Rozwiązania technologiczne instalacji do wytwarzania biogazu z surowców roślinnych

Technology solutions for installation of biogas production from vegetable waste

MICHAŁ ZALEWSKI, ANDRZEJ CHMIELEWSKI, JACEK PALIGE,
OTTON ROUBINEK, RYSZARD WIERZCHNICKI, JANUSZ USIDUS

W związku z narastającym zapotrzebowaniem na energię w świecie są podejmowane działania, których celem jest zwiększenie potencjału dostępności do energii poprzez rozwój źródeł odnawialnych. Zgodnie z zasadami przyjętymi w oparciu o polską strategię energetyczną, do roku 2020 w każdej gminie powinny funkcjonować biogazownie rolnicze produkujące energię elektryczną i ciepło o mocy 3 MW. Obecnie w świecie istnieje wiele rozwiązań technologicznych stosowanych w procesie otrzymywania biogazu. Technologie pochodzą głównie z Niemiec, Danii i krajów skandynawskich. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej we współpracy z Uniwersytetem Warmińsko – Mazurskim w Olsztynie podjął próbę wdrożenia polskiego rozwiązania technicznego wytwarzania biogazu z odpadów roślinnych i spożywczych. Badania zostały przeprowadzone na eksperymentalnej biogazowni w Szewni Dolnej a wyniki zostały przedstawione w tym artykule.

The increasing demand for energy requires taking action which aim is increasing the potential availability of energy through the development of renewable sources. Under the rules adopted on the basis of Polish energy strategy, to 2020 in each municipality shall operate agriculture biogas plants producing electricity and thermal power of 3 MW power. Currently in the world there are many technological solutions used in the biogas production. These solutions mainly come from Germany, Denmark and Scandinavian countries. The Institute of Nuclear Chemistry and Technology in collaboration with the University of Warmia and Mazury in Olsztyn made an attempt of using polish, technical innovations of biogas production from selected vegetable and food waste. The examinations were conducted on the experimental biogas plant in Szewnia Dolna and the results were presented in this article.

W związku z narastającym zapotrzebowaniem na energię w świecie są podejmowane działania, których celem jest zwiększenie potencjału dostępności do energii poprzez rozwój źródeł odnawialnych. Zgodnie z zasadami przyjętymi w oparciu o polską strategię energetyczną, do roku 2020 w każdej gminie powinny funkcjonować biogazownie rolnicze produkujące energię elektryczną i ciepło o mocy 3 MW [3]. Surowcem do produkcji biogazu mają być rośliny energetyczne i odpady rolnicze. Obecnie w świecie istnieje wiele rozwiązań technologicznych stosowanych w procesie otrzymywania biogazu. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej we współpracy z badaczami reprezentującymi SEP z Zamościa podjął próbę wdrożenia polskiego rozwiązania technicznego wytwarzania biogazu z odpadów roślinnych i spożywczych oraz uczestniczy w budowie i eksploatacji polskiego rozwiązania technicznego wytwarzania biogazu z odpadów roślinnych i spożywczych.

