

Příklad zvýšení produkce bioplynu a methanu aplikací biouhlu připraveného z digestátu do anaerobního fermentoru

Jiří Rusín, Panagiotis Basinas, Markéta Bouchalová, Kateřina Chamrádová

VŠB – TUO, Institut environmentálních technologií, email: marketa.bouchalova@vsb.cz

Souhrn

Předložený příspěvek uvádí výsledky testů produkce bioplynu a methanu vsádkovou jednostupňovou mezofilní anaerobní digescí. Pro tento test byly vybrány dva substráty, a to slepičí trus a biouhel. Biouhel byl připraven z tuhé fáze digestátu získaného ze zemědělské bioplynové stanice Pustějov II (Zemspol Studénka a.s.). Samotný slepičí trus byl vyhodnocen jako středně vhodný značně dusíkatý substrát, proto bylo vyzkoušeno přidání biouhlu, jakožto podpůrného materiálu, připraveného při třech různých teplotách pyrolýzy (500°C, 400°C a 300°C). Porovnáním naměřených hodnot měrné produkce CH₄ ze substrátů s měrnými produkcemi CH₄ ze směsí, vypočtenými váženým průměrem dle podílů substrátů, celkových sušin a substrátových produkcí methanu, bylo zjištěno, že směs s biouhlem připraveným při 500°C výhodná nebyla, ovšem směs s biouhlem připraveným při 400°C poskytla o 17 % vyšší měrnou produkci CH₄, než bylo očekáváno. Směs s biouhlem připraveným při 300°C poskytla o 30 % vyšší měrnou produkci CH₄, než bylo očekáváno.

***Klíčová slova:** anaerobní digesce, dusík, slepičí trus, biouhel, fermentor*

Úvod

Řízený proces anaerobní digesce biomasy v bioplynových stanicích je v současné době hojně využíván. Jde o intenzivní přeměnu biomasy, jež probíhá za pečlivě regulovaných podmínek vhodných pro vyváženou činnost všech přítomných skupin mikroorganismů, podílejících se na dekompozici organické hmoty. Organická část zpracovávaného substrátu se z velké části přemění na bioplyn a nově narostlou biomasu, která zůstává v digestátu. Digestát lze využít jako tekuté hnojivo různé hnojivé hodnoty. Ve velko-kapacitních bioplynových stanicích se bioplyn dále využívá k souběžné výrobě tepelné energie např. pro ohřev, vytápění budov, skleníků, či sušáren dřeva, obilí apod., a elektrické energie pro dodávky do sítě a pro vlastní potřebu. Po důkladném vyčištění bioplynu od vlhkosti, CO₂ a minoritních složek, zejména sulfanu, lze takto získaný biomethan uplatnit při výrobě energie mechanické, sloužící k pohonu vozidel se spalovacím motorem na stlačený zemní plyn / bioCNG [1]. Výzvou pro následující léta je omezení biozplynování cíleně pěstované biomasy, soupeřící o zemědělskou půdu s produkcí potravin, navýšení biozplynování bioodpadů a celkové zefektivnění systému.

Použité substráty a jejich vlastnosti

Jako substrát byl použit slepičí trus, viz obrázek 1. Jednalo se o tuhou hmotu až kašovitou suspenzi hnědošedé barvy s viditelným obsahem peří, ale bez vláknité podestýlky. Materiál silně zapáchal amoniakálně a organickými kyselinami. Parametry slepičího trusu jsou uvedeny v tabulce 1. V prvním řádku jsou parametry trusu čerstvého, ve druhém řádku jsou parametry trusu skladovaného po dobu 5 měsíců. Elementární analýza se významně nelišila. Teoretické a prakticky dosažené substrátové produkce vztažené na celkovou sušinu TS jsou uvedeny v tabulce 2.



