Bakterie uczestniczące w poszczególnych etapach fermentacji metanowej **rozwijają się w różnym pH**

Odpowiedni zakres tego parametru dla bakterii hydrolitycznych i kwasogennych powinien mieścić się między 5,5 a 6,5.

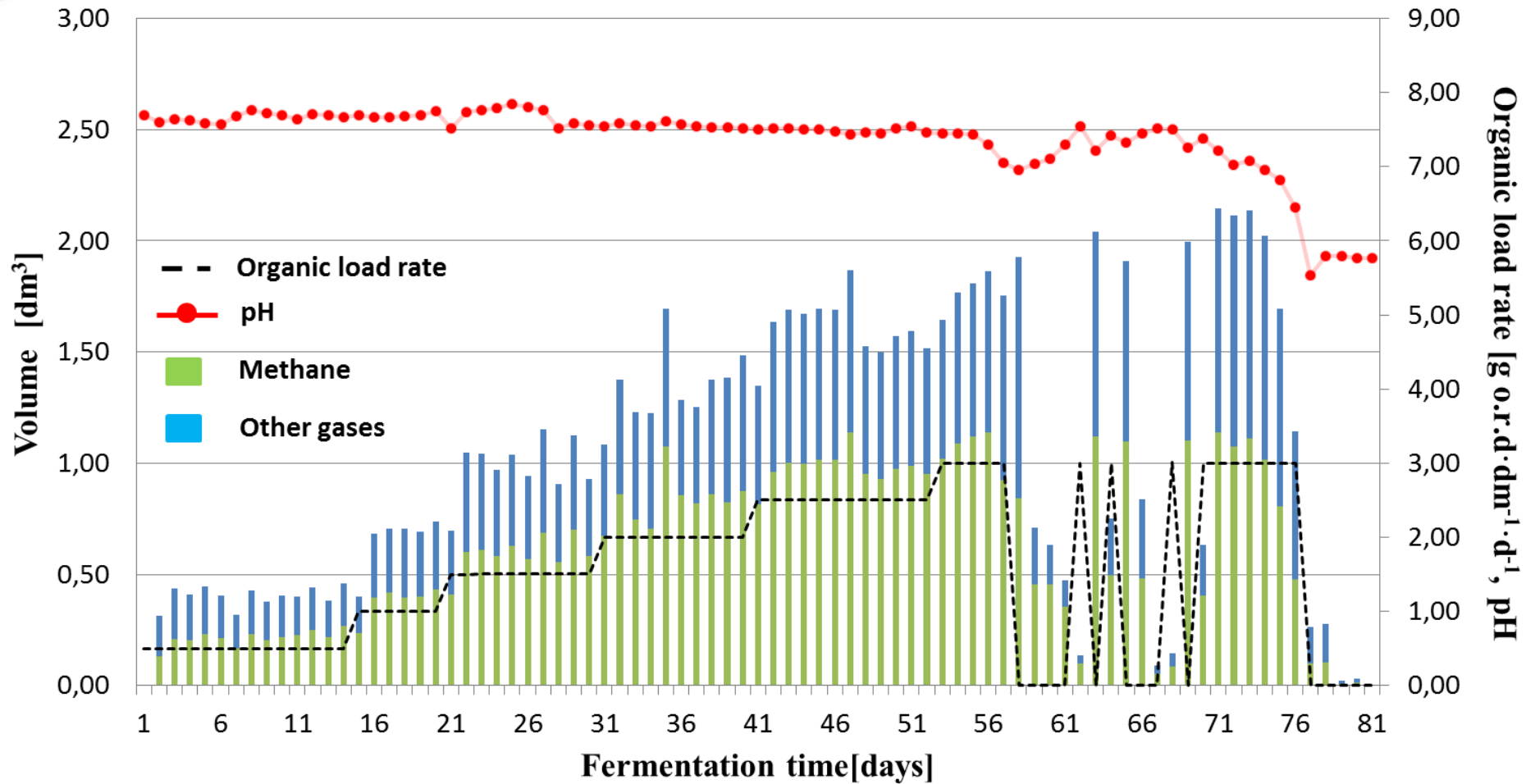
Natomiast pH pozwalające na odpowiedni rozwój bakterii produkujących kwas octowy i metan to 6,8–7,8.

