

Hodnocení stability procesu anaerobní digesce pomocí parametru rozpuštěný vodík

Daniela Platošová, Jiří Rusín

VŠB-TUO - Institut environmentálních technologií,
e-mail: daniela.platosova@vsb.cz, jiri.rusin@vsb.cz

Souhrn

Příspěvek uvádí výsledky laboratorního experimentu mezofilní jednostupňové anaerobní digesce provedeného s cílem ověřit možnost brzkého odhalení nestability procesu a přetížení reaktoru pomocí vyhodnocování průběhu koncentrace rozpuštěného vodíku jakožto ústředního meziprojektu. Proces digesce byl veden v bubnovém rotačním bioreaktoru Terrafors IS po dobu 230 dnů. Substrátem dávkovaným v pracovních dnech byly zbytky jídel z univerzitní jídelny. Koncentrace rozpuštěného vodíku měřená amperometrickým senzorem se pohybovala v rozmezí 0,039-0,425 mg dm⁻³. Hodnocena byla korelace koncentrace vodíku s dalšími parametry jako např. koncentrací organických kyselin. Výsledky potvrdily velmi nízkou hranici koncentrace vodíku, při které již dochází k přetížení mikrobiální kultury, zejména methanogenů. Amperometrický senzor se ukázal být spíše nevhodným pro provozní aplikaci z důvodu nedostatečné citlivosti a krátké životnosti. Testován byl nově navržený poměr parametrů rozpuštěný vodík / neutralizační kapacita, ale neosvědčil se lépe než zavedený indikátor stability FOS/TAC.

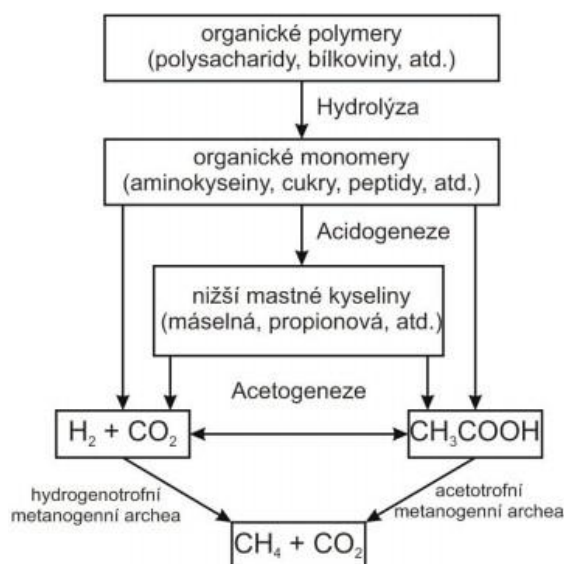
Klíčová slova: anaerobní digesce, fermentace, bioreaktor, rozpuštěný vodík, amperometrický senzor

Úvod

Řízená anaerobní digesce s produkcí bioplynu je zavedeným a i do budoucna perspektivním způsobem ekologického využívání biomasy. Technologie bioplynových stanic je založena na biologickém rozkladu organických látek v prostředí bez přístupu vzduchu. Jedná se o bioenergetickou transformaci látek, při které nedochází k významnému snížení hnojivé hodnoty. Produkty jsou biologicky stabilizovaný materiál - digestát využitelný zejména jako hnojivo, a bioplyn s obsahem methanu 55 - 70 % a výhřevností cca 18 - 26 MJ m⁻³.