Obrázek 1 Slepíčí trus bez podestýlky

Tabulka 1 Vstupní parametry slepičího trusu

Materiál	pH	TS	VS	VS _{TS}	ρ _{TS}	ρ	C _{TS}	H _{TS}	N _{TS}	S _{TS}	O _{TS}	C:N
	-	%	%	% _{TS}	kg m _{TS} ⁻³	kg m ⁻³	% _{TS}	% _{TS}	% _{TS}	% _{TS}	% _{TS}	-
Slepíčí trus čerstvý	6,63	22,88	15,70	68,60	1530	1121	35,39	4,68	5,11	0,85	29,68	6,93
Slepíčí trus skladovaný	5,90	23,70	14,91	62,92	1563	1113	34,82	4,97	4,89	0,91	29,24	7,12

Vzorek slepičího trusu měl pro anaerobní digesci nízký poměr uhlíku k dusíku, obsah síry byl relativně nízký. Prakticky dosažené výtěžky bioplynu a methanu byly významné a můžeme tak konstatovat, že se jedná o středně hodnotný, nicméně značně dusíkatý, substrát pro výrobu bioplynu.

Tabulka 2 Teoretické a prakticky dosažené substrátové produkce vztážené na celkovou sušinu

Substrát	Produkce bioplynu			Obsah CH ₄		Produkce CH ₄		
	Teorie	Test	Výtěžek	Teorie	Test	Teorie	Test	Výtěžek
	m _N ³ kg _{TS} ⁻¹		%	% obj.		m _N ³ kg _{TS} ⁻¹		%
Slepíčí trus čerstvý	0,6674	0,4094	61,3	49,0	58,1	0,3272	0,2378	72,7
Slepíčí trus skladovaný	0,6567	0,3068	46,7	50,7	64,7	0,3326	0,1990	59,8

Na základě studia odborné literatury bylo zjištěno, že anaerobní digesci dusíkatého substrátu produkujícího toxické látky jako amoniak a sulfan lze také podpořit přidávkou materiálu s vysokou porozitou [2]. Přídavný materiál poskytuje přinejmenším značnou plochu pro nerušený růst konsorcií mikroorganismů. Jedním z vhodných materiálů by měl být biouhel (biochar) připravený tepelným rozkladem biomasy. Svými adsorpčními vlastnostmi může biouhel efektivně zrovnoměrnovat koncentrace amoniakálního dusíku, volného amoniaku, organických kyselin, kovů a dalších toxicky respektive inhibičně působících látek. Nízkoteplotní biouhel z hydrotermické karbonizace bývá stále energeticky velmi bohatým substrátem pro výrobu bioplynu [3]. Při aplikaci biouhlu do fermentoru lze zpracovat také problematické odpadní vody z pyrolytických procesů [4].

Příprava biouhlu

Po nastudování odborné literatury bylo rozhodnuto připravit biouhel v laboratorních podmínkách a otestovat jeho vliv na digesci slepičího trusu. Biouhel byl připraven z tuhé fáze digestátu získaného ze zemědělské bioplynové stanice s dvoustupňovým mokřým procesem Pustějov II (Zemspol Studénka, a.s.). Tuhá fáze (sušina respektive separát digestátu) byla získána sušením digestátu v sušárně bez nucené ventilace, s kontinuálním průtokem inertního plynu (N₂). Prekurzory digestátu byla převážně kukuřičná siláž a hovězí kejda. Sušina digestátu byla pomleta nožovým mlýnem TESTCHEM LMN-100 přes matici s otvory Ø 3 mm. Mletý vzorek byl rozdělen přes síto a dále byla použita pouze frakce 50-400 μm. Frakce sušiny digestátu byla pyrolyzována v ocelové retortě ve

vertikální peci v dusíkaté atmosféře při třech různých teplotách, a to 500°C, 400°C a 300°C. Biouhly v práškovém stavu (po mletí nožovým mlýnkem IKA Tube Mill Control po dobu 2 minut, bez sítování) byly vloženy do lahvičkových fermentorů pro vsádkové testy anaerobní digesce (BPM – Biochemical Methane Potential), jak samostatně, tak ve směsi se slepičím trusem.



Obrázek 2 Biouhel (300 °C) v původním stavu (vlevo) a mletý práškový vzorek (vpravo)

