

VLIV KONCENTRACÍ CH₄ A CO₂ V ZÁVISLOSTI NA VSTUPNÍ SUROVINĚ V BIOPLYNOVÉ STANICI

THE EFFECT OF CH₄ AND CO₂ CONCENTRATION DEPENDING ON THE INPUT RAW MATERIAL IN BIOGAS PLANT

M. Herout¹, J. Bradna², J. Malaťák¹

¹ Česká zemědělská univerzita v Praze, Technická fakulta, Katedra technologických zařízení staveb

² Výzkumný ústav zemědělské techniky, v. v. i.

Abstract

This article is focused on the assessment of raw materials long term impact to methane and carbon dioxide in the resulting biogas. Assessed input raw materials are represented by maize silage, grass haylage and rye grain. The total amount of biomass entering the fermenter during the measurement is around 40% wt. The rest is bovine liquid manure. The specified values are statistically evaluated and optimized for the subsequent efficient operation of the biogas station. The biogas plant working on the principle of wet anaerobic fermentation process is used for measuring. The biogas production occurs in the wet fermentation in the mesophilic operation at an average temperature of 40°C. Biogas technology is based on the use of two fermenters.

The raw material input composition is for every biogas plant basis for constant composition of biogas in the long term. Just different relative amounts of raw materials leads to an uneven composition of the resulting biogas, where the average concentration in the reference amount is around 51.4% of the amount of CH₄ in biogas, while the maximum average daily volume was 55.3% CH₄ and minimum 48.7% CH₄. The average concentration over the period of CH₄ was 51.6% (max 54.8% and min. 48.9%) in contrast to the smoother batches. The results showed a positive effect of maize silage in the overall composition of the biogas, when increasing amount of maize silage growing concentration of methane in the biogas at the expense of the carbon dioxide amount.

Keywords: co-fermentation, maize silage, grass haylage, rye grain, biogas quality, reactor

ÚVOD

Biologický rozklad organických látek je složitý vícestupňový proces, na jehož konci působením metanogenních, acetotrofních a hydrogenotrofních mikroorganismů vzniká bioplyn, který se v ideálním případě skládá ze dvou plynných složek, metanu (CH₄) a oxidu uhličitého (CO₂). Průběh tohoto procesu ovlivňuje řada dalších procesních a materiálových parametrů, například složení materiálu, podíl vlhkosti, teplota prostředí, číslo pH neboli kyselost materiálu, anaerobní (bezokyslíkaté) prostředí, absence inhibičních biochemických látek atd. (Kára, 2007).

Na současnou úroveň technologických poznatků, cen energií a ekologické nezbytnosti substitucí fosilních energetických zdrojů celá řada autorů doporučuje výrobu bioplynu z biomasy energetických rostlin a z rostlinných odpadů. Pro biozplynování je zvláště vhodná rostlinná biomasa při sklizňové vlhkosti nad 45 % a s poměrem C:N v rozpětí 20 - 30 : 1. Sušší rostlinná biomasa a biomasa se širším poměrem C:N je vhodnější pro přímé spalování (Pastorek, 2004).

V bioplynových stanicích pro zemědělské suroviny je pořád častěji realizována fermentace rostlinné hmoty s kejdou. Kofermentace rostlinné hmoty s kejdou umožňuje stabilizovaný proces produkce bioplynu vlivem pufrační schopnosti kejdy v substrátu a omezuje dysfunkce způsobené vyššími koncentracemi čpavku (Matjaz, 2010). Příklad rostlinné biomasy optimalizuje poměr uhlíku a dusíku a kejda vnáší do substrátu potřebné živiny a mikroelementy nezbytné pro rozvoj mikroflóry (Amon, 2007).

Složení bioplynu závisí v první řadě na druhu rozkládaného materiálu a z toho také vyplývají následně možné mírné diference v jeho chemickém složení. Chemické složení bioplynu je následující: 50 - 85 % CH₄ (methan), 20 - 35 % CO₂, H₂, N₂, H₂S tvoří zbytek (Malaťák, 2008).

