

WARUNKI PROWADZENIA PROCESU FERMENTACJI METANOWEJ W BIOGAZOWNI

Streszczenie

Podczas produkcji biogazu następuje rozkład substancji organicznej w beztlenowym procesie, jakim jest fermentacja metanowa. Efektem jest nie tylko metan, ale również pełnowartościowy nawóz organiczny. Proces biologicznego rozkładu biomasy zachodzi tylko przy ściśle określonych warunkach fizykochemicznych, z których najważniejszymi są: brak dostępu do tlenu i światła, odpowiednie pH czy temperatura. Biorąc pod uwagę fakt, że na proces wpływ mają również inne parametry, w artykule opisano przebieg fermentacji metanowej uwzględniając wpływ wybranych warunków na prawidłowość przebiegu tego procesu.

Słowa kluczowe: biogazownia, fermentacja metanowa, mikroorganizmy, warunki środowiskowe, inhibitory

Wprowadzenie

Proces fermentacji metanowej zachodzi przy udziale mikroorganizmów anaerobowych, które rozkładają substancje organiczne z wytworzeniem metanu i dwutlenku węgla. Może on przebiegać zarówno w ekosystemach naturalnych, jak i sztucznie stworzonych przez człowieka, ale jedynie w środowisku całkowicie pozbawionym tlenu i światła oraz w zakresie określonego przedziału temperaturowego [2].

Cały proces dzieli się na cztery etapy: hydrolizę, kwasogenezę, octanogenezę oraz metanogenezę (rys. 1), przy czym, każda z tych faz wymaga specyficznych warunków środowiskowych i udziału odpowiednich grup mikroorganizmów.

Podczas hydrolizy polimery organiczne, takie jak węglowodany, tłuszcze i białka, rozkładane są przez enzymy bakterii do rozpuszczalnych monomerów i dimerów - monocukrów, kwasów tłuszczowych aminokwasów [3].

W fazie kwasogenezy, nazywanej inaczej zakwaszającą, następuje przetworzenie produktów hydrolizy i substancji chemicznych rozpuszczonych w wodzie do krótkołańcuchowych kwasów organicznych, alkoholi, aldehydów, dwutlenku węgla oraz wodoru. Odpowiedzialnymi za ten proces są głównie bakterie acydogenne. Charakterystycznym efektem ubocznym tej fazy jest bardzo nieprzyjemny i intensywny zapach powstałych produktów.

Na etapie octanogenezy zachodzi rozkład wyższych kwasów do kwasu octowego, dwutlenku węgla i wodoru. Pod względem termodynamicznym jest to jeden z najtrudniejszych etapów. Wymagana jest tu bowiem syntrofia octanogenów z metanogenami, czyli dosłownie mówiąc „wspólne jedzenie”. To stwierdzenie odnosi się do współżycia organizmów, gdzie jeden produkuje, a drugi konsumuje wodor.

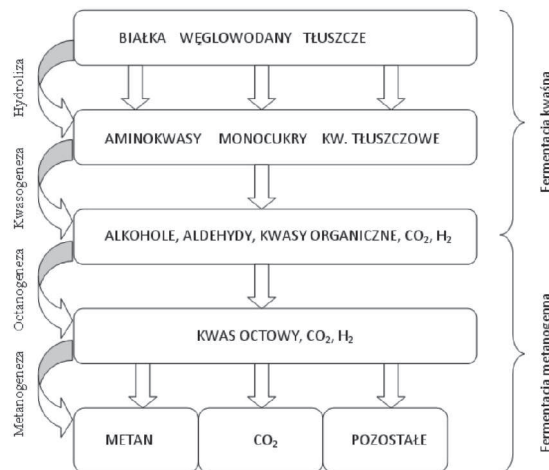
Ta faza jest decydująca, jeśli chodzi o produkcję biogazu, ponieważ wszelkie przemiany kwasów organicznych są źródłem ok. 25% ilości octanów i 11% wodoru [3].