Charakterystyka wytwarzania biogazu

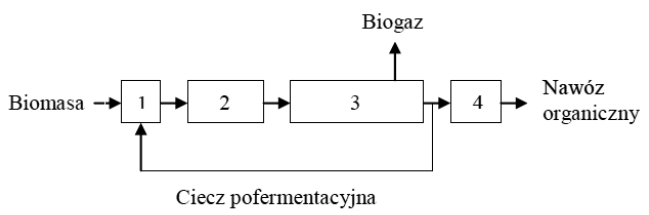
Fermentacja metanowa

Biogaz powstaje na drodze beztlenowej fermentacji metanowej, przy udziale zróżnicowanej populacji mikroorganizmów, podczas której następuje rozkład złożonej materii organicznej do zredukowanego produktu gazowego [1,4,5]. Biogaz w swoim składzie zawiera głównie metan i dwutlenek węgla. Proces wytwarzania biogazu składa się z czterech głównych etapów. W pierwszym etapie złożona, nierozpuszczalna w wodzie frakcja organiczna podlega hydrolizie do rozpuszczalnych w wodzie monomerów (aminokwasy, cukry proste, kwasy tłuszczowe). Następnie grupa mikroorganizmów beztlenowców rozkłada produkty hydrolizy do lotnych kwasów tłuszczowych, alkoholi, wodoru i dwutlenku węgla (acidogeneza). Kolejnym etapem jest acetogeneza, dzięki której z produktów acidogenezy wytwarzane są substraty metanogenne, czyli kwas octowy, wodór i dwutlenek węgla. Ostatnim etapem jest metanogeneza, przebiegająca dwoma drogami: w pierwszej jako substrat wykorzystywany jest kwas octowy, w drugiej wodór i dwutlenek węgla. Bakterie acetogenne są producentami wodoru. Z kolei metanogeny odpowiedzialne za produkcję metanu podczas ostatniego etapu fermentacji metanowej, wymagają do przeżycia obecności wodoru. Powyższe wymagania środowiskowe sprawiają, że te dwie grupy mikroorganizmów współżyją ze sobą w symbiozie [2,6,7].

Schemat i opis pracy instalacji ćwierć technicznej do produkcji biogazu w Szewni Dolnej

Doświadczalna instalacja do wytwarzania biogazu została wybudowana w Szewni Dolnej. Proces oparty jest o rozwiązania techniczne polskiego patentu nr 197595 „Sposób i układ wytwarzania metanu i energii elektrycznej i ciepła" autorstwa K. Chrznowski,

mgr inż. Michał Zalewski, dr inż. Jacek Palige, dr inż. Otton Roubinek, dr inż. Ryszard Wierzchnicki – Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, prof. dr hab. inż. Andrzej Chmielewski – Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie; Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, inż. Janusz Usidus – Stowarzyszenie Elektryków Polskich



Rys.1. Schemat blokowy instalacji w Szewni Dolnej:
1 - zbiornik na biomasę,
2 - hyrolizer,
3 - fermentor,
4 - zbiornik na ciecz pofermentacyjną

A. Kryłowicz, J. Usidus. W instalacji wytwarzania biogazu wykorzystuje się technologię anaerobowej przeróbki biomasy prowadzonej w sposób dwustopniowy – rozdział hydrolizy od fermentacji. Na rys. 1 przedstawiono schemat blokowy instalacji.

Surowiec podawany jest do zbiornika na biomasę (1), gdzie zostaje zmieszany z wodą technologiczną i zostaje skierowany poprzez pompę rotorową z rozdrabniaczem do hydrolizera (2). Odciek pofermentacyjny wraz z bakteriami metanowców zawrócony rurociągiem z fermentora (3) do hydrolizera powoduje przyspieszenie procesu hydrolizy oraz pozwala na uzyskanie odpowiedniej ilości suchej masy w zawiesinie. Sprawdzane jest pH, temperatura otrzymanej mieszaniny oraz stężenie tlenu w gazie. Zhydrolizowana biomasa transportowana jest za pomocą pompy do fermentora. Zawiesina w komorze fermentacyjnej mieszana jest za pomocą systemu pomp. Biogaz może być odprowadzany z nad powierzchni swobodnej mieszaniny fermentacyjnej do zbiornika biogazu. Przefermentowana biomasa odprowadzana jest do zbiornika cieczy pofermentacyjnej (4). Przepływ biogazu oznaczany jest przez licznik gazowy, a także przez urządzenie wyporowe przepływu gazu.

Zaletami instalacji są: rozdzielenie procesu hydrolizy od fermentacji, większa stabilność prowadzenia procesu, krótszy czas przebywania, wyższe obciążenie komór fermentacyjnych suchą masą, większa wydajność procesu dwustopniowego w stosunku do jednostopniowego.

Bioreaktor do hydrolizy jest to jednoczęściowy, poziomy zbiornik o objętości Vh = 1,5 m^3 posiadający właz oraz wziernik. Wykonany został z polietylenu (PE-HD). Zbiornik jest zaizolowany termicznie warstwą waty szklanej. Mieszanina gazów - dwutlenek węgla i usuwane przez niego powietrze z biomasy, posiada ujście u góry zbiornika.

Bioreaktor do fermentacji

Jest to jednoczęściowy zbiornik zamknięty o objętości Vf = 8 m^3. Zbiornik posiada właz do fermentora oraz wziernik. Zbiornik pracujący w pozycji poziomej został wykonany z polietylenu (PE-HD). Zbiornik jest zaizolowany termicznie warstwą waty szklanej. Zhydrolizowana biomasa jest wprowadzana do zbiornika fermentacji wlotem biomasy za pomocą rurociągu. Zawiesina wodna biomasy, która ulega fermentacji zajmuje około 70% objętości zbiornika. Nad powierzchnią lustra znajduje się „poduszka" gazowa biogazu o objętości około 2 m^3. Górna część zbiornika posiada wylot biogazu z fermentora.

