

## COMPARISON OF EFFICIENCY OF METHANE PRODUCTION FROM LIQUID MUCK AND DUNG WITH REFINED GLYCERIN ADDITION

Summary

*This article presents the results of laboratory investigations of productiveness of the liquid muck and dung with glycerin added in aspect of their usefulness to the production of biogas. The liquid muck or dung are basic substrata used in agricultural biogas-works. The obtained results affirmed that the dung is better for biogas production.*

## PORÓWNANIE WYDAJNOŚCI PRODUKCJI METANU Z GNOJOWICY ŚWIŃSKIEJ I BYDŁĘCEJ Z DODATKIEM GLICERYNY RAFINOWANEJ

Streszczenie

*W pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych produktywności gnojowicy świńskiej i bydłowej z dodatkiem gliceryny w aspekcie ich przydatności do produkcji biogazu. Gnojowica świńska bądź bydłowa są podstawowymi substratami wykorzystywanymi w biogazowni rolniczej.*

### 1. Wstęp

W 2004 roku, kiedy Polska weszła do Unii Europejskiej została zobligowana do przestrzegania reguł panujących w jej strukturach. Wiąże się to przede wszystkim z przestrzeganiem prawa obowiązującego w Unii Europejskiej i podporządkowaniem się wszelkim regulacjom rynku rolnego, energetycznego, ochrony środowiska i pozyskiwaniem energii ze źródeł odnawialnych. Jeśli Polska chce spełnić nałożone przez Komisję Europejską limity produkcji energii ze źródeł odnawialnych, musi stworzyć przede wszystkim odpowiednie regulacje prawne i zachęcić przedsiębiorców do zainwestowania w tę dziedzinę. Osoby zainteresowane ulokowaniem kapitału mogą wybrać różną drogę pozyskiwania energii odnawialnej. Energię można wytwarzać z wody, biomasy, wiatru, geotermii, odpadów pochodzenia rolniczego – głównie w procesie fermentacji metanowej. Komisja Europejska nałożyła na Polskę obowiązek osiągnięcia w 2010 r. 7,5% energii wytwarzanej ze źródeł odnawialnych (OZE) natomiast w 2014 r. 60% energii z OZE musi być wytwarzanych z biomasy różnego pochodzenia.

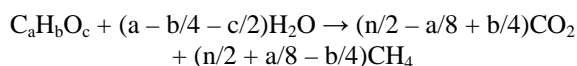
### 2. Fermentacji metanowa

Definicja biomasy według Unii Europejskiej jest bardzo szeroka. Według tej definicji biomasa to podatne na rozkład biologiczny frakcje produktów, odpady i pozostałości przemysłu rolnego (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i związanych z nim gałęzi gospodarki, jak również podatne na rozkład biologiczny frakcje odpadów przemysłowych i miejskich [2].

Biogaz, który uzyskuje się w wyniku fermentacji beztlenowej składa się przede wszystkim z metanu (od 50 do 77%) i dwutlenku węgla (od ok. 40 do 50%). Ponadto zawiera on jeszcze inne gazy, m. in. azot, siarkowodór, tlenek węgla, amoniak i tlen. Do produkcji energii cieplnej biogaz powinien zawierać minimum 40% metanu, natomiast do produkcji energii elektrycznej, aby mógł być spalany w silnikach powinien zawierać co najmniej 50% metanu.

### 3. Ilościowy proces fermentacji

Fermentacja zachodzi w wyniku procesów biochemicznych. Wykorzystywane są w tym procesie mikroorganizmy, które przekształcają substancje organiczne w metan i dwutlenek węgla. Fermentacja nie może przebiegać bez enzymów produkowanych przez drobnoustroje. Procesy fermentacji odbywają się w warunkach naturalnych od miliardów lat i w warunkach sztucznych stworzonych przez człowieka. Ogólny przebieg procesu opisuje równanie [1].