Anaerobní digesce fytomasy ve srovnání se zvířecími fekáliemi je komplikovanější vzhledem k vyššímu obsahu nízkopolymerních uhlovodíků mikrobiologicky lehce přeměnitelných na organické kyseliny a z důvodu nízké pufrovací kapacity substrátu na bázi fytomasy obě tyto vlastnosti vedou k nadměrnému okyselení. Pufrovací kapacita měřená jako spotřeba 1N HCl v ml na titraci do pH 4 na 100 g sušiny substrátu může být u fytomasy 10 - 30 krát nižší než u substrátu na bázi zvířecích fekálií. Pufrovací kapacita u fytomasy je odlišná především podle druhu rostlin a klesá se stářím rostlin a snižujícím se dusíkatým hnojením. Recirkulovaná procesní tekutina při stabilizovaném procesu methanogeneze fytomasy v průměru vykazuje vysokou pufrovitost. Stabilitu methanogeneze fytomasy před nadměrným okyselením je doporučeno řešit přidávkou louhu v dávce 2,5 - 13 g OH⁻ na kg sušiny substrátu. Tuto dysfunkci je možné též omezit recirkulací procesní tekutiny, vícestupňovým procesem nebo vhodnou kofermentací (Váňa, 2001).

Cílem této práce je dlouhodobě stanovit koncentrace metanu a oxidu uhličitého ve výsledném bioplynu dle použitých surovin na bázi rostlinné biomasy. Měření je proto zaměřeno na produkci bioplynu v závislosti na vstupních surovinách. Tyto naměřené hodnoty jsou

statisticky zhodnoceny a optimalizovány pro následný provoz bioplynové stanice.

MATERIÁL A METODY

Pro splnění cíle byla v období roku 2010 a 2011 vybrána bioplynová stanice pracující na principu mokrého procesu anaerobní fermentace. Bioplynová stanice je navržena jako akumulární průtokové zařízení. K produkci bioplynu dochází při mokré fermentaci v mezofilním provozu (průměrná teplota 40°C). Vyprodukovaný bioplyn je využit v kogenerační jednotce. Bioplynová stanice pracuje v automatickém režimu. V rámci automatizace jsou odečítány základní parametry provozu bioplynové stanice.

Technologie bioplynové stanice je založena na principu využití dvou fermentorů. Přes dávkovač tuhého substrátu a příjmovou kejdivou jímku je substrát dopraven do hlavního fermentoru. K homogenizaci a k rovnoměrnému rozložení teploty slouží pomaloběžná lopatková míchadla s nastavitelným intervalem míchání. V hlavním fermentoru se vytváří větší část celkové produkce plynu. Koncový fermentor, který je spojen s hlavním fermentorem dokončuje proces anaerobní fermentace. Ve fermentoru dochází k odsíření bioplynu na základě obsahu sirovodíku, který je měřen přístrojem pro analýzu plynu. Maximální přípustné množství přiváděného vzduchu tvoří 5 % z celkové produkce bioplynu.

Pro stanovení jednotlivých koncentrací složek bioplynu je použit stacionární analyzátor bioplynu BC20. Analyzátor měří koncentrace metanu, oxidu uhličitého, kyslíku a sirovodíku v bioplynu. Za pomoci čidla tepelné vodivosti měří koncentraci metanu a oxidu uhličitého, ostatní plyny se zachycují elektrochemickými čidly. Oblast měření čidel se pohybuje pro metan 0 až 100 % obj., oxid uhličitý 0 až 100 % obj., kyslík 0 až 20,9 % obj. a sirovodík 0 až 2.000 ppm.

Měření je rozděleno do dvou experimentů, každé měření trvá necelý rok. Ke každému dnu je stanoveno průměrné denní složení jednotlivých složek výsledného bioplynu. Celkové průměrné denní množství suroviny je stanoveno na 60 t.d⁻¹. Z tohoto množství tvoří průměrně 35,75 t.d⁻¹ kejdy skotu při sušině 10 % hm. a zbytek je zastoupen rostlinnou hmotou. Rostlinná hmota je složena kukuřičnou siláží o průměrné sušině 30 % hm., travní senáží o průměrné sušině 35 % hm. a v menších dávkách zrnem žita. Pro vlastní splnění cílů je sledována především rostlinná biomasa.

Základní rostlinnou složkou vstupní suroviny v bioplynové stanici je kukuřičná siláž. Procentuální množství této kukuřičné siláže v průběhu prvního měření v období roku 2010 se pohybuje průměrně 69,51 % hm. oproti celkové rostlinné hmotě. Další suroviny, které jsou použity v průběhu měření je travní senáž a v menší míře zrno žita. V druhém měření v období roku 2011 se množství kukuřičné siláže pohybuje průměrně 70 % hm., zbytek tvoří travní senáž. Tyto suroviny jsou

postupně vkládány do procesu a je sledováno složení vzniklého bioplynu na koncentrace CH₄ a CO₂. V průběhu měření se postupně měnil poměr zastoupení jednotlivých vstupních složek této rostlinné hmoty.