Proces mieszania

Zawartość komory fermentacyjnej nie jest jednorodna. Nie mieszana objętość bioreaktora ulega rozwarstwieniu. Powierzchnia pokryta jest warstwą wyflotowanych zawiesin a dno zawiera zagęszczony osad. Jest to zjawisko niekorzystne, redukujące szybkość przemian biochemicznych, a więc istotnym parametrem fermentacji metanowej jest zatem stopień wymieszania zawartości bioreaktora.

Osad fermentacyjny ma postać aglomeratów kłaczków. Zewnętrzna część aglomeratu otoczona jest bakteriami kwasogennymi, bakteriami redukującymi siarczany oraz bakteriami homooctanowymi wiążącymi wodór z dwutlenkiem węgla, produkującymi octany. Pod zewnętrzną warstwą występują bakterie homooctanowe i metanowe zużywające wodór i dwutlenek węgla. W części środkowej dominują bakterie metanowe, rozkładające octany. Podczas wzrostu liczby pęcherzy gazowych i ich uwalniania oraz generacji konwekcyjnych strumieni ciepła przez dodawanie świeżej zagrzanej pożywki, występuje naturalny sposób mieszania w komorze fermentacyjnej. Jednak naturalne mieszanie nie jest wystarczające dla osiągnięcia optymalnej wydajności produkcji biogazu, dlatego w fermentorach montuje się mieszadła mechaniczne, urządzenia pneumatyczne lub pompy hydrauliczne. Najprostszym sposobem mieszania substratu jest ciągłe dodawanie świeżego wsadu. W instalacji tej zastosowano system hydrauliczny zapewniający jednocześnie transport zawiesiny z hydrolizera do fermentora. Dodatkowo ruch wymuszony zawiesiny uzyskiwany jest wskutek działania pomp cyrkulacyjnych. Rozmieszczono rury wylotowe w dolnej części fermentora. Przetłaczana pompami zawiesina zasila fermentor strugą swobodną spadającą na powierzchnię cieczy rozbijając korzuch powstały podczas procesu fermentacji metanowej. System ten sprawdził się w praktyce. Przeprowadzono również symulacje numeryczne (metodami CFD) w celu potwierdzenia skuteczności hydromieszania zawiesiny fermentacyjnej w fermentorach. Obecnie, prawie wyłącznie stosuje się symulację komputerową nieustalonego, trójwymiarowego przepływu płynu przy użyciu programu CFD Computational Fluid Dynamics. Wizualizacja wektorów prędkości, linii prądu i trajektorii punktów materialnych pomaga użytkownikowi zrozumieć proces mieszania i identyfikację problemów (przestrzenie martwe, częściowe mieszanie, przepływ tłokowy). Dzięki dyskretyzacji i numerycznemu rozwiązaniu cząstkowych równań różniczkowych opisujących przepływ, możliwe jest przybliżone wyznaczenie rozkładu prędkości, ciśnienia, temperatury i innych parametrów w przepływie. Program CFD bazuje na równaniu Naviera - Stokesa. Jednym z modeli stosowanych w CFD jest model rozwiniętej burzliwości k-ε (rozwiązywane są dodatkowe równania transportu dla energii kinetycznej burzliwości (k) i dyssypacji energii kinetycznej burzliwości (ε)). Substraty poddawane fermentacji metanowej są płynami nienewtonowskimi i ich właściwości reologiczne znacząco wpływają na charakter przepływu, dlatego konieczne jest rozwinięcie modelu CFD o właściwości reologiczne płynu.

Opis pracy instalacji

Instalacja biogazowa rozpoczęła swoją pracę od zaszczepienia florą bakteryjną (pobraną z Miejskiej Biologicznej Oczyszczalni Ścieków w Zamościu) mieszanki substratów kiszonki kukurydzy i słomy (pozostałość po kolbach kukurydzy). Surowcem użytym do celów rozruchowych była trawa i jej kiszonki. Po ustabilizowaniu parametrów pracy, instalację przestawioną na pracę na mieszance: kiszonki kukurydzy z obornikiem o dużej zawartości słomy rzepaczanej oraz do korekty pH używano serwatkę. W przyszłości przebadane zostaną surowce takie jak: wywar pogorzelniany, odpadowa frakcja glicerynowa, gnojowica, ślazowiec, lucerna, proso, buraki pastewne, a uzyskane wyniki posłużą do zoptymalizowania kompozycji mieszanek.