Podczas metanogenezy przy udziale bakterii metanogennych oraz ditlenku węgla (CO_2) wytwarza się głównie metan (CH_4) i w mniejszych ilościach siarkowodor (H_2S), amoniak (NH_3) oraz woda (H_2O) [3, 6].

Etapy hydrolizy i kwasogenezy mają wspólną nazwę „kwaśna fermentacja”, gdyż głównymi produktami w czasie ich przebiegu są H_2 , CO_2 , kwas octowy, kwas propionowy, kwas mlekowy, kwas walerianowy, kwas masłowy, alkohol etylowy. Natomiast fazy octanogenezy i metanogenezy nazywa się „fermentacją metanogenną”, gdyż bezpośrednio odpowiadają za produkcję metanu (rys. 1).

W przemianach fermentacji metanowej prędkość, w jakiej tworzą się produkty pośrednie jednej fazy jest proporcjonalna do ich rozkładu w kolejnej. Najkorzystniejszy przebieg całkowitego rozkładu biomasy uzyskuje się przy jednakowych prędkościach przemian, jakie zachodzą w fermentacji kwaśnej i metanogennej. Jakikolwiek zmiany spowalniające przebieg hydrolizy i acydogenezy mają niekorzystny wpływ na bieg kolejnych faz. Powoduje to bowiem zmniejszenie ilości składników pośrednich wykorzy-

stywanych przez bakterie kolejnych etapów - octanogenezy i metanogenezy. Nie ma to jednak znaczącego wpływu na zahamowanie fermentacji metanogennej. Proces ten zachodzi, lecz z negatywnym skutkiem, jakim jest mniejsza ilość metanu w końcowej fazie [3].



Źródło: opracowanie własne na podst. [3, 6] / Source: own study upon [3, 6]

Rys. 1. Przebieg fermentacji metanowej
Fig. 1. Proces of methane fermentation

Cel pracy

Celem pracy było przedstawienie najważniejszych parametrów wpływających na przebieg rozkładu biomasy podczas fermentacji metanowej w biogazowni z uwzględnieniem mikroorganizmów uczestniczących w procesie. Opisano warunki środowiskowe, w których przebieg procesu jest najbardziej skuteczny, a także wskazano jego inhibitory.

Warunki prowadzenia procesu fermentacji

Proces fermentacji metanowej przebiega przy udziale mikroorganizmów w określonych warunkach środowiskowych, które w znacznym stopniu wpływają na aktywność i szybkość przemian. Jednocześnie pH środowiska, temperatura, wymiar cząstek, zasolenie, stężenie substancji pokarmowych i wilgotność są warunkiem dla prawidłowego przebiegu procesu, które zwiększą szybkość prowadzenia procesu oraz jakość i skład wytworzonego biogazu.

➤ Mikroorganizmy

Podstawowymi grupami mikroorganizmów, biorących udział w beztlenowym przekształcaniu substancji organicznych są:

- bakterie kwasotwórcze,
- bakterie octanowe,
- bakterie metanogenne.

Na etapie hydrolizy i kwasogenezы, czyli w czasie „fermentacji kwaśnej” główny udział mają bakterie z rodzaju *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Clostridium*, *Bifidobacterium*, a w mniejszym stopniu rodzaje *Streptococcus*, *Enterobacterium*.

Bakterie octanowe, takie jak *Syntrophomonas* sp. i *Syntrophobacter* sp. są odpowiedzialne za przetwarzanie produktów fermentacji kwaśnej w octany i wodór, które stanowią podstawę dla działania bakterii metanogennych. Zarówno bakterie kwasowe jak i octanowe charakteryzują się długim czasem generacji i są bardzo wrażliwe na zmiany środowiska.