Testy produkce bioplynu a methanu

Vzorek slepičího trusu pro testy s biouhlem byl před testem uskladněn v lednici při teplotě 1-4 °C. Jednalo se o delší dobu, cca 5 měsíců, skladovaný vzorek. Celý objem vzorku byl rozmíchán na homogenní kaši bez přídavku vody. Potenciometricky byla stanovena hodnota pH přístrojem WTW 340i se sondou SenTix 41 [5]. Dále bylo odebráno 5 podvzorků o hmotnosti cca 10 g pro stanovení obsahu celkové sušiny (TS), sušením v atmosféře O₂ při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti při 2,0 % RSD. K sušení byl použit analyzátor vlhkosti KERN DLB 160 3A s halogenovou lampou [6]. Další 5 podvzorků, o hmotnosti 1-2 g, bylo použito pro stanovení obsahu organických látek – ztráty žiháním sušiny (VS), žiháním při teplotě 550 °C v atmosféře O₂ do konstantní hmotnosti při 5,0 % RSD. Použit byl termogravimetrický analyzátor LECO TGA 701 [7]. Hustota sušiny v práškovém stavu byla stanovena poloautomatickým plynovým pyknometrem Thermo Fisher Scientific Pycnomatic ATC s heliem při tlaku 50 kPa [8,9]. Prvkové složení sušiny (CHNSO) bylo stanoveno elementárním analyzátozem LECO Truspec CHN 628 + S 628 [10].

Test diskontinuální mezofilní anaerobní digesce bez míchání byl proveden souběžně v 16 skleněných lahvičkových bioreaktorech (celkový objem vždy 1,0 dm³) uzavřených skleněnými plynoměrnými byretami (celkový objem vždy 1,4 dm³), viz obrázek 3. Postup prací vycházel principiálně z norem ČSN EN ISO 11734 [11] a VDI 4630 [12]. Do každého reaktoru bylo naváženo 500 g inokula. Přidáno bylo 10 g substrátu nebo 10 g substrátu + 10 g biouhlu. Reaktory byly umístěny ve vodní lázni při teplotě 40°C ± 0,5°C, plynoměrné byrety potom při teplotě laboratoře, patřičně byl také upraven přepočítávací koeficient. Pro stanovení endogenní produkce bioplynu a methanu (produkce z inokula) byly použity 2 bioreaktory a pro přídavky substrátu byly použity vždy další 2 bioreaktory.



Obrázek 3 Anaerobní reaktor 1 dm³ a celé zařízení pro BMP testy

V pracovních dnech byla po dobu 40 dnů vždy 1x denně ráno kontrolována teplota jak vodní lázně (teplota vsázky), tak zapisována okolní teplota (teplota bioplynu), dále barometrický tlak v laboratoři a přírůstek objemu bioplynu. Při dostatečném množství bioplynu v byretě, zhruba nad 150 ml, bylo také možno měřit složení bioplynu. K měření byl použit analyzátor bioplynu Geotechnical Instruments (UK) Ltd. "Biogas5000" s duálními infračervenými sensory CH₄ (0-70% ± 0,5%) a CO₂ (0-60% ± 0,5%) a elektrochemickými sensory O₂ (0-25% ± 1,0%), H₂ (0-2000 ppm ± 2,0% FS) a H₂S (0-5000 ppm ± 2,0% FS). Obsah CH₄ byl korigován dle zbytkového zavzdušnění bioplynu. Lineárně interpolovány byly chybějící denní údaje o objemu bioplynu a methanu. Obsah H₂ byl měřen pouze pro doložení nízké míry zatížení inokula a obsah H₂S pro odhalení možné inhibice. Parametry pH, TS a VS_{TS} byly stanoveny v inokulu, v substrátu, i ve zpracované vsázce (digestátu po ukončení testu).