Anaerobní digesce je složitý biochemický proces, který se skládá z mnoha dílčích, na sebe navazujících i paralelních procesů (viz obrázek 1). Pro zjednodušení vysvětlení většina autorů rozděluje proces do čtyř základních fází [1]: **hydrolýza** je první stádium rozkladu, štěpeny jsou makromolekulární organické látky, a to na nízkomolekulární látky rozpustné ve vodě. Rozklad probíhá pomocí extracelulárních hydrolytických enzymů, které produkují výhradně fermentační bakterie. Ve druhé fázi **acidogenezi** se produkty hydrolýzy zejména působením bakterií rozkládají na jednodušší organické látky, kterými jsou alkoholy, kyseliny, CO₂ a vodík. Třetí fází je **acetogeneze - tvorba kyseliny octové**. Syntrofní acetogenní mikroorganismy rozkládají organické kyseliny vyšší než je kyselina octová, alkoholy a také aromatické sloučeniny. Produkovan je i CO₂ a H₂. Nadbytek vodíku v celém systému inhibuje činnost zejména methanogenů. Souhra mnoha skupin mikroorganismů je nezbytná pro dlouhodobé udržení podmínek efektivní přeměny organické hmoty. Poslední fází je **methanogeneze**. Běžně převládající acetotrofní methanogenní mikroorganismy rozkládají aniont kyseliny octové za vzniku methanu a CO₂. Hydrogenotrofní methanogeny spotřebovávají H₂ a CO₂ za produkce methanu. V bioplynu z vyváženě probíhající digesce převládá CH₄ a CO₂ v poměru odpovídajícím zejména složení vstupující organické hmoty – substrátu [2].

Podmínky ve fermentoru bioplynové stanice, pokud jde o jednostupňový proces, jsou operátorem udržovány tak, aby uvedené fáze digesce byly dlouhodobě v rovnováze. Pokud dojde k narušení rovnováhy, může kolabovat celý proces.



Obr. 1 Schéma procesu anaerobní digesce

Uvažujeme-li vyzrálou technologii zajišťující minimální teplotní výkyvy a minimální vnášení vzduchu do fermentoru, pro průběžné hodnocení stability procesu jsou sledovány zejména tyto proměnné: **produkce bioplynu** - je dosud občas jediným sledovaným parametrem. Nepopisuje stav procesu, ale pouze jeho výsledek, který je závislý na množství přivedených organických látek a celé řadě dalších faktorů. **Koncentrace CH₄** v bioplynu také není hlavním indikátorem stability procesu, je spíše bilančním prvkem. Množství produkovaného methanu musí být v relaci s přiváděným organickým zatížením respektive zatíženími jednotlivými hlavními skupinami substrátů, jako jsou tuky versus sacharidy versus bílkoviny. Citlivějším indikátorem stability procesu je **poměr koncentrací CH₄/CO₂**. Poměr CH₄/CO₂ je dán látkovým složením vstupní směsi a při stabilním provozu fermentoru se příliš nemění. **Koncentrace vodíku** v bioplynu patří mezi citlivější indikátory stability procesu. Obecně lze konstatovat, že objevení se vodíku v bioplynu prakticky vždy signalizuje nestabilitu procesu. **pH** není dostatečně citlivý indikátor procesní stability. Pokud pH klesá, ukazuje to na chyby v dávkování provedené v minulých dnech až týdnech. pH je nezbytné sledovat hlavně při digesti substrátů nezajišťujících dostatečnou neutralizační kapacitu suspenze ve fermentoru nebo substrátů příliš dusíkatých. **Neutralizační kapacita reaktoru** je tvořena zejména rovnovážným systémem HCO₃⁻ / CO₂ spolu s rovnovážným systémem NH₄⁺ / NH₃. Adekvátně vysoká neutralizační kapacita je nejdůležitějším faktorem respektive předpokladem pro udržení stability procesu. Obsah **nižších mastných kyselin** patří mezi jeden z nejcitlivějších indikátorů stability. Většinou je sledována suma kyselin C₂-C₅, ale vhodnější je sledovat jednotlivé kyseliny. I relativně vysoká koncentrace kyseliny octové může být odstraněna rychle, ale vyšší kyseliny zpravidla ochromí systém na dlouhou dobu [3]. Parametr **FOS/ TAC** (anglicky **VFA/ TIC**) je poměr sumy nižších mastných kyselin vyjádřené ekvivalentem kyseliny octové a neutralizační kapacity tvořené zejména hydrogenuhličitanovým systémem. Titračně stanovitelný parametr odhaluje možný nedostatek pufru a přebytek kyselin. Ujal se jako nejcennější indikátor stability procesu nejen při náběhu technologie, ale průběžně [9].