### 4. Etapy procesu fermentacji

Proces fermentacji można podzielić na cztery zasadnicze części [3]:

**Część I** – w tym etapie związki organiczne, nierozpuszczalne w wodzie, takie jak węglowodany, tłuszcze i białka zostają przeobrażane przez bakterie hydrolizujące, które wykorzystują do tego odpowiednie enzymy. Jednym z najważniejszych enzymów odpowiedzialnych za rozpad wiązań chemicznych w procesie hydrolizy jest hydrolaza. Kolejnym ważnym enzymem jest proteaza odpowiedzialna za rozpad białek. Natomiast enzymem zwany glikozydem odpowiada za „cięcie” tłuszczu na mniejsze porcje wykorzystywane w kolejnym etapie. Pierwsza faza w procesie fermentacji odpowiada za otrzymanie monomerów lub dimerów, które z kolei zasadniczo wpływają na kinetykę procesu fermentacji.

**Część II** – kwasogeneza – nazwa związana jest z powstawaniem kwasów organicznych z monomerów i dimerów powstałych w pierwszej części. Kwasy te zawierają najczęściej od jednego do sześciu atomów węgla w cząsteczce. Również na tym etapie powstają alkohole i aldehydy. Natomiast produktami ubocznymi są dwutlenek węgla i wodór cząsteczkowy. Droga do otrzymania metanu prowadzi głównie przez octany, wodór i dwutlenek węgla. Pozostałe kwasy, alkohole i aldehydy znajdujące się w komorze fermentacyjnej odgrywają marginalną rolę. Jednak aby następowała wzmożona intensyfikacja procesu powstawania metanu ilość kwasów zawierających

więcej niż dwa atomy węgla powinna być jak najmniejsza z tego względu, że nie są one przydatne mikroorganizmom bezpośrednio produkującym metan. Zostają one przetworzone w kolejnym etapie.

**Część III** – octanogeneza - w tej części procesu kwasy organiczne będące nieużyteczne w części II, zawierające głównie od trzech do sześciu atomów węgla, przekształcane są przez odpowiednie szczepy bakterii do kwasu octowego, wodoru i dwutlenku węgla. Dlatego ważne jest, aby w części drugiej procesu fermentacji powstało jak najwięcej kwasu octowego, który jest bardzo „lubiany” przez bakterie metanogene.

**Część IV** – metanogeneza – w tej części procesu powstaje metan. Z badań doświadczalnych i obliczeń stechiometrycznych wynika, że metan powstaje głównie z octanów [6]. Należy podkreślić, że ilość powstałych octanów powstających w drugiej części z monomerów i dimerów odpowiedzialna jest za część, która bezpośrednio przedkłada się na ilość metanu w biogazie. Dlatego też należy zwrócić szczególną uwagę na odpowiedni dobór substratów.

## 5. Właściwości gnojowicy

Gnojowica jest produktem powstałym przy chowie zwierząt w systemach bezściółkowych. Ma ona konsystencję płynną, powstała z odchodów zwierzęcych płynnych i stałych w naturalnej proporcji z dodatkiem wody technologicznej. Proporcja moczu do kału u bydła to jak 40% do 60% natomiast u trzody chlewnej 60% do 40% [7]. W gnojowicy znajduje się jeszcze woda, która pochodzi z mycia wymion, stanowisk oraz innych czynności sanitarnych. Obecnie w gnojowicy znajdują się jeszcze detergenty oraz antybiotyki, które w znaczny sposób mogą zmieniać właściwości gnojowicy pod kątem jej przydatności w biogazowni. Ustalenie wielkości optymalnych wskaźników ilościowych i jakościowych gnojowicy jest bardzo trudne. Na właściwości gnojowicy wpływa wiek oraz gatunek zwierząt. Ponadto zasadnicze znaczenie na właściwości gnojowicy ma również wydajność i sposób karmienia zwierząt oraz warunki klimatyczne.