Pro statistické vyhodnocení výsledních parametrů jsou použity základní statistické metody a statistická regresní analýza pro určení regresní funkce jedné či více nezávisle proměnných a určení vztahů mezi náhodnými veličinami – určení těsnosti závislosti.

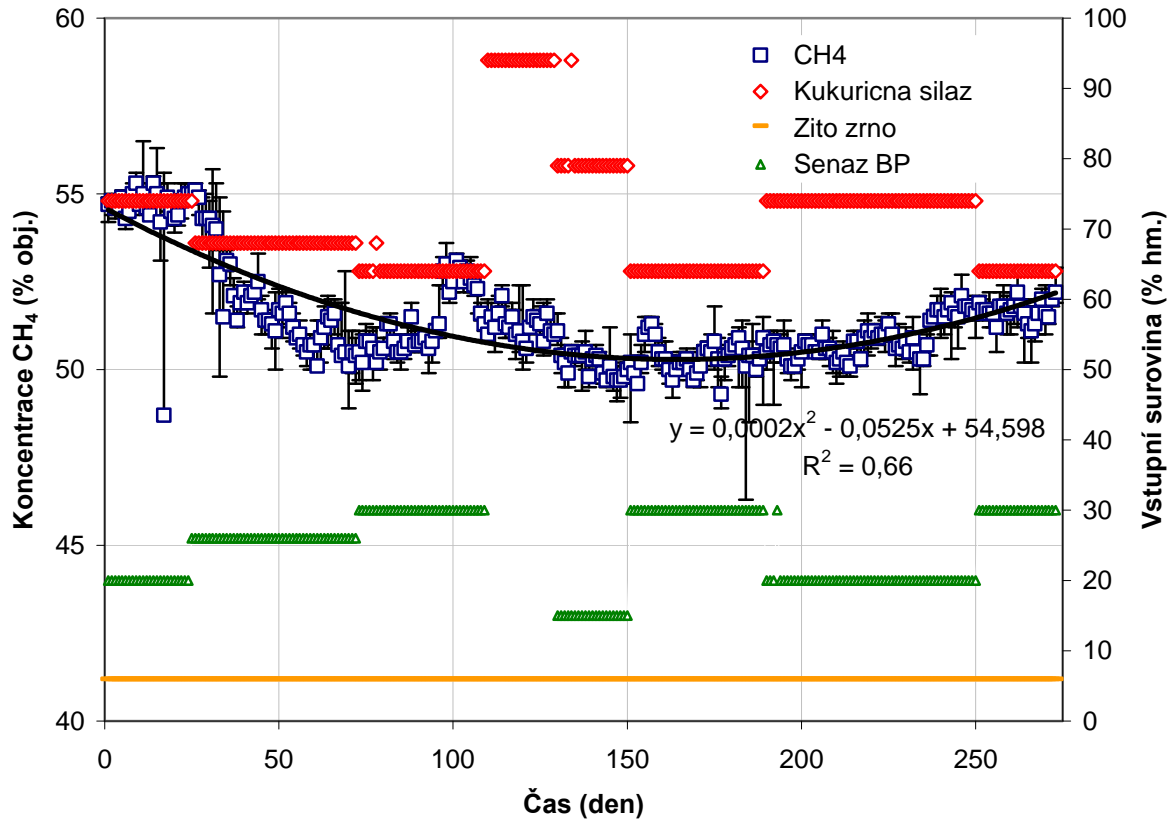
VÝSLEDNÉ HODNOTY

Hlavní a nejdůležitější složkou v bioplynu je metan (CH₄). Na jeho koncentraci v bioplynu závisí jeho výhřevnost. Během prvního měření v období roku 2010 u koncentrace metanu dochází k velkým výkyvům (viz. obr. 1), jedná se o směs kukuřičné siláže, senáže a zrna žita. Z výsledných koncentrací metanu vyplývá fakt, že různé poměrné množství vstupních surovin vede k nerovnoměrnosti složení výsledného bioplynu, kdy průměrná koncentrace ve sledovaném množství se pohybovala okolo 51,4 % množství CH₄ v bioplynu, přičemž maximální průměrné denní množství bylo 55,3% CH₄ a minimální 48,7 % CH₄.