Ostatecznie przyjmuje się, że optymalny zakres pH, w którym bakterie fermentacji metanowej mogą współistnieć, wynosi 6,8–7,8

Zastosowanie w instalacjach systemów dwustopniowych poprzez rozdzielenie faz hydrolizy/kwasogenezy i octanogenezy/metanogenezy

pH

Przykładowe wartości pH	
Substancja	pH
1 M kwas solny	0
Kwas akumulatorowy	< 1,0
Kwas żołądkowy	1,5 – 2
Sok cytrynowy	2,4
Coca-cola	2,5
Ocet	2,9
Sok pomarańczowy	3,5
Piwo	4,5
Kawa	5,0
Herbata	5,5
Kwaśny deszcz	< 5,6
Mleko	6,5
Chemicznie czysta woda	7
Ślina człowieka	6,5 – 7,4
Krew	7,35 – 7,45
Woda morska	8,0
Mydło	9,0 – 10,0
Woda amoniakalna	11,5
Wodorotlenek wapnia	12,5
1 M roztwór NaOH	14



Przełamanie pojemności buforowej

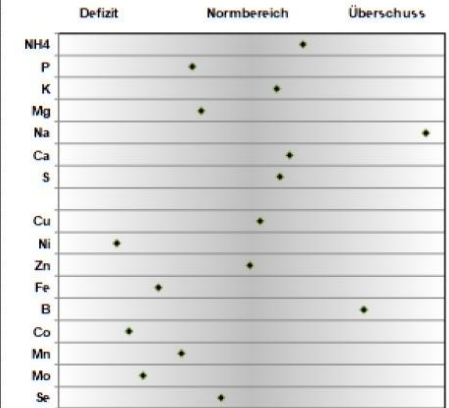
Składniki pokarmowe

Dostarczanie składników pokarmowych do procesu

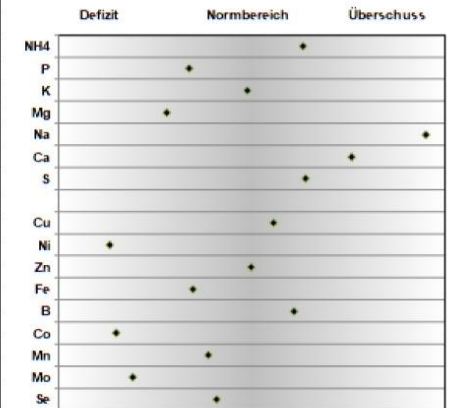
- **Makroelementy: C, N, P, K, S !**
- Mikroelementy: Fe, Se, Ni, Co, W, Mo
- Optymalne C/N: 20-35



Analyse Nr.: 24-83917		
	% FM	%TS
NH4	0,33	
P	0,02	0,92
K	0,16	6,41
Mg	0,01	0,46
Na	0,07	2,96
Ca	0,06	2,59
S	0,01	0,58
	mg/kg FM	mg/kg TS
Cu	0,64	26
Ni	0,08	3,13
Zn	4,53	185
Fe	34,30	1400
B	1,27	52
Co	0,02	0,90
Mn	2,33	95
Mo	0,06	2,62
Se	0,03	1,03



Analyse Nr.: 24-83918		
	% FM	%TS
NH4	0,33	
P	0,04	0,90
K	0,14	3,66
Mg	0,01	0,35
Na	0,06	1,65
Ca	0,19	4,79
S	0,03	0,69
	mg/kg FM	mg/kg TS
Cu	1,10	28
Ni	0,11	2,85
Zn	7,33	187
Fe	81,54	2080
B	1,18	30
Co	0,03	0,68
Mn	4,55	116
Mo	0,09	2,17
Se	0,03	0,75