W skład gnojowicy wchodzi ekskrementy zwierzęce, zanieczyszczenia występujące w czasie chowu zwierząt oraz woda. Ekskrementy wydzielane są z ciała poprzez ekskrecję jako pot, mocz, gaz i kał. Jednak mocz i kał stanowią podstawowe składniki gnojowicy. Kał może zawierać pozostałości nie strawione lub strawione paszy oraz w różnym stopniu rozkładu części roślin oraz substancje mineralne i wodę. W moczu znajdują się organiczne i nieorganiczne związki, w których mogą być enzymy, witaminy, hormony substancje białkowe lub nie białkowe zawierające azot. Ponadto w gnojowicy znajdują się bakterie i produkty ich przemiany, które pochodzą zarówno z moczu jak i kału.

## 6. Właściwości gliceryny

Gliceryna jest organicznym związkiem chemicznym z grupy cukroli - najprostszymi trwałymi alkoholami trójwodorotlenowymi. Jest jednym z podstawowych surowców wykorzystywanych w syntezie wielu związków chemicznych, m.in. niektórych gatunków mydeł. Glicerynę wykorzystuje się do produkcji pomadek, kremów oraz innych produktów kosmetycznych. Również glicerynę można wykorzystać jako jeden z substratów w produkcji materiałów wybuchowych. Głównym źródłem gliceryny w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym są tłuszcze roślinne i zwierzęce, które ulegają hydrolizie, w wyniku czego otrzymujemy glicerynę i mydło.

Obecnie jednak gliceryna pochodzi głównie z produkcji biodiesla, jako odpad. Wymagania Unii Europejskiej związane

z pozyskiwaniem energii ze źródeł odnawialnych powodują, że w Polsce coraz więcej powstaje biodiesla, czyli estrów metyloowych oleju rzepakowego. Wraz ze wzrostem produkcji biopaliw do zasilania silników z zapłonem samoczynnym rośnie ilość powstającej gliceryny, z którą są problemy, jeśli chodzi o zagospodarowanie. Dlatego też jedną z skuteczniejszych metod odzysku odpadowej gliceryny jest jej wykorzystanie jako wydajnego energetycznie substratu w biogazowni.

## 7. Geneza pracy i jej cel

Ubočnym efektem produkcji biopaliwa, którym jest biodiesel jest gliceryna. Zagospodarowanie gliceryny zgodne z literą obowiązującego prawa i opłacalne ekonomicznie jest ogromnym problemem dla firm prowadzących produkcję estrów lub biodiesla. Podstawowym kryterium prawnym odnośnie zagospodarowania odpadów poprodukcyjnych dla firm produkujących biopaliwa jest ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 r. Określa ona, że odpady można unieszkodliwiać wg listy procesów w załączniku nr 6 lub – co jest bardziej preferowane – odzyskiwać wg działań wymienionych w załączniku 5. W przypadku rolniczego zagospodarowania odpadów z produkcji biopaliw, spośród działań wymienionych w załączniku 5 mogą być brane pod uwagę przede wszystkim działania R3 (recykling lub regeneracja substancji organicznych, które nie są stosowane jako rozpuszczalniki (włączając kompostowanie i inne biologiczne procesy przekształcania) oraz R10 (rozprowadzenie na powierzchni ziemi, w celu nawożenia lub ulepszenia gleby lub rekultywacji gleby i ziemi) i R14 (inne działania prowadzące do wykorzystania odpadów w całości lub części lub do odzyskania z odpadów substancji lub materiałów, łącznie z ich wykorzystaniem, niewymienione w punktach od R1 do R13). Włączając biogazownię w odzysk gliceryny metodą R3 (inne biologiczne procesy przekształcania) wykorzystuje się cenne źródło pokarmowe dla mikroorganizmów, które są zdolne wyprodukować duże ilości biogazu bogatego w metan. Gliceryna faktycznie nie jest odpadem, lecz wręcz przeciwnie jest cennym substratem wsadowym w biogazowni. Dlatego podjęto pracę, której celem było porównanie wydajności w produkcji ilości i jakości biogazu z gnojowicy bydłowej i świńskiej z dodatkiem gliceryny rafinowanej.

