

# Alternativní maloobjemové substráty pro bioplynové stanice

Rusín Jiří, Chamrádová Kateřina

VŠB-TUO - Institut environmentálních technologií, email: [jiri.rusin@vsb.cz](mailto:jiri.rusin@vsb.cz),  
[katerina.chamradova@vsb.cz](mailto:katerina.chamradova@vsb.cz)

## Souhrn

Příspěvek uvádí výsledky testů diskontinuální produkce bioplynu a methanu maloobjemových substrátů vhodných pro zvýšení efektivity bioplynových stanic. Testovány byly substráty Biomasa PNC, Mycelium PNC, kvasinky *Sacharomyces*, dva vzorky kukuřičného sirupu, kukuřičný olej a enzymatický přípravek Ligno, dodané slovenskou firmou CONFORMITY s.r.o. Sliač. Ověřeny byly také produkce bioplynu a methanu z dřevního kalu z výroby buničiny v podniku Biocel Paskov, a.s. Produkce methanu dosahovaly 0,198 až 0,700 m<sup>3</sup> z kilogramu celkové sušiny, což odpovídalo výtěžku 45 až 99 %.

## Úvod

Bioplynové stanice jsou obnovitelným zdrojem energie, který má pevné místo v energetickém mixu. Nedostatek surovin začíná omezovat nejen další rozšiřování, ale i provoz stávajících zařízení. Proto jsou hledány alternativní zdroje biomasy. Vyhláška č. 477/2012 Sb., tabulka 2 [1] určuje, které druhy biomasy mohou být zpracovány anaerobní digescí na bioplyn a digestát. Kategorie AF1 je cíleně pěstovaná biomasa. Kategorie AF2 jsou ostatní druhy biomasy.

## Substráty

První vzorek kukuřičného sirupu pochází z firmy MEROCO, a.s. Leopoldov, Slovenská republika, zabývající se výrobou bionafty. Původním zdrojem je firma Enviral, a.s. Leopoldov, kde je sirup oddělen po fermentační výrobě bioethanolu. Druhý vzorek kukuřičného sirupu pochází z firmy Amylum Slovakia, s.r.o. Boleráz. Jde o vedlejší produkt z výroby kukuřičného škrobu. Vzorek kukuřičného oleje pochází z firmy MEROCO, a.s. Leopoldov. Suspenze Biomasa PNC je vedlejší produkt z farmaceutické výroby společnosti BIOTIKA a.s. Vzniká jako fermentační zbytek při výrobě substancí, prochází tepelnou inaktivací a následnou filtrací. Následně probíhá další zpracování společností CONFORMITY s.r.o., Sliač, Slovenská republika. Mycelium PNC je tatáž hmota, ovšem po vysušení, v tuhé formě. Kvasinky *Sacharomyces* je při 70°C po dobu 1 hodiny pasterovaná suspenze cukrových kvasinek *Saccharomyces cerevisiae*. Jde o tentýž druh, jako jsou pивní, pekařské nebo vinné kvasinky. Nejedná se o geneticky upravený druh. Fermentační půda je tekutá suspenze původem z výroby aminokyselin ve firmě Evonik Fermas, s.r.o. Slovenská Ľupča. Tato fermentační půda byla firmou CONFORMITY s.r.o. upravena (koncentrována). Enzym Ligno je enzymatický přípravek vyvinutý firmou CONFORMITY s.r.o. pro podpoření rozkladu ligninu vláknité fytomasy v bioplynových stanicích. Dřevní kal pochází z výroby buničiny ve firmě BIOCEL Paskov, a.s. Jde zejména o nejkratší dřevní vlákna a přimísen je neurčitelný malý podíl primárního a přebytečného aktivovaného kalu z podnikové čistírny odpadních vod.

Kromě kukuřičného oleje a dřevního kalu všechny ostatní substráty pochází z fermentačních výrob a bylo by možno je zařadit do kategorie biomasy AF2 dle vyhlášky č. 477/2012 Sb., tabulky 2, písmene I (kvasničné extrakty; zbytky z kvašení melasy apod.) [1]. V tabulce 1 jsou uvedeny konzistence a typická denní produkce substrátu.