Inhibitory procesu fermentacji metanowej

- Antybiotyki
- Środki dezynfekujące
- Rozpuszczalniki
- Sole
- Metale ciężkie
- Mikro i makroelementy w zbyt wysokich stężeniach

Inhibitor	Stężenie		Źródło
Jon amonowy	od 2,7 mg/l		[Kaltschmitt i Hartmann 2001]
Amoniak	od 4 g/l NH ₃		[Angelidaki i Ahring 1993] [Hashimoto 1986] [Jarrell i in. 1987]
Wapń	od 2,5 g/l Ca ²⁺		[Kugelman i McCarty 1964]
Magnez	od 3 g/l Mg ²⁺		[Schmidt i Ahring 1993]
Sód	od 3,5 g/l		[McCarty 1964]
Potas	od 3 mg/l		[Kaltschmitt i Hartmann 2001]
Siarka	od 50 mg/l H ₂ S		[Parkin i in. 1990]
	od 100 mg/l S ²⁻		
Metale ciężkie	w formie wolnych jonów	w formie węglanowej	[Kaltschmitt i Hartmann 2001]
	od 10 mg/l Ni, od 40 mg/l Cu, od 130 mg/l Cr, od 340 mg/l Pb, od 400 mg/l Zn	od 160 mg/l Zn, od 170 mg/l Cu, od 180 mg/l Cd, od 530 mg/l Cr ³⁺ , od 1750 mg/l Fe	

Parametr pozwalający rozpoznać zakłócenia procesu przed nadejściem ich skutków

Wartość LKT/OWN	Powód	Procedura
>0,6	System bardzo przesycony	Wyregulować dawkowanie pożywek
0,5–0,6	System przesycony	Zmniejszyć dawkowanie pożywek
0,4–0,5	Duże obciążenie systemu	Częstsza obserwacja
0,3–0,4	Obciążenie dostosowane do możliwości systemu	Utrzymać dawkowanie pożywek na danym poziomie
0,2–0,3	System nienasycony	Stopniowo zwiększać dawkowanie pożywek
<0,2	System bardzo ubogi	Zdecydowanie zwiększyć dawkowanie pożywek

Obciążenie objętościowe reaktora fermentacyjnego (OLR)

Obciążenie objętościowe reaktora (OLR, ang. organic loading rate) określa dzienną ilość (\dot{m}) suchej masy organicznej (c) zawartej w podłożu, przypadającej na 1 m³ czynnej objętości zbiornika (V)

$$OLR = \frac{\dot{m} \cdot c}{V} = \frac{M_{s.m.o.}}{V} \text{ [kg s. m. o.} \cdot \text{ m}^{-3} \cdot \text{ d}^{-1}\text{]}$$