## 8. Założenia badawcze

Dla realizacji założeń celu pracy przeprowadzone zostały badania efektywności wytwarzania biogazu na bazie gnojowicy bydłowej i gnojowicy świńskiej oraz gliceryny rafinowanej.

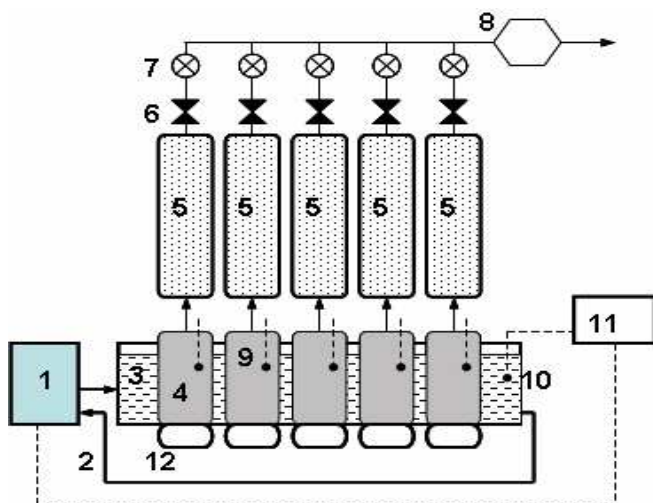
W celu zachowania optymalnej temperatury fermentacji komory biofermentora zostały wyposażone w system ogrzewania, gdyż według danych literaturowych optymalna temperatura dla produkcji biogazu to 37-40°C.

Badania zależności wytwarzania biogazu od parametrów procesu prowadzono na 10-komorowym fermentorze będącym na wyposażeniu Laboratorium Ekotechnologii Instytutu Inżynierii Rolniczej. Schemat budowy biofermentora przedstawiono na rys. 1. [4].

## 9. Zasada działania biofermentora i metodyka badawcza

Ogólna zasada działania biofermentora polega na tym, że w komorach o pojemności 2 dm<sup>3</sup> umieszczone są próbki substratów organicznych, a wskutek odcięcia od dostępu tlenu i dodatku zaszczepki fermentacyjnej odwzorowane są warunki fermentacji panujące we wnętrzu komory fermentacyjnej biogazowni. Szklane zbiorniki (komory) z próbkami umieszczone są w wodzie o regulowanej temperaturze, co przyspiesza proces fermentacji i pomaga odwzorować rzeczywiste warunki

panujące w biogazowni. Wytwarzający się w poszczególnych komorach biogaz jest odprowadzany do cylindrycznych zbiorników magazynująco-wyrównawczych, wypełnionych cieczą. Mieszanina o identycznym składzie znajduje się w dwóch biofermentorach w celu zwiększenia poprawności wyników [4].



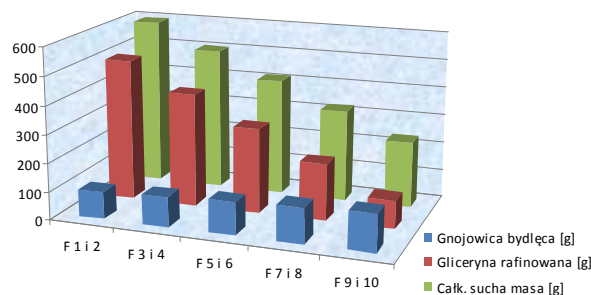
Rys. 1. Schemat fermentora do badań produkcji biogazu: Schemat biofermentora (sekcja komorowa): 1. Ogrzewacz wody z regulatorem temperatury, 2. Izolowane przewody cieczy ogrzewającej, 3. Płaszcz wodny o temp. 36-38°C, 4. Biofermentor z wsadem o pojemności 2 dm<sup>3</sup>, 5. Zbiornik na biogaz, 6. Zawory odcinające, 7. Przepływomierze gazowe, 8. Analityzatory gazowe (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S), 9. Sensory pH, 10. Sensor temperatury, 11. Centrala sterująco-rejestrująca, 12. Mieszadła magnetyczne wsadu