**Tabulka 1 Konzistence a typická denní produkce substrátu**

Substrát	Konzistence	Typická denní produkce
		m <sup>3</sup> /den
Kukuřičný sirup 1 (z výroby bioethanolu, MEROCO, a.s. Leopoldov)	sirup nízké viskozity	25
Kukuřičný sirup 2 (z výroby škrobu, Amylum Slovakia, s.r.o. Boleráz)	sirup vysoké viskozity	25
Kukuřičný olej (MEROCO, a.s. Leopoldov)	olej nízké viskozity	aktuálně 25
Biomasa PNC (z výroby penicilinu, CONFORMITY s.r.o.)	homogenní suspenze	25
Mycelium PNC (z výroby penicilinu, CONFORMITY s.r.o.)	tuhá vlhká biomasa	25
Kvasinky <i>Sacharomyces</i> (pasterované 70°C, 1 hodina, CONFORMITY s.r.o.)	homogenní suspenze	předpoklad výroby 25
Fermentační půda (z výroby aminokyselin, Evonik Fermas, s.r.o.)	homogenní suspenze	25
Enzym Ligno (pro rozklad ligninu fytohmasy, CONFORMITY, s.r.o.)	homogenní suspenze	výroba na objednávku 25
Dřevní kal (z výroby buničiny, BIOCEL Paskov, a.s.)	tuhá vlhká biomasa	30

### Parametry a vlastnosti substrátů

Kukuřičný sirup 1 je vzhledem k výrobě bioplynu vysoce kvalitní substrát. Díky obsahu sušiny 31 % se bude snadno rozpouštět při homogenizaci s kejdou apod. Viskozita není příliš vysoká. Poměr C:N je spíše nižší (11,05) a obsah síry je velmi nízký (0,33 % v sušině). Hodnotou pH (4,71) se sirup příliš neliší od silážní kukuřice a obsah organických látek v sušině 88,7 %<sub>TS</sub> je jen o málo nižší, než v siláži. Substrát je homogenní, žluto-oranžový, bez viditelných částic, s nízkou tendencí k sedimentaci. Zápach při teplotě 20 °C je intenzivní, kyselý, nicméně jde spíše o vůni.

Kukuřičný sirup 2 je rovněž vysoce kvalitní substrát, je však více dusíkatý, poměr C:N činil 5,73 a obsah síry je vyšší (1,25 % v sušině). Tento sirup o sušinu 56,2 % je značně viskózní a lze doporučit ohřev zásobního množství na 50°C pro zlepšení tekutosti. pH je 4,70 a obsah organických látek v sušině 83,5 %<sub>TS</sub> je stále velmi vysoký. Substrát je homogenní, žluto-oranžový, bez viditelných částic. Po delší době stání se objeví oddělená žlutá vodní fáze u hladiny (minimální podíl). Zápach je intenzivní, kyselý, nicméně jde spíše o vůni.

Kukuřičný olej je z pohledu produkce methanu jedním z nevhodnějších substrátů, což platí pro oleje a tuky obecně. Olej je nažloutlý, homogenní, obsah vody nepřesahuje 0,5 %, viskozita odpovídá stolnímu oleji. Poměr C:N činil 83,79, což znamená, že je nezbytné dodávat dusík kofermentací. Obsah síry byl pod hranicí detekce. Obsah organických látek v „sušině“ je 99,9 %<sub>TS</sub>, tedy popelnatost je zanedbatelná. Olej slabě voní po kukuřici.

Biomasa PNC je homogenní žluto-hnědá suspenze o obsahu sušiny 9,4 %, bez viditelných částic, relativně nízké viskozitě, pH 5,95. Poměr C:N 6,2 ukazuje, že jde o relativně dusíkatý substrát. Obsah síry v sušině je také vysoký (1,75 %<sub>TS</sub>). Obsah organických látek v sušině 80,1 %<sub>TS</sub> znamená, že dávkováním do fermentoru dostáváme i popeloviny. Ty mohou obsahovat zajímavé mikronutrienty. Zápach substrátu je slabý a spíše příjemný.