Wyniki prac badawczych na instalacji ćwierć technicznej do produkcji biogazu w Szewni Dolnej

W trakcie prac badawczych na instalacji określono optymalne parametry procesu załadunku materiałów do instalacji (rozdrobnienie, częstotliwość podawania materiałów, częstotliwość i intensywność hydromieszania) oraz zbadano wsad na zawartość suchej masy, suchej masy organicznej i nieorganicznej oraz określono stosunek węgla do azotu (C:N) wykorzystując analizator elementarny. Codziennie pobierano próbki cieczy ze zbiornika ze wsadem, z hydrolizera i fermentora oraz zbiornika z cieczą pofermentacyjną w celu oznaczenia pH oraz przy użyciu przenośnego fotometru stężenia następujących składników: ChZT, amoniak (NH_3, NH^{4+}), kadm, żelazo, potas, mangan, miedź, azotany (NO_3^-), azotyny (NO_2^-), lotne kwasy tłuszczowe (LKT), siarczki, azot ogólny, fosfor ogólny (P, PO_4^{3-}). Zabezpieczono również próbki wody technologicznej używanej przy przygotowywaniu wsadu, w celu określenia jej składu chemicznego.

Przy użyciu przenośnych mierników gazu mierzono raz na dobę stężenia: CH_4, CO_2, O_2, H_2S, H_2 w uzyskiwanym biogazie oraz zabezpieczono próbki biogazu do analizy chromatograficznej wykonanej po zakończeniu badań na terenie Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej.

Instalacja zaopatrzona była w urządzenia pomiarowe do mierzenia temperatury cieczy w hydrolizerze i fermentorze oraz pomiar ciśnienia biogazu w hydrolizerze i fermentorze.

Podsumowanie

Zastosowany oraz przebadany w warunkach doświadczalnych w instalacji w Szewni Dolnej system hydromieszania zawiesiny w hydrolizerze oraz fermentorze zabezpiecza mieszanie cieczy w całej objętości instalacji.

Przeprowadzone analizy chemiczne składu substratów wykazują, że należy zachować ostrożność w trakcie komponowania wsadu hydrolizera w celu uniknięcia zasilania instalacji surowcem, w którym mogą wystąpić pierwiastki i związki chemiczne będące inhibitorami fermentacji. Należy śledzić pochodzenie i historię oraz warunki składowania przerabianych substratów.

Dla oznaczenia zawartości suchej masy (s.m.) i suchej masy organicznej (s.m.o.) badaną próbkę materiału wsadowego suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105°C i ważono co godzinę, aż do uzyskania stałej masy. Następnie próbkę spalano w temperaturze 550°C, aż do wypalenia części organicznej (pozostała tylko część nieorganiczna). Równolegle prowadzono oznaczenie stosunku masowego zawartości węgla do azotu w próbkach dostarczonej biomasy. Pomiary były wykonane na Analizatorze Elementarnym Flash 1112 NCS. Pomiar zawartości węgla i azotu w próbce organicznej prowadzony jest poprzez wydzielenie z substancji organicznej azotu w formie gazowej N_2 i węgla w postaci CO_2. Preparatykę i pomiary wykonano na analizatorze elementarnym, wyposażonym w kolumnę chromatograficzną rozdzielającą mieszaniny otrzymanych gazów. Pierwszym krokiem oznaczenia było przygotowanie suchej, homogenicznej próbki. Wewnątrz Analizatora Elementarnego znajdują się dwa reaktory kwarcowe: pierwszy - utleniający, o temperaturze pracy ok. 1050°C, przeznaczony do spalania próbki i całkowitego utleniania powstałych w procesie produktów oraz drugi wypełniony opiłkami miedzi o temperaturze 650°C, przeznaczony do zredukowania powstałych tlenków azotu do wolnego azotu atmosferycznego N_2. Powstałe w wyniku spalania gazy: azot i dwutlenek węgla, po pochłonięciu w adsorbencie zawartej w nich wody, transportowane są przez gaz nośny (hel) do kolumny chromatograficznej w celu ich separacji, a następnie na detektor w celu określenia ich koncentracji w próbce. Efektem pomiaru jest chromatogram, za pomocą którego w oparciu o krzywą kalibracyjną wyznaczany jest udział procentowy węgla i azotu w spalonej próbce organicznej.