Fig. 1. Schema of the fermentor for investigations of biogas production: 1. Heater of water with regulator of temperature, 2. Incommunicado lines of heating liquid, 3. Water jacket of about 36-38°C, 4. Biofermentor with charge of capacity 2 dm<sup>3</sup>, 5. Reservoir for biogas, 6. Cutting off bolts, 7. Gas flow meters, 8. Gas analysers CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, 9. Sensors pH, 10. Sensor of temperature, 11. Headquarters steering – recording, 12. Magnetical stirrers of charge

## 10. Wyniki badań

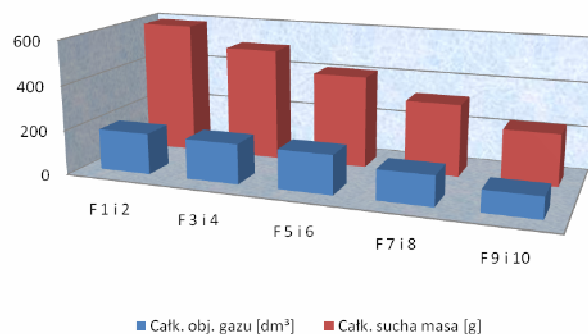
Analizowanymi substratami były gnojowica bydłęca, gnojowica świńska, oraz gliceryna rafinowana z produkcji biopaliw. Mieszanina dobrana była tak, aby zawartość gliceryny wahała się pomiędzy 100 g a 500 g ze stopniowaniem co 100 g. Ilość gnojowicy była w przedziale 1000g do 1400 g ze stopniowaniem 100 g. Proces fermentacji metanowej przeprowadzono w warunkach mezofilnych w temperaturze 39°C. Okres badań trwał 45 dni do samoistnego wygaszenia procesu fermentacji. Wykorzystana w badaniach gnojowica bydłęca miała suchą masę 9,5%, gnojowica świńska 8,0% natomiast gliceryna rafinowana 99,7%. Gnojowica bydłęca pochodziła z gospodarstwa wielkoobszarowego posiadającego ponad 300 krów dojnych. Gnojowica świńska pochodziła również z gospodarstwa wielkoobszarowego posiadającego ponad 5000 sztuk trzody chlewnej hodowanych na rusztach.

Na rys. 2 i 5 przedstawiono skład mieszaniny w poszczególnych biofermentorach, natomiast na rys. 3 i 6 przedstawiono wpływ ilości suchej masy na ilość wyprodukowanego biogazu, a na rys. 4 i 7 przedstawiono wpływ składu mieszaniny na produkcję metanu i dwutlenku węgla.



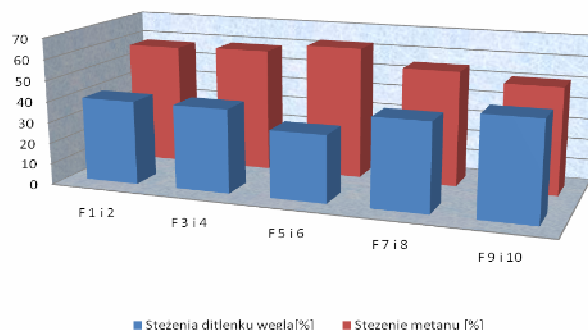
Rys. 2. Skład mieszanin wykorzystanych w badaniach: gnojowica bydłęca z gliceryną rafinowaną

Fig. 2. Composition of mixtures used in the investigations: dung with glycerin refined