Mycelium PNC je žluto-šedý tuhý substrát - koncentrovaná Biomasa PNC a má podobné parametry a vlastnosti. Obsah sušiny 27,8 % je optimální pro zvyšování energetického obsahu vstupní směsi do bioplynové stanice. pH činí 6,5. Poměr C:N je shodný s poměrem u substrátu Biomasa PNC. Substrát tedy může sloužit jako koncentrovanější zdroj dusíku. Pozor je potřeba dát na opět vyšší obsah síry a tedy možnou inhibici sulfanem. Obsah organických látek v sušině 90,85 %<sub>TS</sub> naznačuje, že při

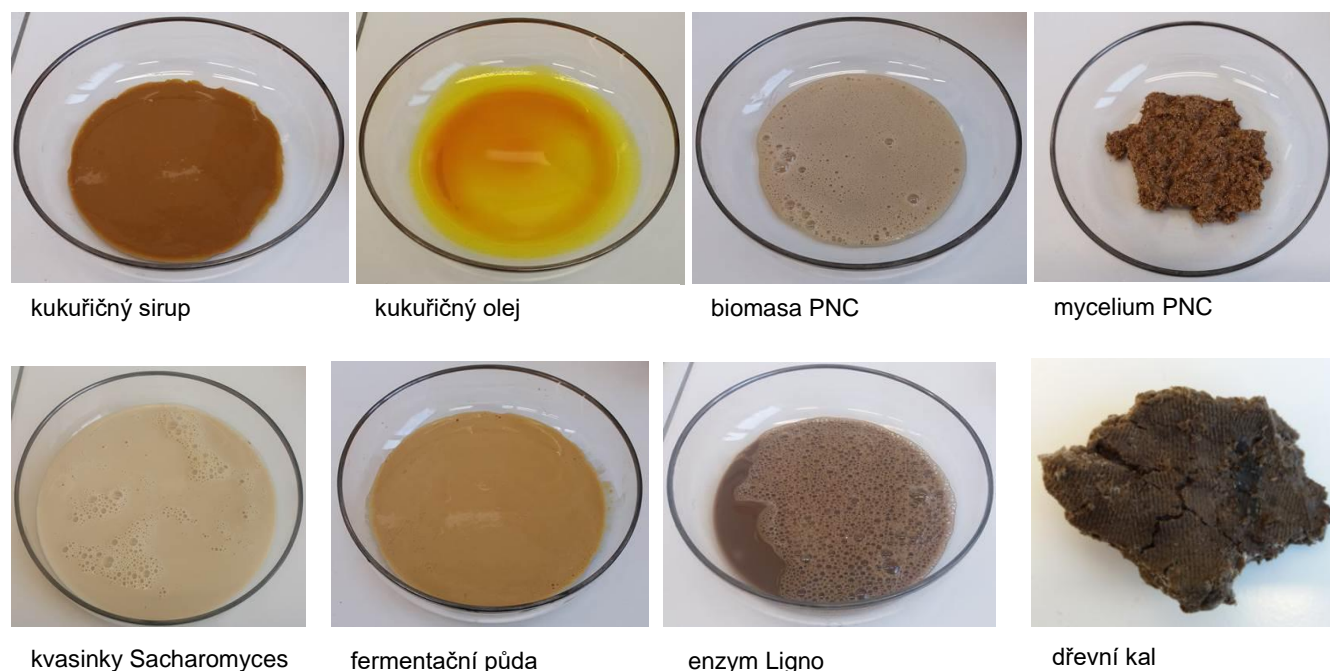
výrobě nebyla využita pouze Biomasa PNC, ale i nějaká kvalitnější přísada. Případně může jít jen o rozdíl daný různými šaržemi. Zápach substrátu v čerstvém stavu je velmi slabý a spíše příjemný. Pokud substrát začne degradovat, což při 20 °C nastává relativně rychle, zápach je velmi nepříjemný.