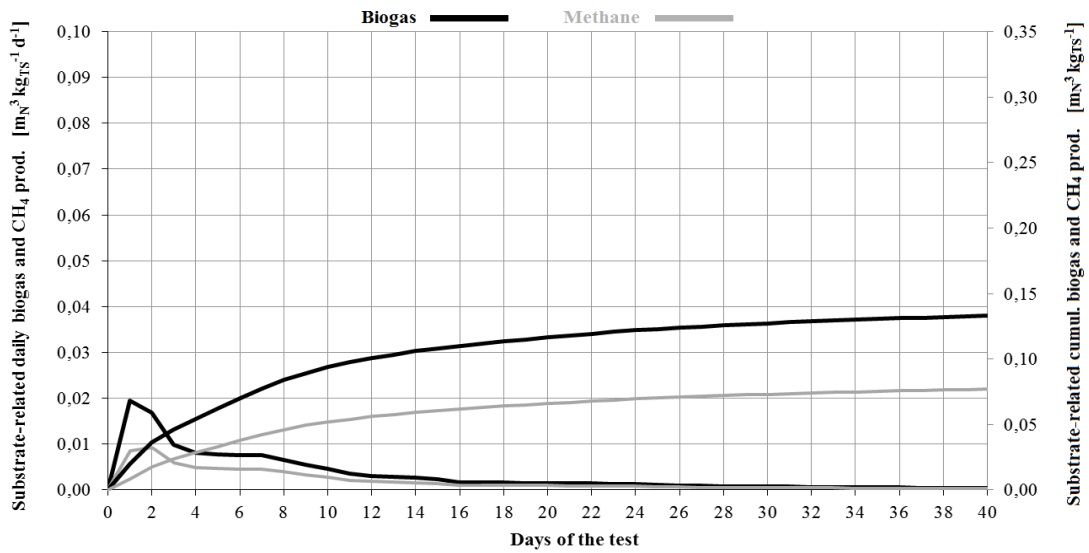
Inokulum a úprava trusu

Jako inokulum byl použit digestát (reagující suspenze) z 1. fermentoru zemědělské BPS Pustějov II odebraný ráno v den začátku testu, homogenizovaný šnekovým mlýnkem přes matici s otvory Ø 2 mm, bez filtrace a jiné úpravy. Slepičí trus byl pouze rozmíchán na homogenní kaši.

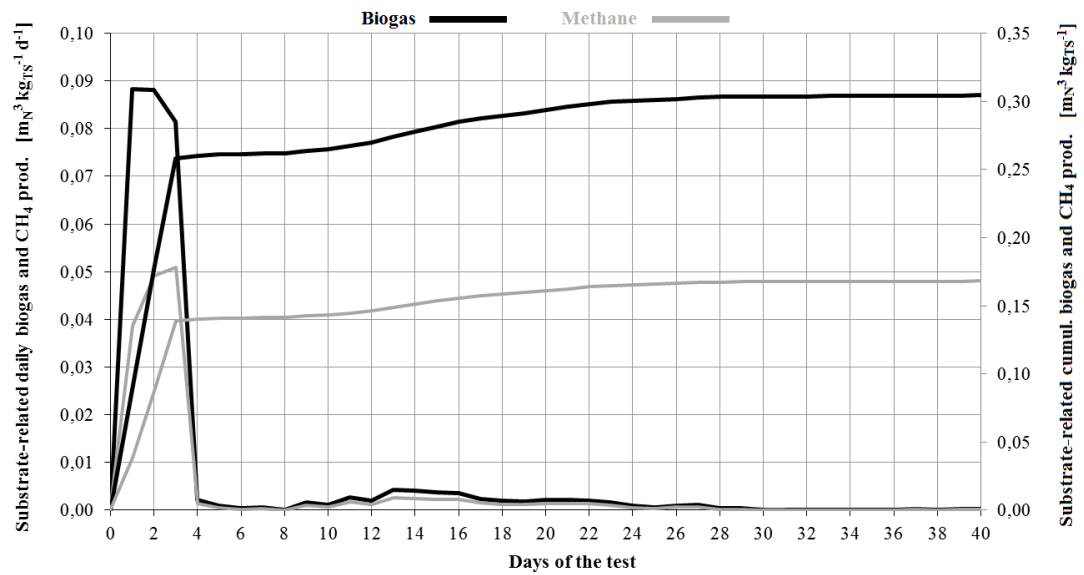
Tabulka 3 Parametry materiálů na vstupu do BMP testu

Název	Kyselost	Celková sušina	Ztráta žíháním sušiny		Objemová hmotnost		Uhlík	Vodík	Dusík	Síra	Kyslík	Poměr
	pH-H ₂ O	TS	VS	VS _{TS}	ρ _{TS}	ρ	C _{TS}	H _{TS}	N _{TS}	S _{TS}	O _{TS}	C:N
	-	%	%	% _{TS}	kg m _{TS} ⁻³	kg m ⁻³	% _{TS}					-
Inokulum	7,43	7,26	5,39	74,20	1560	1041	39,37	4,69	3,37	0,66	39,32	11,68
Biouhel 1 (500°C)	11,46	96,25	43,25	44,93	1793	1763	49,15	2,40	1,07	0,02	9,99	46,14
Biouhel 2 (400°C)	11,74	98,66	48,41	49,07	1660	1651	49,48	3,50	1,53	0,08	12,56	32,28
Biouhel 3 (300°C)	10,42	98,73	52,66	53,33	1580	1572	51,94	4,47	3,12	0,45	12,99	16,67
Trus 50 %, Biouhel 1 50%	10,36	59,98	36,29	60,50	1747	1448	46,43	2,85	1,86	0,18	13,88	24,91
Trus 50 %, Biouhel 2 50%	10,61	61,18	39,73	64,94	1641	1392	46,75	3,73	2,23	0,23	15,88	21,01
Trus 50 %, Biouhel 3 50%	9,55	61,22	42,56	69,52	1576	1353	48,74	4,51	3,50	0,53	16,22	13,92