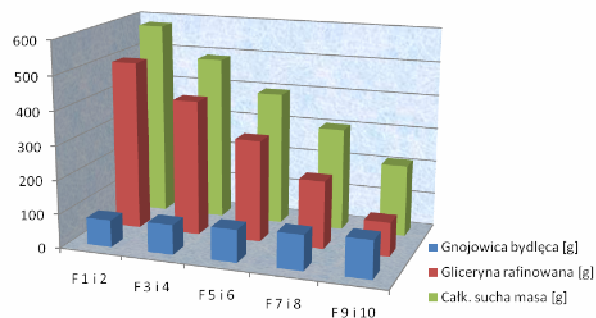
Rys. 3. Wpływ gliceryny rafinowanej na ilość wyprodukowanego biogazu z gnojowicą bydłęcą

Fig. 3. Influence of refined glycerin on quantity of biogas produced with dung



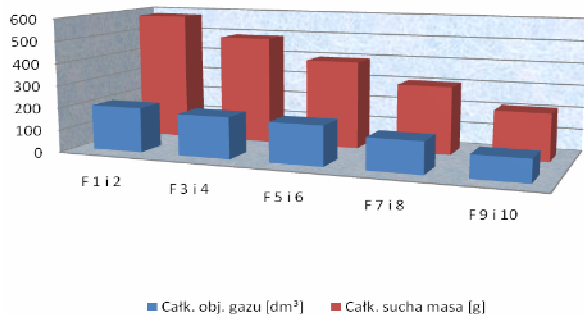
Rys. 4. Wpływ dodatku gliceryny rafinowanej z gnojowicą bydłęcą na produkcję metanu i dwutlenku węgla

Fig. 4. Influence of refined glycerin addition with dung on the production of methane and carbon dioxide

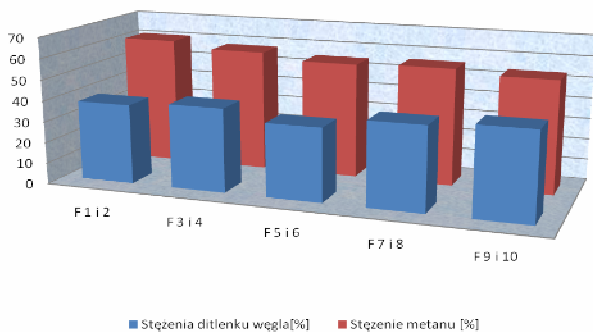


Rys. 5. Skład mieszanin wykorzystanych w badaniach: gnojowica świńska z gliceryną rafinowaną

Fig. 5. Composition of mixtures used in the investigations: pig manure with refined glycerin



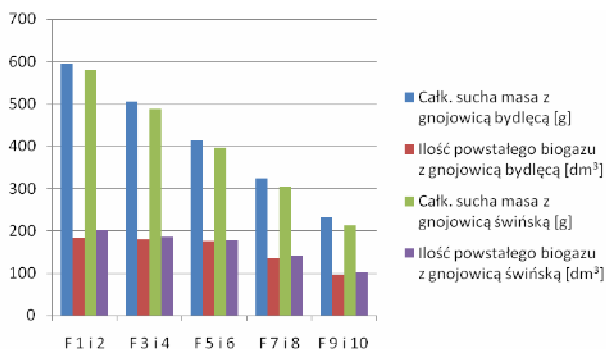
Rys. 6. Wpływ gliceryny rafinowanej na ilość wyprodukowanego biogazu z gnojowicą świńską  
 Fig. 6. Influence of refined glycerin on the quantity of biogas produced with pig manure