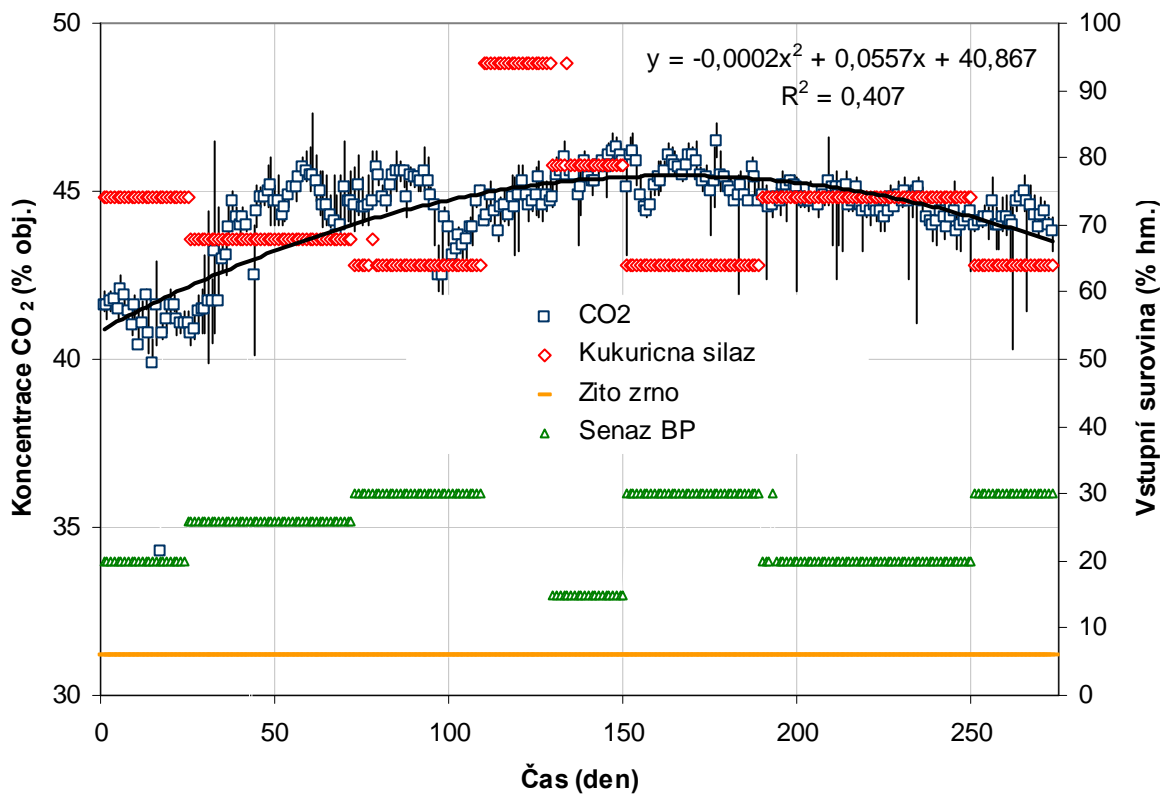
Zároveň při měření metanu byla sledována i koncentrace oxidu uhličitého (CO₂), viz. obr. 2., kde výsledné parametry téměř kopírovaly průběh koncentrací metanu. Průměrná denní koncentrace ve sledovaném období byla dosažena na 44,23 % CO₂, maximální průměrné denní množství bylo 46,5 % CO₂ a minimální 24,4 % CO₂. Tyto dva průběhy metanu a oxidu uhličitého jsou popsány regresními rovnicemi s uvedenou hladinou spolehlivosti (viz. obr. 1 a 2). Oxid uhličitý bezbarvý, velmi těžký plyn (cca 1,5x těžší než vzduch) bez zápachu, který je stálou složkou koloběhu uhlíku v přírodě. Svou přítomností v bioplynu snižuje obsah ostatních prvků, především v množství metanu, což se projevuje ve snížení výhřevnosti bioplynu.

Výsledné hodnoty druhého měření v období roku 2011 jsou uvedeny na obr. 3 a 4. Při druhém měření v období roku 2011, kdy na začátku bylo snížené množství kukuřičné siláže v poměru s množstvím senáže, množství produkce metanu v průběhu měření nepatrně rostlo (viz. obr. 3). Průměrná koncentrace metanu ve sledovaném období se pohybovala okolo 51,57 CH₄ v bioplynu, přičemž maximální průměrné denní množství bylo 54,8 % CH₄ a minimální 48,9 % CH₄.