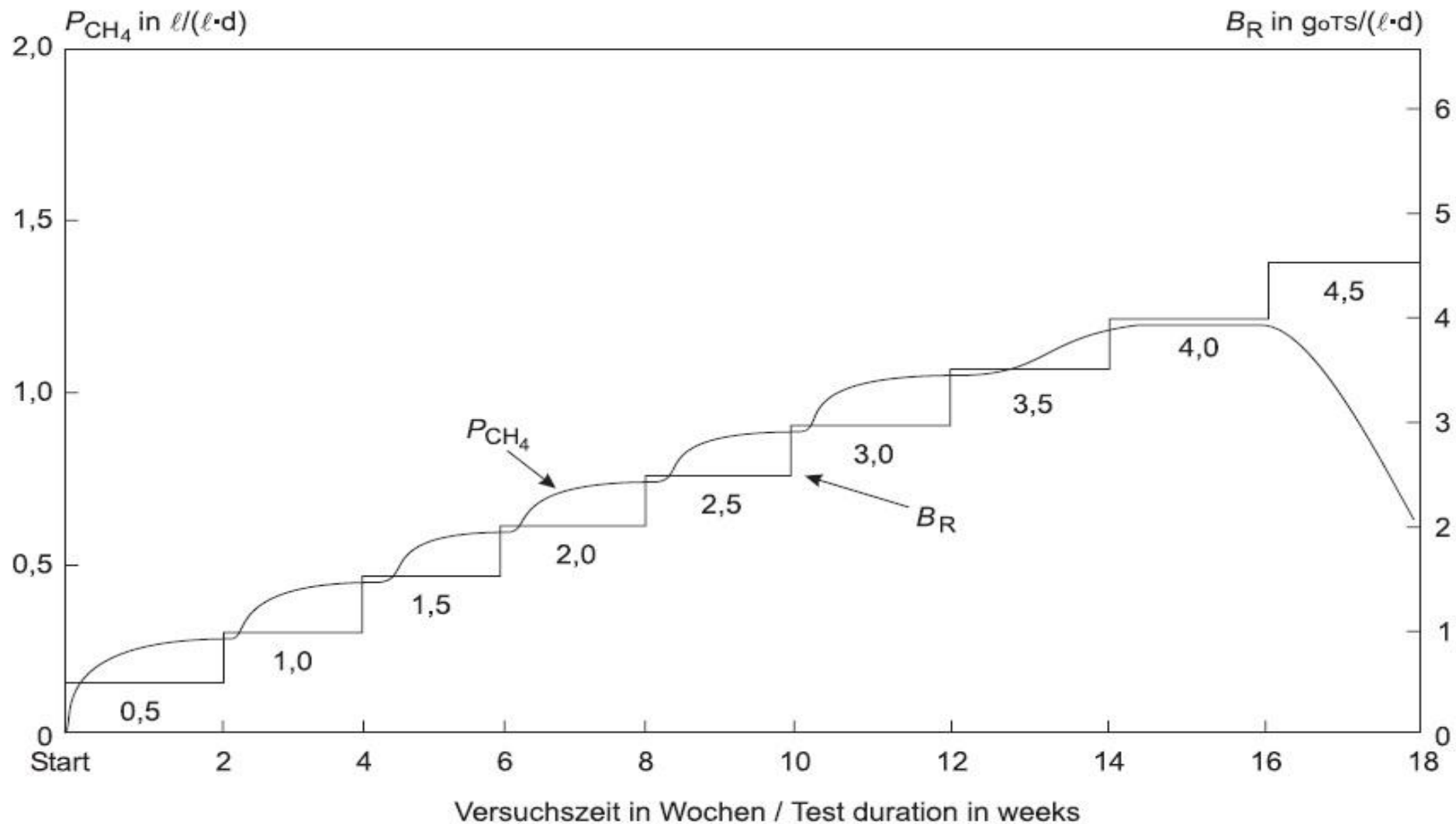
gdzie: **OLR** - obciążenie objętościowe reaktora fermentacyjnego, \dot{m} – ilość podłoża podana w jednostce czasu [kg/d], c – stężenie substancji organicznej [%], V – objętość czynna reaktora [m³], **$M(s.m.o.)$** - masa suchej masy organicznej w podawanym substracie [kg s.m.o.]

Obciążenie objętościowe reaktora fermentacyjnego (OLR)

Wzrost OLR w zbiorniku fermentacyjnym powoduje zwiększenie wydajności produkcji biogazu, jednak tylko do pewnego stopnia. **Dodanie zbyt dużej ilości świeżego materiału może zakłócić równowagę całego procesu oraz spowodować zmiany w środowisku zbiornika.** Efektem tego jest zahamowanie aktywności bakterii metanogennych.