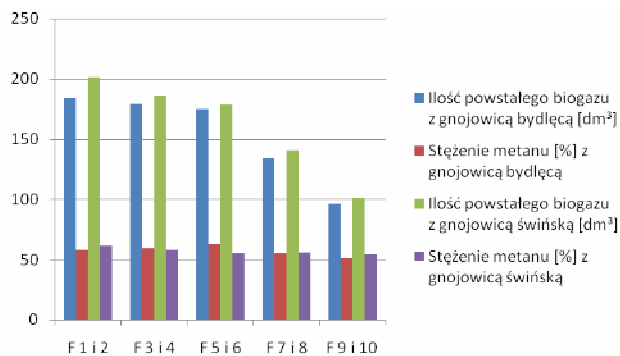
Rys. 7. Wpływ dodatku gliceryny rafinowanej z gnojowicą świńską na produkcję metanu i dwutlenku węgla  
 Fig. 7. Influence of refined glycerin addition with pig manure on the production of methane and carbon dioxide

Rys. 8 przedstawia wpływ ilości suchej masy dla gnojowicy bydłowej i świńskiej z dodatkiem gliceryny rafinowanej na ilość wytworzonego biogazu, a rys. 9 przedstawia ilość powstałego biogazu i stężenie metanu w tym biogazie.

W komorach F1 i F2 zawartość gliceryny była największa. Natomiast do komór F9 i F10 zawartość gliceryny obniżała się stopniowo do poziomu 100g.



Rys. 8. Wpływ ilości suchej masy dla gnojowicy bydłowej i świńskiej z dodatkiem gliceryny rafinowanej na ilość wytworzonego biogazu  
 Fig. 8. Influence of quantity of dry mass for dung and pig manure with addition of refined glycerin on quantity of produced biogas



Rys. 9. Ilość powstałego biogazu i stężenie metanu  
 Fig. 9. Quantity of formed biogas and methane concentration

## 11. Wnioski

1. Gliceryna rafinowana jest bardzo dobrym wsadem do biogazowni ze względu na korzyści wynikające z ilości i jakości produkowanego biogazu z jej udziałem w mieszankach.
2. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że gnojowica świńska wraz z gliceryną daje większe objętości biogazu niż gnojowica bydłowa z gliceryną.
3. Dla pary fermentorów F5 i F6 stężenie metanu dla mieszaniny gnojowicy bydłowej i gliceryny w otrzymanym biogazie było większe niż dla mieszaniny gnojowicy świńskiej i gliceryny. Potwierdza to jakościowy wpływ gnojowicy bydłowej.
4. Możliwe jest sterowanie składem wsadu do biogazowni pod kątem ilości i jakości otrzymanego biogazu.
5. Odpowiednia dla procesu ilość suchej masy nie gwarantuje pozyskiwania największej ilości biogazu o największym stężeniu metanu.

## 12. Literatura

- [1] Buswell A. M., Mueller H.F.: Mechanism of methane formation. Ind. Eng. Chem. 1952, 44, 550.
- [2] Dyrektywa 2001/77/WE.
- [3] Faulstich M., Bilitewski B.: Stand der Technik der Biogasanlagen, Beiträge zur Abfallwirtschaft – Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten Technische Universität Dresden, Band 7: Anaerobe biologische Abfallbehandlung, Drezno, 1998, s. 9-33.
- [4] Pilarski K., Adamski M.: Perspektywy wytwarzania biogazu przy uwzględnieniu mechanizmów reakcji w zakresie analizy ilościowej i jakościowej procesów fermentacji. Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering. 2009, Vol. 54 (1) s. 81-86.
- [5] Schink B.: Energetics of Syntrophic Cooperation in Methanogenic Degradation Microbiology and Molecular, Biology reviews, 1997, 61 (2), 262-280.
- [6] Smith M.R., Zinder S.H., Mah R.A.: Microbial methanogenesis from acetate, Proc. Biochem. 1980, 15:34-39.
- [7] Tietjew C., Bardtke D.: Wirkung tierischer Exkremente auf Boden, Pflanze und Gewässer. Abfälle aus der Tierhaltung., Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart 1977.

Praca ta została wykonana w ramach projektu badawczego MN i SW nr N313 050036 „Technologie odzysku odpadów z wytwarzania biopaliw ciekłych i gazowych”.