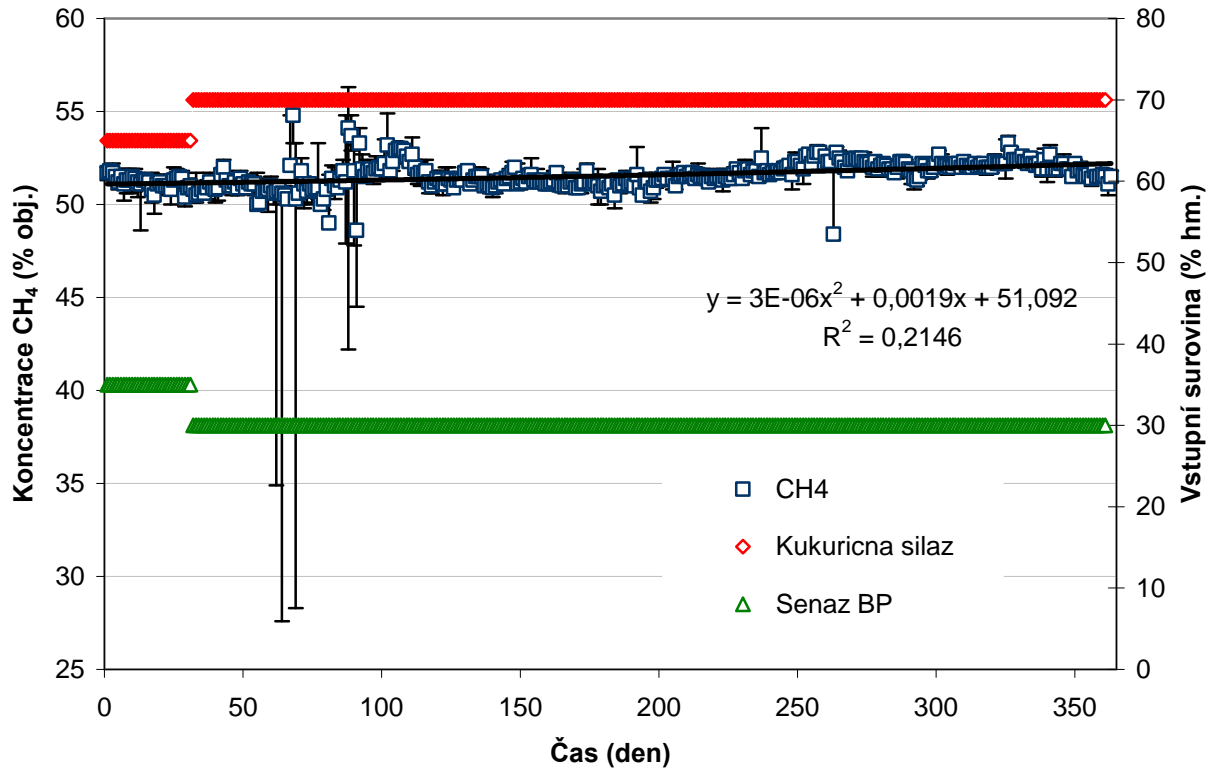
I v druhém měření byla sledována koncentrace oxidu uhličitého (CO₂), viz. obr. 4. V průběhu měření docházelo, oproti průběhu metanu, k nepatrnému poklesu koncentrace oxidu uhličitého v bioplynu. Průměrná denní koncentrace ve sledovaném období byla dosažena na 44,21 % CO₂, maximální průměrné denní množství bylo 46,2 % CO₂ a minimální 38,2 % CO₂. Tyto dva průběhy metanu a oxidu uhličitého jsou popsány regresními rovnicemi s uvedenou hladinou spolehlivosti a jsou uvedena na obrázku 3 a 4.