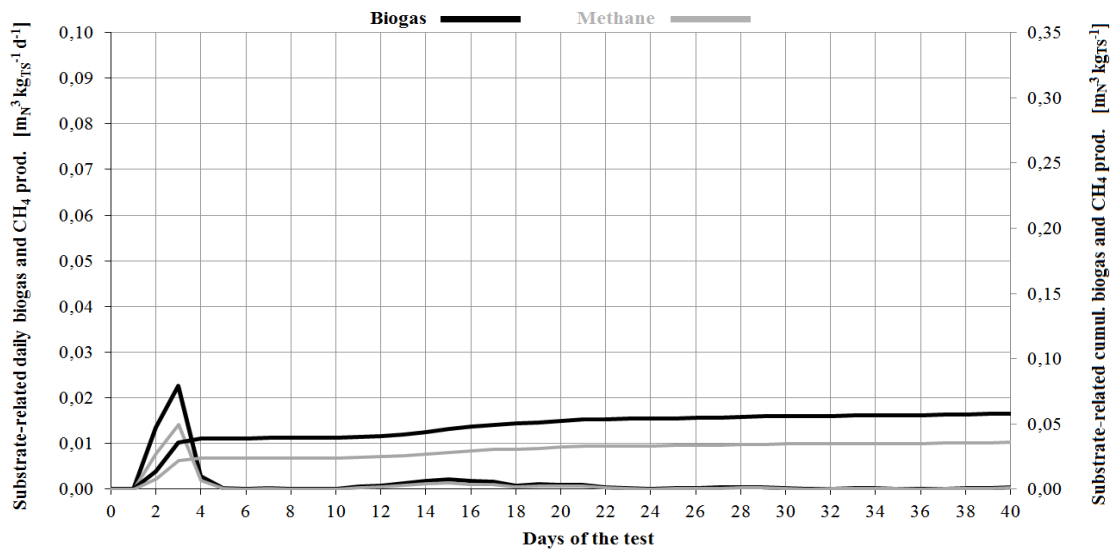
Poznámka: do testu byl samostatně použit i skladovaný slepičí trus. Parametry viz tabulky 1 a 2.



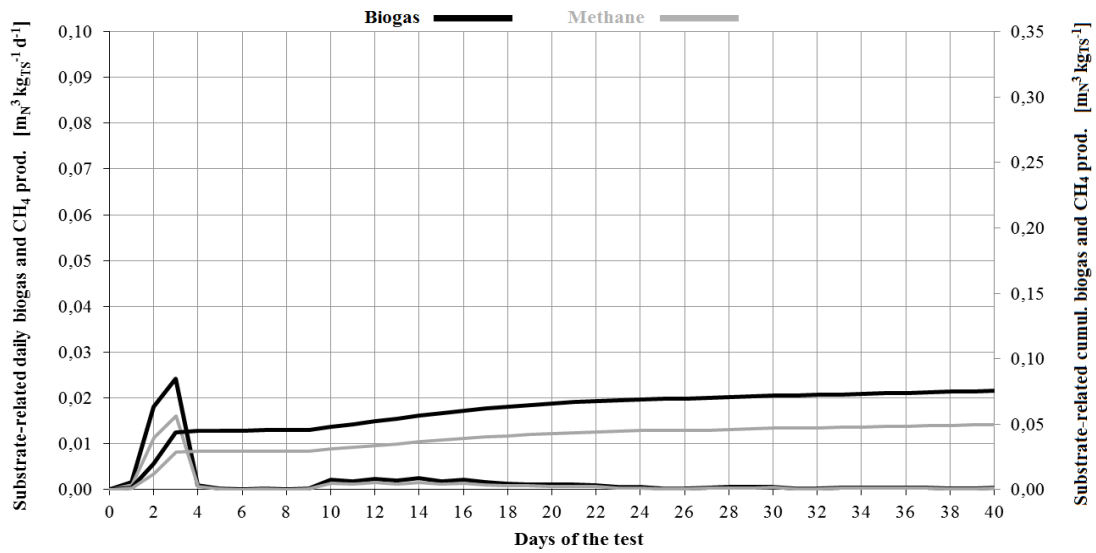
Obrázek 4 Denní a kumulativní produkce bioplynu a CH₄ z inokula