Przyjmuje się, że proces fermentacji metanowej zachodzi prawidłowo, gdy obciążenie objętościowe reaktora w technologii jednoetapowej nie przekracza $5 \text{ kg s.m.o.} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

Rozruch technologiczny biogazowni





Energia z rolnictwa

Czas retencji (HRT)

HRT (ang. Hydraulic Retention Time) – określa czas pozostawania frakcji ciekłej w reaktorze fermentacyjnym

$$HRT = \frac{V}{Q} [d]$$

gdzie:

HRT – Hydrauliczny czas retencji, *V* – objętość czynna reaktora fermentacyjnego [m^3],

Q – ilość podanego podłoża [$m^3 \cdot d^{-1} = Mg \cdot d^{-1}$]

SRT – definiowany jest jako średni czas przebywania bakterii w komorze fermentacyjnej

Czas retencji (HRT)

Czas retencji ściśle zależy od obciążenia objętościowego reaktora oraz składu podawanego podłoża. **Wraz ze zwiększeniem obciążenia suchą masą organiczną skraca się czas retencji substratu**. Należy również pamiętać, że parametr ten ma bezpośredni wpływ na mikroflorę fermentacyjną.

Zbyt szybkie tempo wymiany podłoża może prowadzić do wymywania **metanogenów (!!)** a w konsekwencji do zakwaszenia środowiska i zatrzymania procesu fermentacji metanowej

Czym jest substrat i jaką pełni rolę?

Wsad (substrat) to wszystkie materiały organiczne wprowadzane do reaktora fermentacyjnego biogazowni, stanowiące „paliwo” dla mikroorganizmów beztlenowych.

Mogą być stosowane pojedynczo lub w kofermentacji – mieszance zwiększającej stabilność i efektywność fermentacji. Ich skład chemiczny i zawartość suchej masy warunkują wartość energetyczną oraz wymagania technologiczne instalacji.

To on decyduje o ilości i jakości produkowanego biogazu (głównie zawartości metanu). Jego skład chemiczny warunkuje stabilność procesów biologicznych, a dostępność i cena wpływają na ekonomię inwestycji.



Substrat pochodzenia rolniczego

Substraty rolnicze to materiały organiczne powstałe w wyniku działalności rolniczej lub przetwórstwa rolno-spożywczego, najczęściej stanowiące odpady lub produkty uboczne. Charakteryzują się stosunkowo łatwą dostępnością lokalnie



Gnojowica i obornik

Gnojowica bydlęca

Substrat ten cechuje się wysoką płynnością i stosunkowo niewielką zawartością suchej masy, co ułatwia jego transport i dozowanie do reaktora. Z technicznego punktu widzenia fermentuje szybko, dostarczając umiarkowaną ilość metanu (około 15–25 m³ CH₄ na m³ wsadu), a jednocześnie wymaga relatywnie krótkiego czasu retencji.

Obornik bydlęcy

Obornik zawiera większy udział substancji stałych (około 15–25% suchej masy), co przekłada się na wyższy potencjał metanowy – rzędu 30–40 m³ CH₄ z tony świeżej masy. Jego włóknista struktura wymaga nieco dłuższego czasu fermentacji (30–40 dni), ale zapewnia równomierne uwalnianie gazu.