Tabela 1. Wyniki analizy surowca

Substrat	Sucha masa (%)	Sucha masa organiczna (%)	C:N
Obornik na słomie rzepaczanej	21,7	62,6	23,99
Kiszonka kukurydzy	36,6	63,4	38,52
Serwatka	6	80	-
Trawa świeża	18	74	16
Kiszonka trawy	20	75	30

W celu uzyskania składu ilościowego badanych próbek wykorzystuje się analizę spektrofotometryczną przeprowadzoną przy użyciu spektrofotometru FOTOMETR PF-12 i odczynników NANOCOLOR. Spektrofotometr pełni jednocześnie funkcję fotometru (dokonywanie pomiarów fotometrycznych dla określonych długości fali światła). Zgodnie z danymi literaturowymi, analiza fotometryczna, wykazała wysoki spadek wartości ChZT w cieczy pofermentacyjnej w porównaniu z cieczą z hydrolizera, co świadczy o prawidłowym przebiegu procesu fermentacji metanowej.

Analiza fotometryczna wykazała występowanie w cieczy pofermentacyjnej kwasu octowego, który nie został, w wystarczającym stopniu przetworzony, w procesie metanogenzy. Zaleca się wydłużenie czasu przebywania poprzez recyrkulację cieczy w fermentorze lub zastosowanie kolejnego stopnia fermentacji w drugim fermentorze, co zwiększy uzysk biogazu w procesie.

Uzyskane stężenie CH_4 w fermentorze wyniosło 58%–69%. Wyniki są nieznacznie lepsze niż podają dane literaturowe. Analiza chromatograficzna potwierdziła, że zawartość CH_4 w zabezpieczonych próbkach wynosiła od 58% do 69%.

Uzyskiwany w procesie biogaz charakteryzował się zawartością H_2S (540–1300 ppm). Uzyskane wyniki badań wskazują, że w instalacji przemysłowej ewentualne podwyższenia zawartości siarkowodoru będą mogły być korygowane w fermentorze poprzez dodatek niewielkich ilości soli żelaza. Ilość wodoru nie przekracza 1,5%.

Pomiary ciśnienia biogazu i objętości przestrzeni biogazowej pozwoliło oszacować uzysk biogazu na poziomie około 0,35–0,46 m^3/kg suchej masy, pomimo realizacji procesu w temperaturze poniżej 30°C (zalecane w danych literaturowych 36°C).

Biogazownie to sposób na utylizację odpadów rolniczych, spożywczych, poubojowych i przetwarzania tych odpadów na biogaz. Badania prowadzone przez Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie i SEP Zamość pozwolą na wprowadzenie polskich roz-

wiązań do budowanego w kraju przemysłu biogazowego. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej przygotowuje założenia projektowo konstukcyjne będące częścią etapu badawczego: *„Założenia systemowe biogazowni i mikrobiogazowni rolniczej. Optymalizacja parametrów konstrukcyjnych biogazowni i mikrobiogazowni"* w ramach projektu strategicznego: *„Zaawansowane technologie pozyskiwania energii"*.

LITERATURA

[1] Bastone D., Karakshev D., *Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactor*, Appl. Envir. Microbiology 71, 2005, 331-338.
[2] Leven I., Errikson A. R. B., *Effect of process temperature on bacterial and archael communities in two methanogenic bioreactors treating organic household waste*, FEMS Microbiol. Ecol. 59, 2007, 683-693.
[3] Popczyk J., *Przestrzeń Polska a bezpieczeństwo energetyczne*, 2008.
[4] Szewczyk K., *Analiza aspektów procesowych otrzymywania biogazu z surowców roślinnych*, Politechnika Warszawska, 2010.
[5] Weiland P., *Biogas production: current state and perspectives*, Appl. Microbiol. Biotechnol. 85, 2010, 849-860.
[6] Weiland P., *Biomass digestion in agriculture: a successful pathway for the energy production and waste treatment in germany*, Eng. Life Sci. 6, 2006, 302-309.
[7] Weiland P., *Biogaz produkcja wykorzystywanie*, Institut fur Energetik und Umwelt, 2005.

■