Kvasinky *Sacharomyces pasterované* mají sušinu 22,3 % a pH 5,85. Jde o snadno tekoucí homogenní světle hnědou suspenzi s poměrem C:N 5,86, tedy opět s relativně vyšším obsahem dusíku. Obsah síry v sušině je pouhých 0,37 %<sub>TS</sub>. Obsah organických látek v sušině je velmi vysoký (95,7 %<sub>TS</sub>). Zápach je relativně slabý a příjemný.

Fermentační půda je světle hnědá suspenze o sušině 19,5 %, pH 6,47 a poměru C:N 3,70. Jde o hodnotný bioplynový substrát, ale velice dusíkatý. Obsah síry v sušině je spíše nízký (0,66 %<sub>TS</sub>). Obsah organických látek v sušině byl naměřen 99,1 %<sub>TS</sub>. Zápach je relativně slabý a příjemný.

Enzym Ligno je tmavě hnědá, relativně snadno tekoucí suspenze o sušině 31,6 % a pH 6,25. Poměr C:N činí 12,17, je tedy dosti vyvážený. Obsah síry v sušině je bezproblémový (0,32 %<sub>TS</sub>) a obsah organických látek v sušině je 93,80 %<sub>TS</sub>. Zápach je téměř nezatelný a není nepříjemný.

Dřevní kal je světle hnědá tuhá hmota s občas viditelnou příměsí černého čistírenského kalu. Substrát se i po delší době neroztéká. Obsah sušiny je 29,1 % a pH neutrální (7,45). Poměr C:N je v optimálním rozmezí pro digesci (13,81). Obsah síry v sušině 0,81 %<sub>TS</sub> může být problematický při dávkování ve velkých množstvích. Organické látky tvoří většinu sušiny (88,9 %<sub>TS</sub>). Kal nevoní po dřevu, ale v čerstvém stavu ani výrazně nezapáchá. V obrázku 1 jsou uvedeny fotografie použitých substrátů.

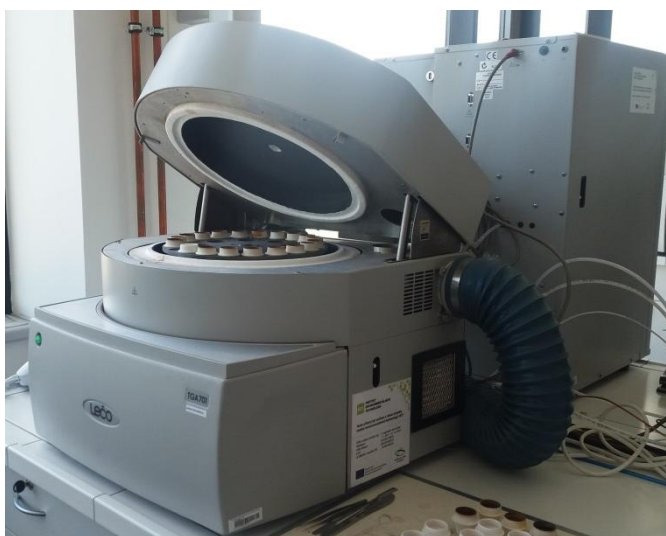


**Obrázek 1 Substráty**

## **Analýza substrátů**

Tekutý vzorek byl promíchán a přímo byla potenciometricky stanovena hodnota pH přístrojem WTW 340i se sondou SenTix 41. Tuhý vzorek byl rozmíchán s vodou a po normou stanovené době bylo stanoveno pH [2]. Dále bylo z každého vzorku odebráno 5 podvzorků o hmotnosti cca 10 g pro stanovení obsahu celkové sušiny (Total Solids, TS, sušením při 105°C v atmosféře O<sub>2</sub> do konstantní hmotnosti, 2,0 % RSD) analyzátozem vlhkosti KERN DLB 160 3A s halogenovou lampou [3]. Další 5 podvzorků bylo použito pro stanovení obsahu organických látek – ztráty žiháním sušiny (Volatile Solids, VS, žiháním při 550°C v atmosféře O<sub>2</sub> do konstantní hmotnosti, 5,0 % RSD) termogravimetrickým analyzátozem LECO TGA 701 [4]. Hustota oleje byla stanovena v odměrném válci 1,0 l. Hustota sušin v práškovém stavu