Gnojowica świńska

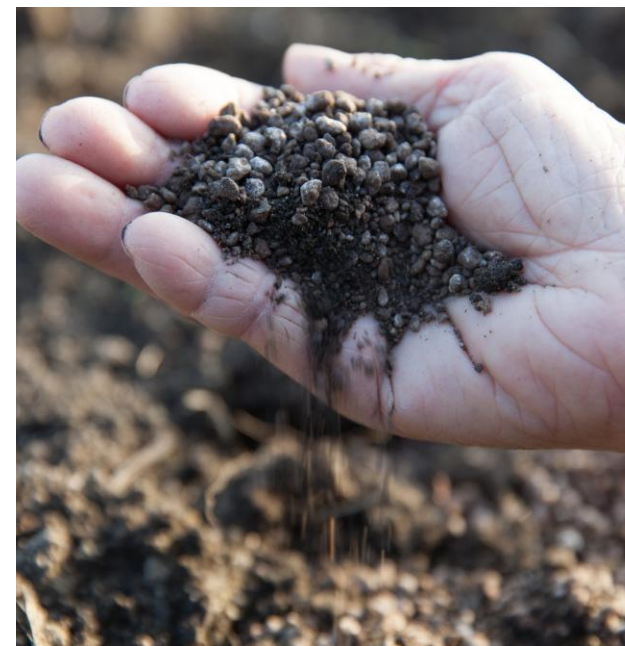
Ze względu na niższą koncentrację suchej masy (5–8 % VS) gnojowica świńska dostarcza około 5–17 m³ CH₄ na każdy metr sześcienny (typowo ok. 15 m³). Jej charakterystyczne, nieco wyższe stężenie siarki wymaga zastosowania odpowiednich rozwiązań technologicznych i może wymagać stosowania suplementów.

Obornik drobiowy

Ze względu na ekstremalnie wysoką zawartość azotu obornik kurzy nie nadaje się do samodzielnej fermentacji w tradycyjnych biogazowniach. W typowych instalacjach jego udział w mieszaninie nie przekracza 25%, a po zastosowaniu suplementów – maksymalnie około 40%, przy jednoczesnym uzupełnieniu wsadu materiałami bogatymi w węgiel, takimi jak:

- resztki roślinne (warzywa, owoce)
- odpady cukrownicze i cukiernicze.

Substraty z przetwórstwa zwierzęcego (odpady poubojowe, wycierki, mokra karma dla zwierząt) również niosą ryzyko inhibicji. Ich udział zwykle nie powinien przekraczać 50–70% wsadu i musi być równoważony dodaniem surowców bogatych w węgiel.



Kiszonka z kukurydzy



Kiszonka z kukurydzy stosowana jest powszechnie jako substrat w biogazowniach rolniczych, co związane jest z jej stabilnością w procesie fermentacji. Świadczy o tym bardzo wysoki stosunek C:N, wysoka zawartość suchej masy, brak konieczności wcześniejszej obróbki, co daje łatwość i dużą wydajność fermentacji.

Kiszonka z kukurydzy w kontekście ekonomicznym wykazują się wysoką oraz niestabilną ceną. Oprócz typowych różnic w cenie rok do roku, dostępność zależna jest również od lokalizacji. Zakłada się, iż cena 1 tony kiszonki z kukurydzy w Polsce, waha się między 150-250 zł/tona.

Jako substrat najczęściej stanowi materiał dodatkowy, uzupełniający zapotrzebowanie przy niewystarczającej ilości substratów odpadowych.



Energia z rolnictwa

To surowce organiczne powstałe poza tradycyjnym sektorem rolniczym, często odpady z przemysłu spożywczego lub przetwórczego.

Do najczęściej stosowanych substratów z przetwórstwa rolno - spożywczego należą: wywary pogorzelniane, serwatka i odpady mleczarskie, które zawierają łatwo fermentujące cukry i białka, ale mogą prowadzić do zakwaszenia fermentora; odpady rzeźnicze, bogate w tłuszcz i azot, które mają wysoką wartość metanową, lecz wymagają szczególnej ostrożności z uwagi na ryzyko inhibicji amonowej i wymogi sanitarne.

Istotnymi surowcami pochodzącymi z produkcji rolno – spożywczej będą **wyśłodki buraczane, odpady z owoców i warzyw, melasa, gliceryna i inne.**

Substraty z przemysłu



Uboczne produkty pochodzenia zwierzęcego (UPPZ)



„Uboczne Produkty Pochodzenia Zwierzęcego” to:

produkty otrzymane ze zwierząt nieprzeznaczone do spożycia przez ludzi, w tym: oborniki, gnojowice i treści pokarmowe, produkty na bazie mleka i siary, jaj i produktów jajecznych.