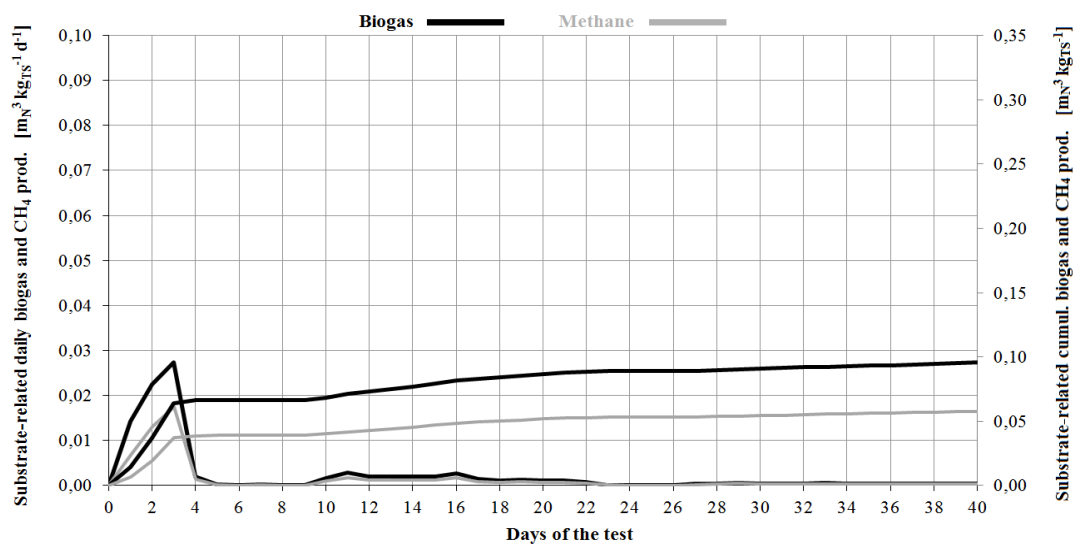
Obrázek 5 Denní a kumulativní produkce bioplynu a CH₄ pouze ze substrátu (slepičí trus)



Obrázek 6 Denní a kumulativní produkce bioplynu a CH₄ slepičí trus 50% a biouhel 1 (500°C) 50%



Obrázek 7 Denní a kumulativní produkce bioplynu a CH₄ slepičí trus 50% a biouhel 2 (400°C) 50%



Obrázek 8 Denní a kumulativní produkce bioplynu a CH₄ slepičí trus 50% a biouhel 3 (300°C) 50%

Diskuse výsledků

Porovnáme-li produkce bioplynu z jednotlivých šestnácti bioreaktorů v objemovém měřítku (m_N^3 plynu), zejména tedy produkce z reaktorů 3, 4 versus 11-16 (viz tabulka 5), zjistíme, že směs s trusem a biouhlem 1 (500°C) poskytla o 2 % méně bioplynu, ale o 3 % více methanu, než směs s trusem bez biouhlu. Skutečně výhodné se jeví jen směsi trusu s biouhlem 2 (400°C) a biouhlem 3 (300°C). Zde bylo získáno o 15 % respektive o 12 % více objemu CH_4 než ze směsi s trusem bez biouhlu.