byla stanovena poloautomatickým plynovým pyknometrem Thermo Fisher Scientific Pycnomatic ATC s héliem při tlaku 50 kPa [5][6]. Prvkové složení sušiny (C, H, N, S, O) bylo stanoveno analyzátoem LECO Truspec CHN 628 + S 628 [7]. Aparatura pro testy produkce bioplynu, analyzátoy bioplynu, TS, TGA a CHNSO jsou uvedeny v obrázku 2.



**Obrázek 2 Aparatura pro testy produkce bioplynu, analyzátoy bioplynu, TS, TGA a CHNSO**

## Testy produkce bioplynu a methanu

Testy diskontinuální mezofilní anaerobní digesce bez míchání (testy BMP - Biochemical Methane Potential) byly provedeny pomocí lahvičkových bioreaktorů uzavřených plynoměrnými byretami. Postup vycházel z normy ČSN EN ISO 11734 [8] respektive metodického návodu RNDr. Bubeníkové [9].

Jako inokulum byl vždy použit digestát respektive reagující biomasa z 1. fermentoru zemědělské bioplynové stanice Pustějov II. Inokulum bylo přivezeno ráno v den startu testu a ještě při teplotě cca 30 °C zbaveno hrubých částic filtrací přes sítko s otvory 0,8 x 0,8 mm. Parametry inokula při jednotlivých testech byly velice podobné, obsah sušiny byl v rozsahu 5,4-5,7 % hm a pH 7,8-8,0.

Reaktory byly umístěny ve vodní lázni při teplotě 40°C ± 0,5°C. Plynoměrné byrety byly umístěny při teplotě laboratoře. Pro stanovení endogenní produkce bioplynu a methanu (produkce z inokula) byly použity 2 bioreaktory a pro přidavky substrátu byly použity vždy další 2 bioreaktory.

Po dobu 40 dnů byla v pracovních dnech 1x denně, vždy v 8:30 kontrolována teplota vodní lázně (teplota vsázky) a zapisována okolní teplota (teplota bioplynu), barometrický tlak a přírůstek objemu bioplynu. Při dostatečném množství bioplynu v byretě (nad cca 150 ml) bylo provedeno i měření obsahu methanu přenosným analyzátozem bioplynu Geotechnical Instruments (UK) Ltd. "Biogas5000" s duálními infračervenými senzory CH<sub>4</sub> (0-70% ± 0,5%) a CO<sub>2</sub> (0-60% ± 0,5%) a elektrochemickými senzory O<sub>2</sub> (0-25% ± 1,0%), H<sub>2</sub> (0-2000 ppm ± 2,0% FS) a H<sub>2</sub>S (0-5000 ppm ± 2,0% FS). Obsah CH<sub>4</sub> byl korigován dle zbytkového zavzdušnění bioplynu. Chybějící denní údaje o objemu bioplynu a obsahu CH<sub>4</sub> byly lineárně interpolovány. Obsah H<sub>2</sub> byl měřen především pro doložení nízké míry zatížení inokula a obsah H<sub>2</sub>S pro odhalení možné inhibice.

Parametry pH, TS a VS<sub>TS</sub> byly stanoveny v substrátu, inokulu, i ve vsázce (digestátu) po ukončení testu.