Sledovat lze mnoho dalších parametrů, ale většinou se naráží na obtíže při úpravě kalového vzorku nebo jsou výsledky k vyhodnocení dodávány se značným časovým odstupem. Je nutné nadále hledat snadno měřitelný vypovídající parametr, dle kterého by bylo možno bezodkladně reagovat na vzniklou situaci ve fermentoru. Biochemie procesu naznačuje možnost rychlého zachycení změn pomocí sledování parametru **koncentrace rozpuštěného vodíku**. Literatura uvádí několik příkladů, přičemž vždy byl použit jiný typ senzoru. Podle výzkumů z oblasti čištění odpadních vod, ale i z výzkumných fermentorů bioplynových stanic lze anaerobní proces řídit na základě měření koncentrace nejdůležitějšího chemického meziproductu - rozpuštěného dvouatomového vodíku H_{2(l)}. Vodík nejrychleji odhaluje nastávající přetěžování nejpomaleji rostoucí - methanogenní mikrobiální biomasy [11]. Srinivasan doporučuje in situ online měřit koncentraci rozpuštěného H₂ Clarkovou kyslíkovou sondou s obrácenou polarizací a výkonnějším zesilovačem elektrického signálu. Jde o polarizovanou platinovou elektrodu a citlivost by měla být lineární mezi 1-50 μM H_{2(l)}. Není známa

dlouhodobá stabilita sondy a interference H_2S 11. Případně lze rozpuštěný vodík strhávat do nosného plynu a směs kontinuálně analyzovat chromatograficky, ale to není vhodná provozní metoda. [13] Archer a kol. ověřili použitelnost monitoru vydechovaného vodíku - Exhaled Hydrogen Monitor EHM (Gas Measurement Instruments Ltd., Renfrew, Scotland) v bioplynové stanici za pomoci fermentoru o objemu 6 m^3 . Monitor umí měřit vodík přesně až k limitu $0,1\text{ Pa}$ i v průmyslových podmínkách. 13.

Cílem naší práce bylo ověřit možnost brzkého odhalení nestability procesu a přetížení reaktoru pomocí vyhodnocování průběhu koncentrace rozpuštěného vodíku jakožto ústředního meziprojektu.

Testování

Testování probíhalo v laboratoři anaerobní digesce Institutu environmentálních technologií VŠB - TU Ostrava. Experiment jednostupňové mono-digesce trvající 230 dnů byl veden v bubnovém bioreaktoru INFORS HT Terrafors IS, viz obrázek 2. Reaktor o celkovém objemu $0,019\text{ m}^3$ byl naplněn 15 kg vsázky (přibližně $0,015\text{ m}^3$). Rychlost otáčení reaktoru okolo horizontální osy byla nastavena na $0,5\text{ min}^{-1}$. Takto byla tekutá vsázka kontinuálně míchána. Proces probíhal za mezofilní teploty $37^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Inokulem byl digestát z laboratorního psychrofilního reaktoru zpracovávajícího zbytky jídel.



Obr. 2 Bubnový bioreaktor Terrafors IS



Obr. 3 Analýza bioplynu

Substrátem dávkovaným v pracovních dnech byly zbytky servírovaných jídel z menzy VŠB - TU Ostrava (viz obrázek 4). Menza denně produkuje 25-30 kg zbytků jídel. Nejednalo se o kuchyňský bioodpad, neboť v menze jsou využívány předně předchystané komponenty. Šlo pouze o zbytky porcí. Substrát byl zbaven případných kostí a homogenizován šnekovým mlýnkem RM Gastro TS-32T400V přes matrici s otvory $\varnothing 3\text{ mm}$. Zásoba substrátu byla skladována v lednici při teplotě $4-6^\circ\text{C}$.



Obr. 4 Zbytky jídel před homogenizací

Kontinuálně byla měřena produkce bioplynu bubnovým plynoměrem TG05 (RITTER, Německo) a v pracovních dnech bylo měřeno složení bioplynu analyzátozem Biogas5000 (GEOTECH, Velká Británie) s infračerveným senzorem CH₄ a CO₂, viz obr. 3. Následně byl přes ventil pro vypouštění digestátu do vsázky vložen amperometrický mikrosenzor rozpuštěného vodíku (MS 08, AMT Analysenmesstechnik GmbH, Německo) s detekčním limitem 0,2 µg dm⁻³ a rozsahem do 3,0 mg dm⁻³, viz obr. 5. Poté byl odebrán vzorek digestátu na analýzy a do reaktoru byla vložena dávka zbytků jídel.