Tabulka 5 Porovnání naměřených produkcí v objemovém měřítku

Reaktor	Materiál	Bioplyn		relativní výše	Methan		relativní výše
		m_N^3			m_N^3		
1	Inokulum	0,0047	0,0047	87	0,0028	0,0027	86
2		0,0047			0,0027		
3	Inokulum + Slepičí trus	0,0055	0,0054	100	0,0032	0,0032	100
4		0,0054			0,0032		
5	Inokulum + Biouhel 1 (500°C)	0,0046	0,0047	86	0,0028	0,0029	89
6		0,0048			0,0029		
7	Inokulum + Biouhel 2 (400 °C)	0,0049	0,0048	88	0,0032	0,0031	96
8		0,0047			0,0030		
9	Inokulum + Biouhel 3 (300°C)	0,0049	0,0049	90	0,0029	0,0029	91
10		0,0049			0,0030		
11	In + (Slepičí trus 50 %, Biouhel 1 (500°C) 50 %)	0,0053	0,0053	98	0,0033	0,0033	103
12		0,0054			0,0033		
13	In + (Slepičí trus 50 %, Biouhel 2 (400°C) 50 %)	0,0057	0,0057	104	0,0037	0,0037	115
14		0,0057			0,0037		
15	In + (Slepičí trus 50 %, Biouhel 3 (300°C) 50 %)	0,0059	0,0059	108	0,0036	0,0036	112
16		0,0059			0,0036		

Poznámka: In - inokulum

Skladovaný slepičí trus se vyznačoval měrnou produkcí bioplynu vztaženou na celkovou sušinu $0,3068 m_N^3 kg_{TS}^{-1}$ a měrnou produkcí CH_4 $0,1990 m_N^3 kg_{TS}^{-1}$ (viz tabulka 6). To znamená, že materiál pětiměsíčním skladováním ztratil cca 25 % bioplynového potenciálu. Biouhly připravené z tuhých fází zemědělského digestátu při teplotách 500°C, 400°C a 300°C se měrnou produkcí bioplynu příliš nelišily ($0,022$ - $0,029 m_N^3 kg_{TS}^{-1}$) a produkce methanu byla defakto zanedbatelná. Směsi slepičího trusu s 50 % biouhlu také měly nízké měrné produkce bioplynu ($0,056$ - $0,096 m_N^3 kg_{TS}^{-1}$).

Tabulka 6 Měrné produkce bioplynu a methanu

Substrát	Bioplyn	relativní výše	Methan	relativní výše
	$m_N^3 kg_{TS}^{-1}$	%	$m_N^3 kg_{TS}^{-1}$	%
Inokulum	0,1305	43	0,0757	38
Slepičí trus	0,3068	100	0,1990	100
Biouhel 1 (500°C)	0,0227	7	0,0174	9
Biouhel 2 (400°C)	0,0294	10	0,0358	18
Biouhel 3 (300°C)	0,0219	7	0,0193	10
Slepičí trus 50 %, Biouhel 1 (500°C) 50%	0,0556	18	0,0467	23
Slepičí trus 50 %, Biouhel 2 (400°C) 50%	0,0770	25	0,0786	40
Slepičí trus 50 %, Biouhel 3 (300°C) 50%	0,0959	31	0,0705	35

Porovnáme-li naměřené měrné produkce ze směsí s měrnými produkcemi vypočtenými váženým průměrem dle podílů, celkových sušin a produkcí dílčích složek, viz tabulka 7, zjistíme, že směs s biouhlem 1 (500°C) reálně poskytla o 29 % nižší produkci bioplynu, než odpovídá výpočtu. Směs

s biouhlem 2 (400°C) poskytla o 7 % nižší produkci bioplynu, než odpovídá výpočtu. Směs s biouhlem 3 (300°C) poskytla o 25 % vyšší produkci bioplynu, než odpovídá výpočtu. Zajímavější je porovnání měrných produkcí methanu. Směs s biouhlem 1 (500°C) reálně poskytla o 12 % nižší měrnou produkci CH₄. Směs s biouhlem 2 (400°C) poskytla o 17 % vyšší měrnou produkci CH₄. Směs s biouhlem 3 (300°C) poskytla dokonce o 30 % vyšší měrnou produkci CH₄. Výsledky naznačují synergický efekt spolupracování trusu s biouhlem připraveným při nižší teplotě.