Bakterie metanogenne są bardzo zróżnicowane pod względem morfologicznym - występują w postaci pałeczek, spirali lub ziarniaków. Wyspecjalizowały się w przyswajaniu i przetwarzaniu określonych składników. Czas ich generacji waha się w granicach 15-18 godzin [3]. Szybkość ich wzrostu zależy w dużej mierze od temperatury, a wraz z jej zwiększaniem rośnie tempo ich rozwoju. Optymalne warunki metanogenezy to temperatura 35-45°C i pH ok. 7. Niekorzystny wpływ na jakość i ilość biogazu mają nagłe zmiany temperatury nawet o 2°C. Dlatego bardzo ważne jest, aby zaprojektowany system prowadzenia fermentacji metanowej zapewniał stałą temperaturę dla poszczególnych procesów z ma-ksymalnymi wahaniami nie przekraczającymi 1°C/dobę [3, 4].

Zachowanie kinetycznej równowagi w poszczególnych fazach fermentacji jest ważnym elementem do prawidłowego jej przebiegu. Bakterie metanogenne są odpowiedzialne za zamknięcie procesu przemian i muszą mieć zapewnione sprzyjające do tego celu warunki środowiskowe. Zakłócenie jakiegokolwiek z trzech pierwszych faz może spowodować osłabienie działalności bakterii metanogennych i pociągnąć za sobą negatywne skutki w postaci drastycznego spadku ilości produkowanego biogazu.

➤ Warunki środowiskowe

■ Odczyn pH procesu

Optymalne pH dla procesu waha się w granicach 4,5-7,5 i jest zależne od fazy fermentacji metanowej. Związki takie jak słabe kwasy (kwas węglowy, kwas fosforowy, lotne kwasy organiczne, siarkowodor) i słabe zasady (wodorotlenek amonu), kształtują pojemność buforową układu i decydują o wartości pH [7].

Skład chemiczny substratów wsadowych oraz całkowite obciążenie komory ładunkiem organicznym mają wpływ na obecność i stężenie składników buforujących układ.

Obciążenie komory w odpady bogate w organiczne związki azotu, powoduje wytworzenie dużej ilości amoniaku, co wpływa na pojemność buforową układu. Utrzymanie odpowiedniego i stałego pH jest możliwe dzięki równowadze węglanowej.

Wartość pH decyduje o całym procesie fermentacji. Jest odpowiedzialna za rozwój bakterii metanogennych, gdyż nawet niewielkie wahania powodują zaburzenia w ich namnażaniu. W zależności od fazy wymagana jest inna wartość pH i tak dla fermentacji kwaśnej odpowiednie jest 5,2-6,3, a dla fermentacji metanogennej 6,8-7,2. W przypadku, gdy odczyn środowiska jest zbyt niski, można go podwyższyć przez dodanie wapna palonego, węgla sodu, węgla wapnia lub sody kaustycznej. Najlepszym rozwiązaniem jest niedopuszczenie do skumulowania się lotnych kwasów organicznych. Odpowiednie zaprojektowanie procesu pozwoli w znacznym stopniu ograniczyć niechciane zakwaszenie środowiska.

■ Związki pokarmowe

Azot, związki węgla, fosfor, siarka i inne pierwiastki są jednymi z podstawowych związków pokarmowych do zachowania odpowiedniej żywotności mikroorganizmów.

Azot to istotny składnik do syntezy aminokwasów, białek czy kwasów nukleinowych. Niestety, poza fosforem i siarką, jest on jednym z deficytowych składników ekosystemu. W odpowiedniej fazie przekształcony do amoniaku powoduje zobojętnienie kwasów, wyprodukowanych przez mikroorganizmy fermentacyjne i przyczynia się do utrzymania pH w granicach 7.