UPPZ dzielą się na kategorie:

- 1 – szczególnego ryzyka – „wyłącznie do usunięcia”,
- 2 – wysokiego ryzyka – „nie do spożycia przez zwierzęta”,
- 3 – niskiego ryzyka – „nie do spożycia przez ludzi”.

Uboczne produkty pochodzenia zwierzęcego (UPPZ)

Odpady poubojowe i porozbiorowe należące do UPPZ traktujemy w biogazowni jako jeden z najbogatszych, ale jednocześnie najbardziej wymagających rodzajów substratu.

Ze względu na wysoką zawartość białka, tłuszczów i wody ich potencjał metanowy jest kilkukrotnie większy niż w przypadku gnojowicy czy obornika – mówi się o 150–300 m³ CH₄ na tonę świeżej masy.

Uboczne produkty pochodzenia zwierzęcego (UPPZ)

Biogazownie wykorzystujące odpady poubojowe (UPPZ) muszą uzyskać pozwolenie weterynaryjne i działać zgodnie z polskimi oraz unijnymi przepisami sanitarnymi.

Odpady kategorii II wymagają sterylizacji ciśnieniowej, z wyjątkiem obornika, gnojowicy i zawartości przewodów pokarmowych, które poddaje się łagodniejszym procedurom.

Odpady kategorii III podlegają pasteryzacji (70 °C przez 60 min), z uproszczonymi wymaganiami dla produktów mlecznych, siary oraz jaj i przetworów jajecznych.

Zapotrzebowanie na substrat

Moc instalacji	Gnojowica bydłęca	Gnojowica świńska	Obornik bydłocy	Obornik świński	UPPZ kat. II	Kiszonka z kukurydzy	Kiszonka z traw	Wystodki buraczane	Serwatka	Odpady warz.-owoc.
250 kW	35 000 m ³	35 000 m ³	17 000 m ³	15 000 m ³	3500 m ³	5000 ton	6000 ton	12 000 ton	30 000 m ³	9000 ton
500 kW	70 000 m ³	70 000 m ³	35 000 m ³	30 000 m ³	9000 m ³	10 000 ton	12 000 ton	24 000 ton	60 000 m ³	19 000 ton
1 MW	140 000 m ³	140 000 m ³	70 000 m ³	60 000 m ³	18 000 m ³	20 000 ton	24 000 tony	48 000 ton	120 000 m ³	38 000 ton

Jakie odpady mogą trafić do biogazowni rolniczej?

Biogazownie rolnicze spełniające warunki określone w art. 4 ust. 1 ustawy z dnia 13 lipca 2023 r. o ułatwieniach w przygotowaniu i realizacji inwestycji w zakresie biogazowni rolniczych, a także ich funkcjonowaniu

Pozostałe biogazownie rolnicze

Jakie odpady mogą trafić do biogazowni rolniczej?

Biogazownie rolnicze spełniające warunki określone w art. 4 ust. 1 ustawy z dnia 13 lipca 2023 r. o ułatwieniach w przygotowaniu i realizacji inwestycji w zakresie biogazowni rolniczych, a także ich funkcjonowaniu

muszą być wykorzystywane wyłącznie substraty z listy określonej w rozporządzeniu!

Pozostałe biogazownie rolnicze (już funkcjonujące przed wejściem w życie ustawy z dnia 13 lipca 2023 r. o ułatwieniach w przygotowaniu i realizacji inwestycji w zakresie biogazowni rolniczych, a także ich funkcjonowaniu, jak i budowane bez zastosowania ułatwień w obszarze planowania i realizacji inwestycji)

możliwe wykorzystywanie również **innych substratów**, wykraczających poza listę z rozporządzenia, **ale jednocześnie mieszczących się w definicji biogazu rolniczego** w rozumieniu ustawy z dnia 20 lutego 2015 r. o odnawialnych źródłach energii



dr Inż. Kamil Kozłowski

+48 697 887 624

kozlowski@biogastechnology.pl