Tabulka 6 Porovnání naměřených a vypočtených produkcí

Směs	Bioplyn		relativní výše	Methan		relativní výše
	m _N ³ kg _{TS} ⁻¹			m _N ³ kg _{TS} ⁻¹		
	naměřeno	výpočet	naměřeno	výpočet		
Slepičí trus 50 %, Biouhel 1 (500°C) 50%	0,0556	0,0789	71	0,0467	0,0533	88
Slepičí trus 50 %, Biouhel 2 (400°C) 50%	0,0770	0,0832	93	0,0786	0,0674	117
Slepičí trus 50 %, Biouhel 3 (300°C) 50%	0,0959	0,0770	125	0,0705	0,0541	130

Čím nižší byla teplota pyrolýzy, tím více organických látek stanovitelných jako ztráta žiháním sušiny v biouhlu zbylo. U těchto látek by bylo možno předpokládat převážně aromatickou strukturu a potenciálně inhibiční efekt na proces anaerobní digesce. Ovšem tyto látky jistě tvořily zanedbatelnou část ztráty žiháním sušiny a většina naměřené ztráty byla dána oxidací tuhého uhlíku. Očekávání, že největší přínos bude mít biouhel z nejvyšší teploty pyrolýzy, se nenaplnilo.

Aplikace biouhlu do anaerobního fermentoru může být prováděna dvěma hlavními způsoby. Biouhel může být přidáván do denní dávky vstupní směsi, a to v koncentracích mnohem nižších, než byly zde testovány. V tom případě je potřeba posuzovat náklady na biouhel, jako by to byl jeden ze substrátů. Další variantou je, že biouhel může být ve velkém množství jednorázově vložen do fermentoru. V tomto případě by bylo potřeba materiál posuzovat jako katalyzátor či součást technologie fermentoru, vyžadující investiční náklady. Před použitím metody v praxi bude zapotřebí podrobnějšího ověření. Existuje riziko, že se z biouhlu ve fermentoru stane po delší době jen balastní hmota tvořící usazeniny.

Závěr

Tuhá fáze anaerobního digestátu ze zemědělské bioplynové stanice je vhodným materiálem pro pyrolyzní výrobu biouhlu. Biouhel z digestátu připravený při teplotách mezi 300-400 °C má kladný efekt na anaerobní digestaci slepičího trusu. Je pravděpodobné, že podobný efekt by bylo možno naměřit i při digestaci dalších dusíkatých substrátů.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektu Institut environmentálních technologií - excelentní výzkum reg. č.: CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000853 financovaného z EFRR. „Experimentální výsledky byly získány s využitím velké výzkumné infrastruktury ENREGAT podporované MŠMT, č. projektu LM2018098.“ Práce vznikla i za podpory projektu OP VVV „SPOLUPRÁCE“, registrační číslo CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_049/0008419.

Použitá literatura

- [1] Váňa, J.: Bioplynové stanice na využití bioodpadů. *Biom.cz* [online]. 2010-05-10 [cit. 2020-01-03]. Dostupné z WWW: <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/bioplynovе-stanice-na-vyuziti-bioodpadu>>. ISSN: 1801-2655.
- [2] Sunyoto N. M.S., Mingming Zhu M., Zhang Z., Zhang D. Effect of biochar addition on hydrogen and methane production in two-phase anaerobic digestion of aqueous carbohydrates food waste. *Bioresource Technology*, Volume 219 (2016), Pages 29-36.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.089>

- [3] Mumme J., Srocke F., Heeg K., Werner M. Use of biochars in anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, Volume 164 (2014), Pages 189-197.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.008>
- [4] Torri C. and Fabbri D. Biochar enables anaerobic digestion of aqueous phase from intermediate pyrolysis of biomass. *Bioresource Technology*, Volume 172 (2014), Pages 335-341,
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.021>
- [5] ČSN EN 15933 Kaly, upravený bioodpad a půdy – Stanovení pH.
- [6] ČSN EN 15934 Kaly, upravený bioodpad, půdy a odpady – Výpočet podílu sušiny po stanovení zbytku po sušení nebo obsahu vody.
- [7] ČSN EN 15935 Kaly, upravený bioodpad, půdy a odpady – Stanovení ztráty žíháním.
- [8] ISO 12154:2014 Determination of density by volumetric displacement – Skeleton density by gas pycnometry.
- [9] ČSN EN ISO 18753 Jemná keramika (speciální keramika, speciální technická keramika) – Pycnometrické stanovení hustoty keramických prášků.
- [10] ASTM D5373-16 Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke.
- [11] ČSN EN ISO 11734 Jakost vod - Hodnocení úplné anaerobní biologické rozložitelnosti organických látek kalem z anaerobní stabilizace - Metoda stanovení produkce bioplynu.
- [12] VDI 4630: Vergärung organischer Stoffe – Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gäversuche.