Bardzo ważnym elementem jest również stosunek C:N. Optymalna wartość odpowiada ilorazowi w granicach 10:1 - 25:1, niektóre pozycje literaturowe wskazują na 100:3 jako maksymalną wartość C:N. W przypadku przekroczenia wartości maksymalnej

azot będzie wykorzystany przez bakterie fermentacji metanogennej i zmniejszy to ilość produkowanego biogazu. Jeżeli iloraz spadnie poniżej najniższej wartości, azot zostanie uwolniony w formie amoniaku i podwyższy odczyn środowiska. To z kolei zakłóci stan równowagi azotowej i toksycznie wpłynie na bakterie metanogenne. Dowiedzono, że amoniak (NH₃) jest ponad 20-krotnie bardziej toksyczny niż jon amonowy.

Iloraz ChZT:N uważany jest za optymalny, gdy wynosi od 400:7 do 1000:7, stosunek N:P:S = 7:1:1, a C:N:P:S = 600:15:5:1.

Oprócz wyżej opisanych substancji stanowiących podstawę rozwoju bakterii, również sód, żelazo, magnez, wapń, rozpuszczalne formy potasu oraz pierwiastki śladowe (miedź, cynk, selen, nikiel, molibden, mangan) są niezbędnymi do ich metabolizmu. Jednak zasobność odpadów rolniczych w odpowiednie ilości wymienionych składników nie wymaga korygowania skład wsadu [3].

■ Zasobność w wodę

Podstawą życia większości organizmów jest woda, stąd jej zawartość w masie fermentacyjnej jest istotna zarówno dla rozwoju mikroorganizmów, jak i ma wpływ na strukturę i właściwości biomasy. W związku z tym, parametrem który ma szczególne znaczenie, jest zawartość suchej masy wsadu. Optymalna jest ona, gdy nie przekracza 12-15%, bo wtedy substraty można łatwo przepompowywać pomiędzy urządzeniami.

Zawartość wody podczas fermentowania zmienia się, stąd mówi się o podziale na fermentację mokrą, półsuchą i suchą. Jako mokrą rozumie się fermentację, w której ilość suchej masy nie przekracza 15% i zazwyczaj jest to 8-12%. Półsuchą określa się wtedy, gdy zawartość suchej masy wynosi około 20%. Kiedy wartość ta zostanie przekroczona fermentację taką nazywa się suchą. W przypadku zbyt małej ilości wody w masie proces biologicznego rozkładu może zostać zakłócony [3, 4, 8].

■ Temperatura

Temperatura procesu jest bardzo ważnym elementem prawidłowo prowadzonego rozkładu substancji organicznej. Należy jednak pamiętać, że poszczególne rodzaje bakterii wymagają różnej temperatury dla swojej aktywności [8], wiąże się to z zawartością wody w komórkach i im jest ona niższa, tym większa jest odporność termiczna organizmów. Zdecydowana większość bakterii to mezofile, dla których optimum wzrostu jest w granicach 25-45°C. Bakterie termofilne natomiast tolerują temperatury powyżej 55°C i wyższe. Stąd dobierając temperaturę procesu należy ją dopasować do bakterii poszczególnych etapów metagenety. Odpowiednie zwiększenie temperatury korzystnie wpływa na parametry fizyczne takie jak wzrost szybkości reakcji, zmniejszenie lepkości i napięcia powierzchniowego, a to znacznie ułatwia transport masy [3].

W zależności od zakresu temperatur, w jakich prowadzona jest fermentacja, można wyróżnić 3 jej typy: psychrofilną, mezofilną i termofilną (tab. 1).

Z punktu widzenia szybkości przemian, można zawęzić zakresy temperaturowe (tab. 1), i tak optimum dla działalności bakterii mezofilnych wynosi 30-35°C, a dla termofilnych 52-55°C (rys. 2).