Tabulka 1 Parametry inokula a průměrné parametry zbytků jídel

Parametr	Symbol, jednotka	Inokulum	Zbytky jídel
Vodíkový exponent	pH-H ₂ O, -	7,43	4,16
Celková sušina (105°C)	TS, % hm.	3,70	16,44
Organická sušina (ZŽ, 550°C)	VS, % _{TS}	64,80	92,90
Uhlík	C, % _{TS}	39,46	46,90
Dusík	N, % _{TS}	4,40	2,69
Amoniakální dusík	N _{NH4+} , % _{TS}	4,03	0,31
Síra	S, % _{TS}	0,63	0,21
Vodík	H, % _{TS}	4,67	6,66
Kyslík	O, % _{TS}	39,29	37,93
Tuky	CL, % _{TS}	-	9,08
Hrubá vláknina	CF, % _{TS}	-	2,00
Proteiny	CP, % _{TS}	-	2,36
Škrob	ST, % _{TS}	-	52,10
Dusíkaté látky	NC, % _{TS}	-	14,63
Bezdušičaté látky výtahkové	NFE, % _{TS}	-	69,20
Poměr prvků	C/N, -	9,0	17,8
Fosfor	P, % _{TS}	0,95	0,44
Draslík	K, % _{TS}	4,17	0,85
Hořčík	Mg, % _{TS}	0,40	0,01
Vápník	Ca, % _{TS}	2,23	0,15
Sodík	Na, % _{TS}	0,94	1,29
Chlór	Cl, % _{TS}	1,30	1,82
Železo	Fe, % _{TS}	0,24	0,006



Obr. 5 Amperometrický mikrosenzor AMT MS 08

U zbytků jídel i digestátu byly pravidelně prováděny tyto analýzy: stanovení pH přístrojem WTE 340i se sondou Sen Tix 41 [4], stanovení celkové sušiny (Total solids, TS, sušením při 105 °C v atmosféře O₂ do konstantní hmotnosti, 2,0% RSD) analyzátozem vlhkosti KERN DLB 160 3A s halogenovou

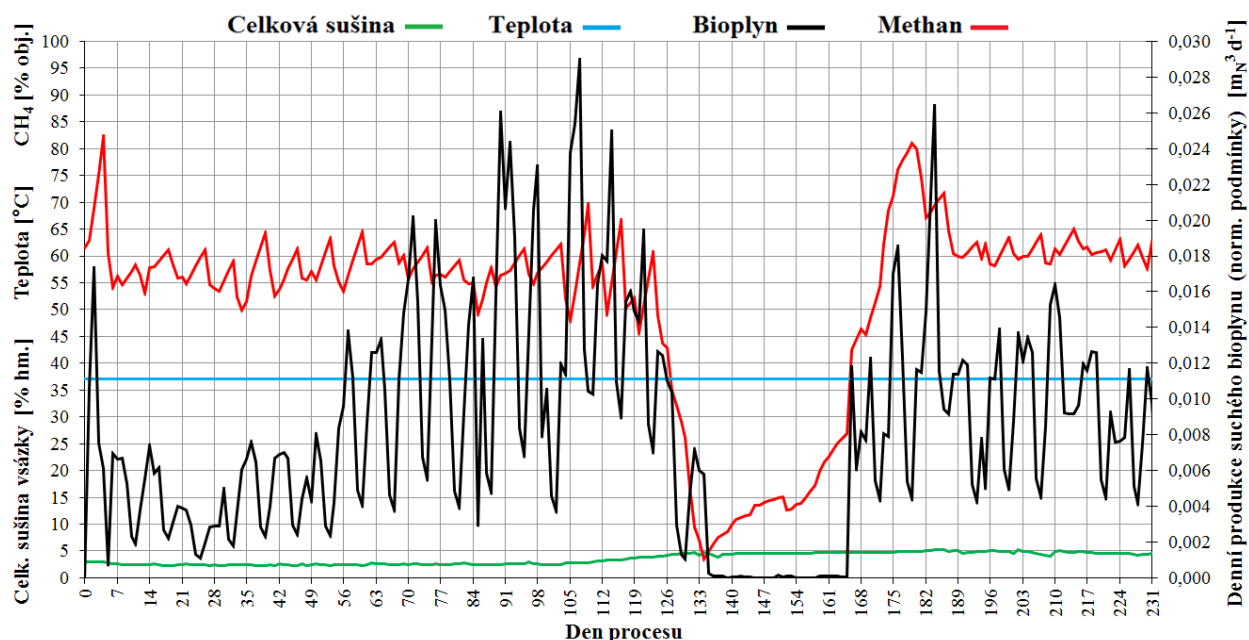
lampou [5], stanovení obsahu organických látek, a to ztráta žiháním sušiny (Volatile Solids, VS, žiháním při 550°C v atmosféře O₂ do konstantní hmotnosti, 5,0 % RSD) termogravimetrickým analyzátozem LECO TGA 701[6], prvkové složení sušiny (C, H, N, S) bylo stanoveno analyzátozem LECO Truspec CHN 628 + S 628 [7], spalné teplo sušiny digestátu bylo stanoveno poloautomatickým izoperibolickým kalorimetrem LECO AC 600 dle normy ČSN EN 15170 [8]. V digestátu byl stanovován poměr FOS/ TAC (VFA/ TIC) automatickým titrátorem TIM BIOGAS V02.2 (HACH Lange).