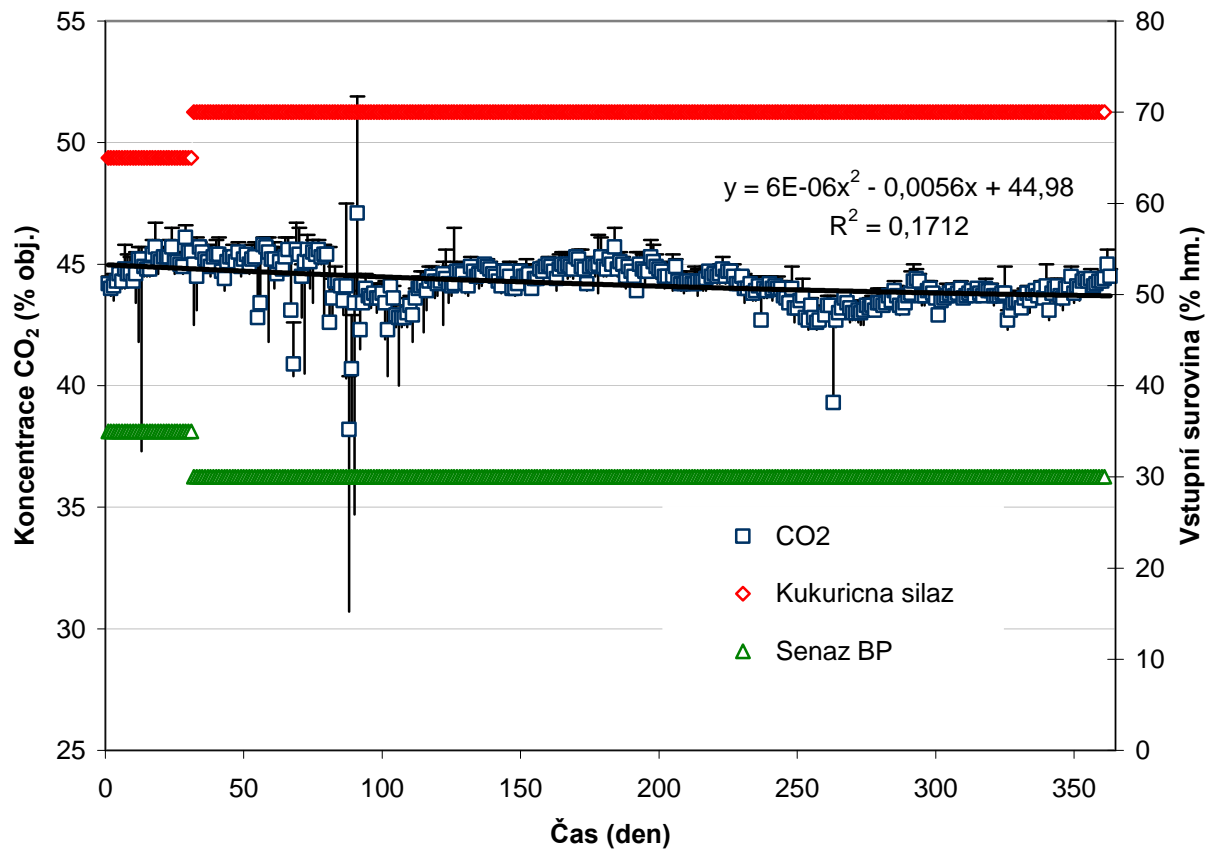
Obr. 1: Procentuální vyjádření vstupních surovin a koncentrace CH₄ v bioplynu v roce 2010



Obr. 2: Procentuální vyjádření vstupních surovin a koncentrace CO₂ v bioplynu v roce 2010



Obr. 3: Procentuální vyjádření vstupních surovin a koncentrace CH₄ v bioplynu v roce 2011



Obr. 4: Procentuální vyjádření vstupních surovin a koncentrace CO₂ v bioplynu v roce 2011

ZÁVĚRY A DISKUSE

Se stále stoupajícím počtem bioplynových stanic stoupá i poptávka po vhodných substrátech. Z uskutečněných analýz plánovaných bioplynových stanic vyplývá, že dominovat bude kukuřičná siláž. Měla by tvořit 34 % z celkového množství používaných substrátů (Kajan, 2008). Z těchto důvodů předkládaný článek řeší využití rostlinné biomasy (kukuřičná siláž, travní senáž a zrno žita) pro výrobu bioplynu na principu využití dvou fermentorů. Celkové množství rostlinné biomasy se během měření pohybuje okolo 40 % hm., zbytek tvoří kejda skotu. Jsou sledovány především jednotlivé hmotnostní toky vstupní suroviny z rostlinné biomasy v závislosti na finálním složení bioplynu.