Tab. 1. Typy fermentacji w zależności od temperatury i odpowiadające im rodzaje bakterii

Table 1. Types of fermentations depends of temperature and corresponding types of microbes

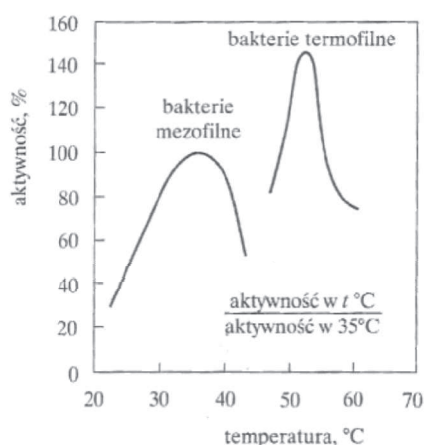
Typ fermentacji	Rodzaj bakterii	Zakres temperatur	Wrażliwość temperaturowa
psychrofilna	psychrofilne	5-25°C	±2°C/h
mezofilna	mezofile	25-45°C	±1°C/h
termofilna	termofilne	45-60°C	±0,5°C/h

Źródło: opracowanie własne na podst. [3, 6] / Source: own study upon [3, 6]

Instalacje, które pracują w zakresie działalności bakterii mezofilnych są szerzej rozpowszechnione niż pozostałe. Wynika to z tego, że uzysk gazu w tym zakresie temperatur jest najwyższy i zachowuje się przy tym dobrą stabilność procesu. W przypadku konieczności przeprowadzenia higienizacji wsadu celem unieszkodliwienia drobnoustrojów chorobotwórczych (są to przede wszystkim bakterie należące do mezofili), używa się bakterii termofilnych, a dodatkowym atutem jest wtedy wysoki uzysk biogazu [8].

Tab. 2. Wykaz inhibitorów i ich dopuszczalne stężenia [3, 8]
Table 2. The list of inhibitors and their limits values [3, 8]

Inhibitor	Stężenie			
Sód	między 6 a 30 g/l (w przystosowanych kulturach do 60 g/l)			
Potas	od 3 g/l			
Wapń	od 2,8 g/l CaCl ₂			
Magnez	od 2,4 g/l MgCl ₂			
Azot amonowy	stymulacja 0,05-0,2 g/l	bez wpływu 0,2-1 g/l	inhibicja przy pH 7,4-7,6 1,5-3 g/l	toksyczny >3 g/l
Amoniak	od 0,15 g/l			
Siarka	od 50 mg/l H ₂ S, 100 mg/l S ²⁻ , 160 mg/l Na ₂ S (w przystosowanych kulturach do 600 mg/l Na ₂ S i 1000 mg/l H ₂ S)			
Metale ciężkie	jako wolne jony: od 10mg/l Ni, od 40 mg/l Cu, od 130 mg/l Cr, od 340 mg/l Pb, od 400 mg/l Zn	w formie węglanowej: od 160 mg/l Zn, od 170 mg/l Cu, od 180 mg/l Cd, od 530 mg/l Cr ³⁺ , od 1750 mg/l Fe	metale ciężkie mogą być wylapywane i neutralizowane przez siarczki	
Kwasy tłuszczowe	kwas izomasłowy: działa hamująco już od 50 mg/l			



Rys. 2. Aktywność mikroorganizmów mezofilnych i termofilnych w różnych temperaturach [3]

Fig. 2. Activity of mesophilic and thermophilic microorganisms in different temperature [3]

➤ Substancje toksyczne - inhibitory

Mikroorganizmy fermentacyjne są wrażliwe na niektóre substancje chemiczne dostarczane wraz z surowcami lub będącymi produktami pośrednimi w procesie rozkładu. Nazywa się je inhibitorami, a ich toksyczny wpływ zależy od formy, w jakiej występują, stopnia stężenia oraz obecności innych substancji szkodliwych znajdujących się w masie fermentacyjnej (tab. 2).

Nadmiar azotu staje się inhibitorem dla procesu metanogenezy, gdyż spowalnia wzrost bakterii i zakłóca cały proces rozkładu. Może nawet doprowadzić do zniszczenia całej populacji mikroorganizmów i zahamowania fermentacji. Powyżej 3 g/l działa toksycznie na metanogeny, a w przedziale 1,5-3 g/l przy odpowiednim pH jest inhibitorem. Stąd też stosunek C:N nie powinien przekraczać 100:3.