Výsledky a diskuze

Během 230 dnů mono-digestce činila průměrná dávky zbytků jídel 0,086 kg při sušině 16,44 % a ztrátě žiháním 92,90 %_{TS}. Proces probíhal při průměrném zatížení 1,396 kg_{VS} m⁻³ d⁻¹ a průměrné hydraulické době zdržení 267 dnů, viz tabulka 2. Produkováno bylo průměrně 0,008 m_N³ d⁻¹ bioplynu. Produkce CH₄ vztažená na hmotnost přivedené organické sušiny činila 0,617 m_N³ kg_{VS}⁻¹. Procesem byl obsah organické sušiny suspenze snížen na 2,32 %, tedy o 85 %, což je vzhledem k započtení období přetížení vysoká hodnota.

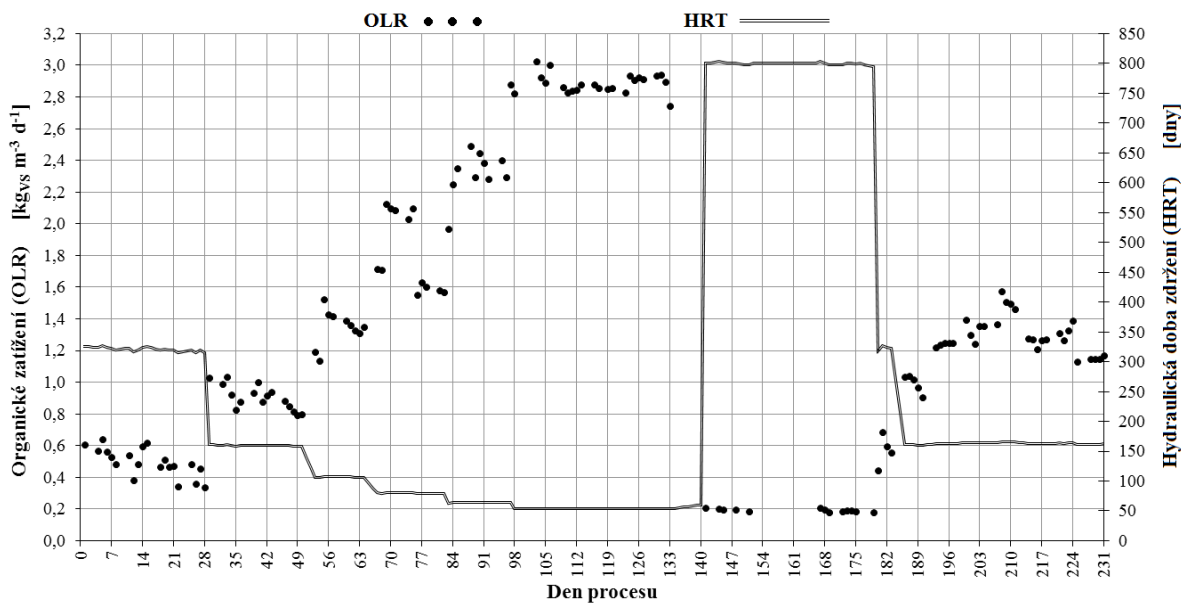
Tabulka 2 Průměrné parametry mezofilní anaerobní digestce zbytků jídel