Pro každý fermentační proces je zásadní rovnoměrnost vstupních surovin. Výsledky z prvního měření ukazují jak rozdílné poměrné množství vstupních materiálů ovlivňuje fermentační proces a zároveň produkci metanu na úkor zvýšenému množství oxidu uhličitého. Právě rovnoměrnost vstupních surovin, jak je doloženo druhým měřením, poskytuje bioplynové stanici co nejstabilnější produkci metanu, ale rovněž také v porovnání s prvním měřením vyšší podíl metanu ve výsledném bioplynu. Výsledky z předchozích měření potvrzují (Herout, 2011), že surovina, jakou je kukuřičná siláž, poskytuje v optimálním průběhu procesu nejvyšší produkci metanu, ale na druhou stranu bez optimálního řízení procesu má tato surovina nejvyšší výkyvy v produkci metanu na úkor koncentrace oxidu uhličitého. Přidáváním dalších surovin, jako je travní senáž a zrno žita, se proces výroby bioplynu stabilizuje, přičemž kukuřičná siláž by měla tvořit okolo 80 % z celkové rostlinné biomasy. Při snižování poměru kukuřičné siláže z celkové rostlinné biomasy pod 70 % dochází ke snížení produkce metanu.

Podobných výsledků bylo dosaženo v projektu řešeném Hamburskou univerzitou ve výzkumné práci autora Lehtomaki (2007), který zkoumal produkci bioplynu při kofermentaci travní siláže, chrástu cukrové řepy a ovesné slámy s kejdou skotu. V práci byl rovněž sledován vliv jednotlivých složek na průběh anaerobní digesce.

Z výzkumné práce vyplývá, že kukuřičná siláž s kejdou skotu v poměru 40:60 může poskytovat bioplyn s vysokou koncentrací metanu, bohužel, tato produkce není stabilní. Výsledky měření ukazují, že přidáním dalších složek rostlinné biomasy jako je travní senáž a zrno žita, tento proces produkce bioplynu stabilizuje, přičemž kukuřičná siláž by měla tvořit okolo 80 % z celkové rostlinné biomasy.

Nové výzkumy zpracování odpadů směřují k dokonalejšímu využití biologicky rozložitelných odpadů. Vědecké studie reagují na celosvětově rozšířený požadavek o vyšším využití energetických plodin a zvířecího hnoje v bioplynových stanicích. Práce autora Matjaz (2010) byla zaměřena na optimalizaci anaerobní digesce kukuřice a nalezení nejvhodnější odrůdy k vysoké produkci bioplynu a metanu, přičemž celková produkce metanu v laboratorních podmínkách se pohybovala v rozmezí 50

až 60 % v bioplynu. Další práce autora Bruni a kolektivu (2010) poskytuje informace o vlivu období sklizně kukuřice a velikostí částic kukuřičné siláže na výtěžnost bioplynu při anaerobní digesti. Nejvyšších výnosů metanu dosahovala čerstvá pozdě sklizená kukuřice a při snížení velikosti části kukuřičné siláže na průměrnou velikost 2 mm přineslo zvýšení výtěžku metanu o 10 %, což jsou významné faktory, na které musíme dát zřetel. Další vliv na produkci metanu má rovněž kvalita kejdy skotu. Nejvyšších výnosů metanu se může dosáhnout od dojnice se střední dojivostí s dobře vyváženou stravou (Amon, 2007).

Jedním z posledních trendů při výrobě bioplynu je přidružená výroba biovodíku. Této problematice se například věnuje Kaparajua (2009) z Technické univerzity v Dánsku, který tuto možnost zmiňuje jako vhodný doplněk před vlastní produkcí bioplynu. Ve své práci se zabýval zpracováním odpadních produktů z výroby bioetanolu z kukuřice, kdy před vlastní fermentací výpalků produkující bioplyn předřadil anaerobní výrobu biovodíku.

PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek vznikl za podpory Interní grantové agentury České zemědělské univerzity v Praze, projekt č. 31170/1313/3104.