## Výpočet teoretické produkce bioplynu a methanu

Teoretické produkce bioplynu a methanu byly vypočteny na základě prvkového složení sušiny dle Buswellovu formule modifikované Richardsem pro případ, kdy uvolněný amoniak je zadržen v roztoku a ihned vyrovnán hydrogenuhličitanem vytvořeným z produkovaného CO<sub>2</sub> [10]. Formule nezahrnuje například praktický vliv ligninu apod., z toho důvodu u některých substrátů poskytuje výrazněji nadhodnocené výsledky.

## Výsledky a diskuze

Nejvyšší 40denní produkce bioplynu vztažená na celkovou sušinu byla naměřena u kukuřičného oleje (1,047 m<sub>N</sub><sup>3</sup> kg<sub>TS</sub><sup>-1</sup>) a nejnižší u kvasinek *Sacharomyces* (0,360 m<sub>N</sub><sup>3</sup> kg<sub>TS</sub><sup>-1</sup>). Tyto dva substráty poskytly i nejvyšší a nejnižší výtěžek bioplynu oproti teoretické hodnotě (95 % versus 40 %). Nejvyšší 40denní produkce CH<sub>4</sub> byla naměřena u kukuřičného oleje (0,700 m<sub>N</sub><sup>3</sup> kg<sub>TS</sub><sup>-1</sup>), ale nejnižší produkci CH<sub>4</sub> vykázal dřevní kal (0,198 m<sub>N</sub><sup>3</sup> kg<sub>TS</sub><sup>-1</sup>) a kvasinky (0,212 m<sub>N</sub><sup>3</sup> kg<sub>TS</sub><sup>-1</sup>). Výtěžek CH<sub>4</sub> z kukuřičného oleje dosáhl 99 %. Nejnižší výtěžek CH<sub>4</sub> poskytly kvasinky *Sacharomyces*. Výsledky testů jsou uvedeny v tabulce 2.

Zemědělská bioplynová stanice v kategorii AF1 musí dodržet zpracování více než 50 % hmotnosti sušiny vstupní směsi v daném kalendářním měsíci z cíleně pěstované energetické biomasy. Z výše testovaných substrátů se v praxi zemědělských bioplynových stanic dlouhodobě uplatňuje dřevní kal. Zkušenosti jsou různé, v některých stanicích dochází k nadměrné tvorbě plovoucí vrstvy (krusty), vzrůstá obsah H<sub>2</sub>S v bioplynu a přínosem se stává pouze finanční příjem za zpracování tohoto materiálu jakožto odpadu s katalogovým číslem 0303 - *Odpady z výroby a zpracování celulózy, papíru a lepenky*. Některé bioplynové stanice kromě vyšší energetické náročnosti při homogenizaci větší technologické problémy nezaznamenaly. Někdy je dřevní kal využíván jako certifikované hnojivo přímo, jindy je kofermentován a hnojeno je až digestátem.

Problém tvorby plovoucích krust je možno řešit například přidavky enzymu Ligno, jehož složení je optimalizováno s ohledem na dekompozici vlákniny rozpuštěním ligninu.

**Tabulka 2 Porovnání teoretických maximálních a prakticky dosažených 40denních produkcí bioplynu a methanu při diskontinuálních testech digesce**