Období	OLR	HRT	B _m	B _{TS}	B _{VS}	B _r	CH ₄
dny	kg _{VS} m ⁻³ d ⁻¹	den	m _N ³ kg ⁻¹	m _N ³ kg _{TS} ⁻¹	m _N ³ kg _{VS} ⁻¹	m _N ³ m ⁻³ d ⁻¹	% obj.
230	1,396	267	0,095	0,575	0,617	0,54	51,7



Obr. 6 Mezofilní digestce zbytků jídel

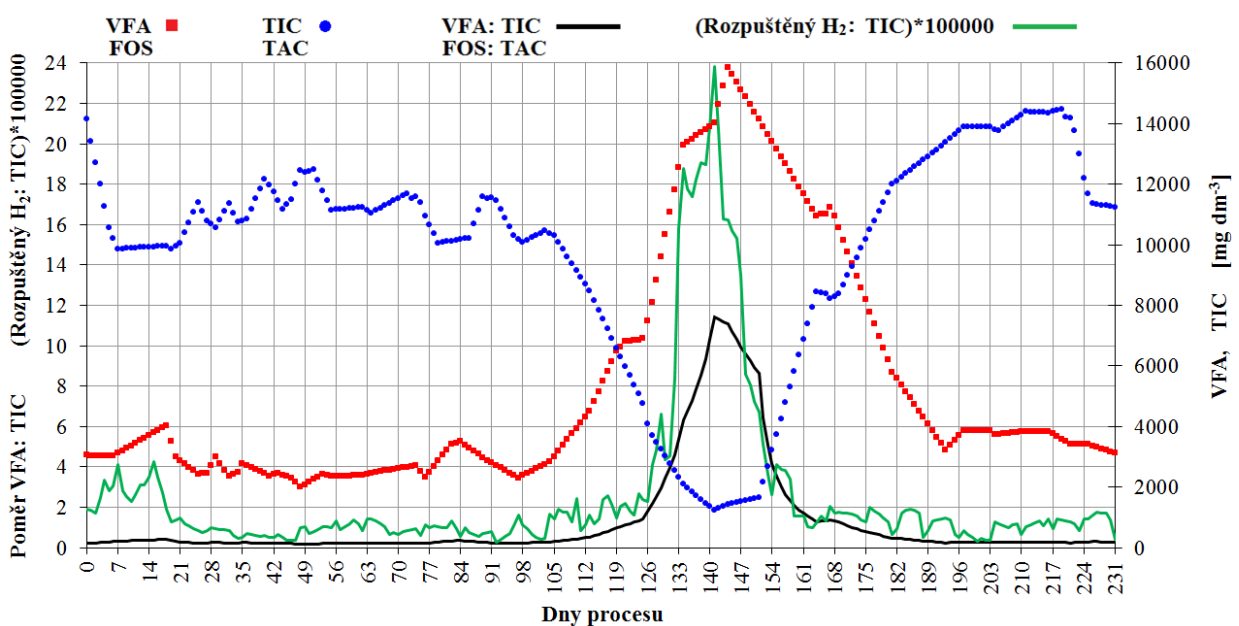
Z grafu na obrázku 6 je zřejmé, že po nejprve vysoké produkci methanu způsobené zvýšením teploty psychrofilního inokula se proces ustálil při nízké produkci plynu a to kvůli nízkému zatížení. Zatížení bylo opatrně zvyšováno a od cca 50. dne začala produkce CH₄ výrazněji vzrůstat. Nejeefektivněji proces probíhal při zatížení 2,9 kg_{VS} m⁻³ d⁻¹ a době zdržení 50 dnů, viz obrázek 7.