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 & Environment*, 118: 173–182
- BRUNI E., JENSEN A.P., PEDERSEN E.S., ANGELIDAKI I., 2010. Anaerobic digestion of maize focusing on variety, harvest time and pretreatment. *Applied Energy*, 87: 2212–2217
- HEROUT M., MALAŤÁK J., KUČERA L., DLABAJA T., 2011. Biogas composition depending on the type of plant biomass used. *Res. Agr. Eng.*, 57: 137–143
- KAJAN M., ŠTINDL P., PROCHÁZKA J., 2008. Experiences with anaerobic digestion in the Czech Republic. In: *The Future for Anaerobic Digestion of Organic Waste in Europe*. Nürnberg, Congress Centre Nürnberg: 16–17
- KAPARAJUA P., SERRANO M., THOMSEN A.B., KONGJANA P., ANGELIDAKIA I., 2009. Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept. *Bioresource Technology*, 100: 2562–2568
- KÁRA, J., PASTOREK, Z., PŘIBYL, E., A KOL.: *Výroba a využití bioplynu v zemědělství*. VÚZT, v.v.i. Praha – Ruzyně, Praha, 2007, ISBN 978-80-86884-28-8

LEHTOMAKI A., HUTTUNEN S., RINTALA J.A., 2007. Laboratory investigations on co-digestion of energy crops and crop residues with cow manure for methane production. Effect of crop to manure ratio. Resources, Conservation and Recycling, 51: 591–609

MALAŤÁK, J.; VACULÍK, P., 2008. Zpracování biologicky rozložitelných odpadů. ČZU v Praze, Technická fakulta, tisk. Powerprint, Praha 2008, 168 s., ISBN: 978-80-213-1747-5

MATJAZ O., BOGOMIL M., PETER V., 2010. Biogas production from maize hybrids. Biomass and Bioenergy, 34: 1538–1545

PASTOREK, Z., KÁRA, J., JEVIČ, P., 2004. Biomasa obnovitelný zdroj energie. FCC PUBLIC, Praha, 2004. s. 17, ISBN 80-86534-06-5

VÁŇA, J., 2001. Kompostování a bioodpad - další možnosti rozvoje kompostování v roce 2001. Odpady. Praha: Economia a.s. 1/2001, roč. XI, č. 1, s. 15, ISSN 1210-4922

Abstrakt:

Článek je zaměřen na posouzení dlouhodobého vlivu vstupních surovin na koncentrace metanu a oxidu uhličitého ve výsledném bioplynu. Posuzované vstupní suroviny jsou zastoupeny kukuřičnou siláží, travní senáží a zrnem žita. Celkové množství rostlinné biomasy vstupující do fermentoru se během měření pohybuje okolo 40 % hm., zbytek tvoří kejda skotu. Takto stanovené hodnoty jsou statisticky zhodnoceny a optimalizovány pro následný efektivní provoz bioplynové stanice. Pro měření je použita bioplynová stanice pracující na principu mokrého procesu anaerobní fermentace. K produkci bioplynu dochází při mokré fermentaci v mezofilním provozu při průměrné teplotě 40°C. Technologie bioplynové stanice je založena na principu využití dvou fermentorů.

Z dlouhodobého hlediska je pro každou bioplynovou stanici vyrovnanost vstupních surovin základem pro konstantní složení bioplynu. Právě různé poměrné množství vstupních surovin vede k nerovnoměrnosti složení výsledného bioplynu, kdy průměrná koncentrace ve sledovaném množství se pohybovala okolo 51,4 % množství CH₄ v bioplynu, přičemž maximální průměrné denní množství bylo 55,3% CH₄ a minimální 48,7 % CH₄. Na rozdíl od plynulejších dávek byla průměrná koncentrace za sledované období CH₄ 51,6 % (max. 54,8 % a min. 48,9 %). Z výsledků je patrný pozitivní vliv kukuřičné siláže na celkové složení bioplynu, kdy za vzrůstajícího množství kukuřičné siláže roste koncentrace metanu v bioplynu na úkor množství oxidu uhličitého.

Klíčová slova: kofermentace, kukuřičná siláž, senáž, zrno žita, kvalita bioplynu, reaktor

Kontaktní adresa:

Ing. Miroslav Herout

Česká zemědělská univerzita v Praze, Technická fakulta
Katedra technologických zařízení staveb
Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 - Suchdol
tel.: 224 383 205
e-mail: herout@tf.czu.cz

Ing. Jiří Bradna, Ph.D.

Výzkumný ústav zemědělské techniky, v. v. i.
Drnovská 507, 161 01 Praha 6 – Ruzyně
tel.: 233 022 473
e-mail: jiri.bradna@vuzt.cz

doc. Ing. Jan Malat'ák, Ph.D.

Česká zemědělská univerzita v Praze, Technická fakulta
Katedra technologických zařízení staveb
Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 - Suchdol
tel.: 224 383 205
e-mail: malatak@tf.czu.cz

Recenzovali: doc. Ing. B. Čech, Ph.D., Ing. S. Kraml