Również powstający z nadmiaru azotu amoniak hamuje fermentację, dlatego wsad z dużą zawartością odchodów zwierzęcych powinien być rozwodniony (odchody zwierzęce zawierają dużo azotu amonowego).

Innym sposobem obniżenia zawartości amoniaku jest zwiększenie ilorazu C:N poprzez dodanie składnika o wysokiej zawar-

tości węgla, np. słomy. Przy małych stężeniach (0,05-0,2 g/l) amoniak działa stymulująco lub obojętnie (0,2-1 g/l), natomiast wartość wynosząca około 3 g/l toksycznie wpływa na metanogeny [1].

Kolejnym z toksycznych inhibitorów jest tlen, który powoduje zaburzenie działalności bakterii, a następstwem jest wzrost stężenia wodoru, ograniczenie rozwoju octanogenów i zaburzenie całego łańcucha beztlenowego rozkładu. Wynikiem tego jest zahamowanie fermentacji już przed octanogenezą i zakwaszenie środowiska.

Pozostałymi substancjami niekorzystnie wpływającymi na proces fermentacji są metale ciężkie, jak np.: miedź, nikiel, chrom w ilościach powyżej 0,1 g/l. Potas, wapń czy magnez stają się toksyczne w ilościach powyżej 2,4 g/l. Toksyczny wpływ mają również pestycydy i detergenty zawarte w masie dostarczonej do komory fermentacyjnej [1, 3, 5].

Podsumowanie

Wyszczególnienie parametrów, przy których proces fermentacji metanowej jest najbardziej skuteczny, w kontekście pozyskiwania metanu, ma ogromne znaczenie. Zapewnienie mikroorganizmom optymalnych warunków środowiskowych jest istotne, by proces ten przebiegał bez zakłóceń, jak również zapewniał możliwie maksymalny rozkład biomasy oraz intensyfikował udział metanu w biogazie.

Bibliografia

- [1] Curkowski A. i in.: Biogaz - produkcja i wykorzystanie. Mazowiecka Agencja Energetyczna, Warszawa, 2009.
- [2] Dłużewska A.: Technologia żywności. Cz. 2. WSiP, Warszawa, 2001.
- [3] Jędrzak A.: Biologiczne przetwarzanie odpadów. PWN, Warszawa, 2008.
- [4] Kujawski O.: Przegląd technologii produkcji biogazu - część druga. Czysta Energia, 2010, 1(101).
- [5] Lewandowski W.M.: Proekologiczne odnawialne źródła energii. WNT, Warszawa, 2006.
- [6] Schomaker A.H.H.M., Boerboom A.A.M., Visser A. Pfeifer A.E.: Anaerobic digestion of agro-industrial wastes: information networks. Technical Summary on Gas Treatment. AD - NETT, Project FAIR-CT96-2083, 2000 (<http://www.ad-nett.net>).
- [7] Wellinger A., Baserga U., Edelmann W., Egger K., Seiler B.: Biogas-Handbuch, Grundlagen - Planung - Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen", Verlag Wirz - Aarau, 1991.
- [8] <http://www.agroenergetyka.pl>.

CONDITIONS OF CONDUCTING OF METHANE FERMENTATION IN BIOGAS PLANT

Summary

In biogas production occurs decomposition of organic matter in the anaerobic digestion process. The result is not only methane, but also a full-fledged organic fertilizer. The biological decomposition of biomass occurs only at very specific physico-chemical conditions, which are: lack of access to oxygen, light, suitable pH or temperature. However, these are only the basic factors, because in reality the process of biogas production is affected by many more items. Considering the fact, that the process is also affected by other parameters, this article describes the process of methane fermentation considering the effect of selected conditions on the regularity of this process.

Key words: biogasworks, methane fermentation, micro-organisms, environmental conditions, inhibitors