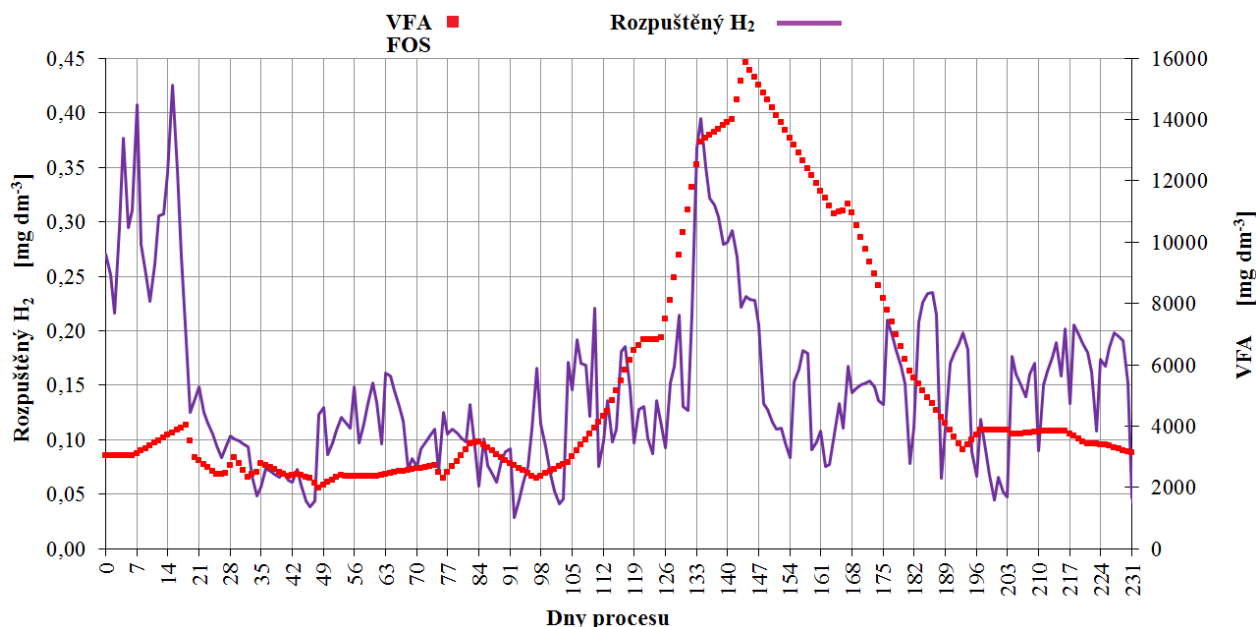
Obr. 7 Zatížení versus doba zdržení

Průběh neutralizační kapacity a kyselin na obrázku 8 dokládá stabilitu procesu do přibližně 105. dne, kdy poměr VFA: TIC přesáhl hodnotu 0,3 a rychle vzrůstal až k 11,4 (142. den). Díky vynechání dávek substrátu a sníženému dávkování se podařilo přetížení překonat během cca 50 dnů. Poté bylo opět možno efektivně produkovat bioplyn. Průběh koncentrace rozpuštěného vodíku je uveden na obrázku 9, přičemž je zřejmá i postupná akumulace kyselin. Během ustáleného nepřetěžovaného procesu činil obsah rozpuštěného H_2 cca $0,05-0,10 \text{ mg dm}^{-3}$ a při přetížení se koncentroval na $0,40 \text{ mg dm}^{-3}$. Pokud zvýšený vodík přetrvával více dnů, obsah kyselin rychle vzrůstal.