Substrát	pH	Sušina	Org. sušina	Poměr prvků	Produkce bioplynu			Obsah CH <sub>4</sub>		Produkce CH <sub>4</sub>		
		TS	VS <sub>TS</sub>	C:N	Teorie	Test	Výtěžek	Teorie	Test	Teorie	Test	Výtěžek
					$B_{\text{teor. V}}$		$\eta_{\text{BP}}$	CH <sub>4</sub>		$M_{\text{teor. V}}$		$\eta_{\text{CH}_4}$
	-	%	% <sub>TS</sub>	-	$m_N^3 \text{ kg}_{\text{TS}}^{-1}$		%	% obj.		$m_N^3 \text{ kg}_{\text{TS}}^{-1}$		%
Digestát (reagující substrát) z 1. fermentoru zemědělské BPS Pustějov II (příklad vzorku inokula využívaného v testech)	8,31	5,51	71,00	11,57	0,744	0,105	14	46	64	0,343	0,068	20
Kukuřičný sirup 1 (z výroby bioethanolu, MEROCO, a.s. Leopoldov)	4,71	31,27	88,70	11,05	0,874	0,635	73	57	63	0,496	0,398	80
Kukuřičný sirup 2 (z výroby škrobu, Amylum Slovakia, s.r.o. Boleráz)	4,70	56,20	83,50	5,73	0,786	0,461	59	52	67	0,409	0,307	75
Kukuřičný olej (MEROCO, a.s. Leopoldov)	3,83	99,49	99,90	83,79	1,106	1,047	95	64	67	0,706	0,700	99
Biomasa PNC (z výroby penicilinu, CONFIRMITY s.r.o.)	5,95	9,41	80,10	6,20	0,713	0,479	67	52	52	0,367	0,247	67
Mycelium PNC (z výroby penicilinu, CONFIRMITY s.r.o.)	6,50	27,80	90,85	6,20	0,713	0,472	66	52	56	0,367	0,265	72
Kvasinky <i>Sacharomyces</i> (pasterované 70°C, 1 hodina, CONFIRMITY s.r.o.)	5,85	22,27	95,70	5,86	0,894	0,360	40	53	59	0,471	0,212	45
Fermentační půda (z výroby aminokyselin, Evonik Fermas, s.r.o.)	6,47	19,50	99,09	3,70	0,967	0,552	57	53	68	0,518	0,378	73
Enzym Ligno (pro rozklad ligninu fytomasy, CONFIRMITY, s.r.o.)	6,25	31,60	93,80	12,17	0,797	0,401	50	57	59	0,453	0,238	53
Dřevní kal (z výroby buničiny, BIOCEL Paskov, a.s.)	7,45	29,10	88,90	13,81	0,792	0,367	46	52	54	0,415	0,198	48

## Závěr

Laboratorním postupem za jednotných podmínek byly ověřeny produkce bioplynu a methanu z 9 maloobjemových substrátů. Všechny materiály poskytly dostatek methanu, aby byly pro bioplynovou stanici zajímavé. Největší potenciál pro zlepšení efektivity produkce bioplynu mají kukuřičný olej a sirup. Ekonomiku lze zlepšit i kofermentací dřevního kalu a aplikací enzymu Ligno. Praktické využití bude záviset na aktuálních cenách a možnostech dopravy.

## Literatura

- [1] Vyhláška č. 477/2012 Sb. o stanovení druhů a parametrů podporovaných obnovitelných zdrojů pro výrobu elektřiny, tepla nebo biometanu a o stanovení a uchování dokumentů.
- [2] ČSN EN 15933 Kaly, upravený bioodpad a půdy – Stanovení pH.
- [3] ČSN EN 15934 Kaly, upravený bioodpad, půdy a odpady – Výpočet podílu sušiny po stanovení zbytku po sušení nebo obsahu vody.
- [4] ČSN EN 15935 Kaly, upravený bioodpad, půdy a odpady – Stanovení ztráty žiháním.
- [5] ISO 12154:2014 Determination of density by volumetric displacement – Skeleton density by gas pycnometry.
- [6] ČSN EN ISO 18753 Jemná keramika (speciální keramika, speciální technická keramika) – Pycnometrické stanovení hustoty keramických prášků.
- [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 ISO 11734 Jakost vod - Hodnocení úplné anaerobní biologické rozložitelnosti organických látek kalem z anaerobní stabilizace - Metoda stanovení produkce bioplynu.
- [9] Bubeníková Z.: Metodika testu zbytkové produkce bioplynu z digestátu. Věstník MŽP, ročník XIX, částka 3, březen 2009.
- [10] Richards, B. K., Cummings, R. J., White, T.E., Jewell, W. J. (1991) Methods for Kinetic Analysis of Methane Fermentation in High Solids Biomass Digesters. Biomass and Bioenergy, 1 (2), 65-73.