Navržen byl alternativní parametr procesní stability jako poměr koncentrace rozpuštěného vodíku vůči neutralizační kapacitě, viz obrázek 8. Ale tento parametr se nejeví být výrazně citlivější než užívaný poměr VFA: TIC. V případě zde sledovaného procesu dosažení hodnoty 2,0 nového parametru avizovalo počátek nestability, ale stalo se tak přibližně ve stejný den, kdy vzrostl poměr VFA: TIC nad 0,3. Tvorba kyselin je rychlý proces. Vzhledem k tomu, že detekční limit $H_{2(l)}$ amperometrického senzoru činí $0,2 \mu\text{g dm}^{-3}$, což odpovídá parciálnímu tlaku $H_{2(g)}$ 10 Pa, a literatura uvádí počínající přetěžování běžně již od 2 Pa [10], je nutné hledat citlivější detektor. Rovněž robustnost a životnost senzoru v kalovém prostředí je nezbytné zvýšit. Tepelně-vodivostní detektor by měl nároky splnit. Dále by měl být průběh koncentrace rozpuštěného vodíku porovnáván s koncentracemi kyselin stanovenými například izotachoforeticky.



Obr. 8 Stabilita procesu



Obr. 9 Rozpuštěný vodík versus organické kyseliny

Závěr

Laboratorní experiment potvrdil možnost využití amperometrického mikrosenzoru rozpuštěného vodíku pro odhalování nestability procesu anaerobní digesce. Pro daný účel by však optimálně měl být použit analyzátor s nižším detekčním limitem. Prozatím se nepodařilo prokázat, že by nově navržený parametr procesní stability v podobě poměru koncentrace rozpuštěného vodíku a neutralizační kapacity významně pomáhal odhalovat přetížení.

Poděkování

Tato práce vznikla v rámci 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“, reg. č. CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_049/0008419.

Literatura

1. Mužík, O., Kára, J. [online]. [citace 17.1.2020], Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/moznost-vyroby-a-vyuziti-bioplynu-v-cr>.
2. DOHÁNYOS, M., ZÁBRANSKÁ, J., JENÍČEK, P. *Anaerobní technologie v ochraně životního prostředí*. Praha: Ministerstvo životního prostředí ČR, 1996, 172 s. ISBN80-85368-90-0.
3. Dohányos, M. [online]. [cit. 2019-11-10]. Dostupné z: <https://www.czba.cz/problematika-rizeni-a-kontroly-bioplynovych-stanic.html>.
4. ČSN EN 15933 Kaly, upravený bioodpad a půdy – Stanovení pH.
5. ČSN EN 15934 Kaly, upravený bioodpad, půdy a odpady – Výpočet podílu sušiny po stanovení zbytku po sušení nebo obsahu vody.
6. ČSN EN 15935 Kaly, upravený bioodpad, půdy a odpady – Stanovení ztráty žíháním.
7. 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.
8. ČSN EN 15170 Charakterizace kalů – Stanovení spalného tepla a výhřevnosti.
9. Tvrzník, P., Zeman, L., Haitl, M.. [online]. [cit. 2020-01-06]. Dostupné z: <https://vuzv.cz/wp-content/uploads/2018/03/Studie-Zeman-bioplynky-na-web-2013.pdf>
10. Cord-Ruwisch R, Mercz TI, Hoh CY, Strong GE. Dissolved hydrogen concentration as an on-line control parameter for the automated operation and optimization of anaerobic digesters. *Biotechnol Bioeng*. 56(6) 1997 626-34.

11. Dohányos M. Anaerobní reaktor není černou skřínkou - teoretické základy anaerobní fermentace.[online]. [citace 29.11.2019]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/anaerobni-reaktor-neni-cernou-skrinkou-teoreticke-zaklady-anaerobni-fermentace>.
12. Srinivasan V.S., Tarcy G.P. Adaptation of Clark oxygen electrode for monitoring hydrogen gas. Anal. Chem. 53 (6) 1981 928–929.
13. Schelter M. et al. Measurement of dissolved gases in anaerobic biogenic media. Proceedings SENSOR 2011, 654 – 658.
14. Archer D.B, Hilton M.G., Adams P., Wiecko H. Hydrogen as a process control index in a pilot scale anaerobic digester. Biotechnol. Lett. 8 (3) 1986 197-202.