



# Biogaz – szybko, wydajnie i opłacalnie

## Sposoby modyfikacji technologii fermentacji metanowej

Technologie biogazowe oferują możliwość utylizacji wielu uciążliwych odpadów z jednoczesną produkcją energii odnawialnej. Istotną jest uniwersalność metody, zwłaszcza w odniesieniu do wilgotnych odpadów organicznych, których inne formy neutralizacji (np. spalanie, zgazowanie, piroliza) są na ogół nieopłacalne z uwagi na konieczność ich wcześniejszego energochłonnego osuszenia.

Istnieją jednak pewne ograniczenia biotechnologiczne, które powodują, że produkcja biogazu z niektórych surowców jest trudna i mało opłacalna, a wynika to głównie z niskiej biodostępności związków organicznych i/lub mineralnych, które w nich występują, lub z obecności zbyt wysokich stężeń inhibitorów procesu. Należy bowiem pamiętać, że procesy zachodzą tak szybko, na ile pozwala im składnik lub czynnik limitujący, czyli występujący w nadmiarze lub w niedomiarze.

Proces fermentacji metanowej jest podzielony na kilka etapów, z których każdy zachodzi z udziałem wielu grup współzależnych mikroorganizmów. Produkty przemiany związków organicznych jednej grupy bakterii stają się pokarmem dla kolejnej. Powstający w ostatnim etapie fermentacji cenny dla nas metan jest odpadem metabolicznym bakterii, który uwalnia się jako jeden z gazowych produktów tych przemian. W przypadku niskiej biodostępności związków organicznych w substracie już pierwsza grupa bakterii ma trudności z ich trawieniem (hydrolizą), co jest przyczyną osłabienia wydajności całego procesu. W związku z tym podejmowane są próby wzbogacenia technologii biogazowych np. o możliwość suplementacji lub katalizy oraz o procesy wstępnej obróbki substratu, które czynią go bardziej podatnym na działania enzymów bakteryjnych i tym samym zwiększają wydajność i/lub szybkość powstawania biogazu, podnosząc jednocześnie opłacalność przedsięwzięcia, jakim jest budowa i eksploatacja biogazowni. Przykładowo dzięki przyśpieszeniu odfermentowania substratu następuje skrócenie jego średniego czasu przebywania (HRT) w fermentorze. To z kolei umożliwia projektowanie biogazowni z mniejszymi fermentorami, co istotnie wpływa na obniżenie kosztów inwestycyjnych.

Należy zaznaczyć, że stosowane w artykule pojęcie „wydajność” – to ilość biogazu uzyskiwana z jednostki masy substratu, co jest związane ze stopniem jego odfermentowania. Szybkość fermentacji – rozumiana tu jako ilość biogazu powstająca w jednostce czasu z jednostkowej objętości roboczej fermentora, często pozostaje w bezpośrednim związku z wydajnością poprzez tzw. obciążenie fermentora substratem, co wyraża się z kolei np. masą substratu jaka trafia w ciągu doby do 1 m<sup>3</sup> objętości roboczej fermentora. Można przyjąć, że wzrostowi stopnia odfermentowania na ogół towarzyszy wzrost tempa fermentacji, natomiast wzrost szybko-

ści fermentacji nie musi oznaczać zwiększenia stopnia odfermentowania substratu. Często oprócz wzrostu szybkości i/lub wydajności produkcji biogazu obserwuje się wzrost udziału [%] metanu w biogazie. Osiągane rezultaty zależą to od właściwości substratu oraz od typu wprowadzonej modyfikacji.

Poniżej przedstawiono i krótko opisano wybrane zabiegi i techniki stosowane w celu poprawy wydajności, stabilności i opłacalności produkcji biogazu.

Jak wyżej wspomniano – fermentacja metanowa przebiega dzięki działaniu enzymów. Ich aktywność przejawia się poprzez oddziaływanie ze związkami organicznymi obecnymi w substracie. To oddziaływanie jest tym lepsze i intensywniejsze, im łatwiej cząsteczce enzymu jest przyłączyć się do cząsteczek substratu, a więc nie bez znaczenia jest wielkość powierzchni kontaktu między nimi. Ta powierzchnia rośnie wraz ze stopniem rozdrobnienia surowca, czego końcowym efektem jest na ogół szybsze odfermentowanie oraz większa wydajność produkcji uzyskiwana z jednostki masy substratu.

Rozdrobnienie i dezintegracja (hydroliza) substratu może być prowadzona na kilka sposobów. Integralną metodą w niemalże każdej biogazowni jest rozdrobnienie mechaniczne, które zachodzi podczas pompowania, transportowania i dozowania substratu w urządzeniach do tego przeznaczonych. Uzyskiwany standardowo stopień rozdrobnienia nie gwarantuje jednak maksymalnego wykorzystania substancji organicznej do produkcji biogazu, dlatego stosuje się niekiedy metody niszczące strukturę substratu, takie jak np. oddziaływanie ultradźwiękami, wysoką temperaturą i ciśnieniem oraz związkami chemicznymi lub egzoenzymami.

Hydroliza termiczna prowadzona jest poprzez działanie na wstępnie rozdrobniony substrat (lub mieszanke kosubstratów) wysoką temperaturą (100–200°C) i ciśnieniem w czasie od kilku do kilkunastu minut. W końcowym etapie często następuje gwałtowne rozprężanie, co powoduje rozerwanie ścian komórkowych i uwolnienie zawartych w nich związków organicznych i mineralnych. Uwolnienie tych ostatnich eliminuje konieczność suplementacji mikroelementów. Dzięki zastosowaniu hydrolizy termicznej biomasa fermentuje szybciej, wyższy jest stopień jej odfermentowania, co jest równoznaczne z istotną redukcją suchej masy. Podczas

Tab. 1. Wybrane z literatury przykłady różnych sposobów podnoszenia wydajności fermentacji metanowej, które uzyskano w skali laboratorium i/lub znalazły zastosowanie w skali przemysłowej

Lp.	Sposób	Uwagi
1	Właściwe połączenie odpowiednich kosubstratów w proporcjach, które gwarantują ich maksymalne w danych warunkach odfermentowanie.	Rodzaj stosowanych kosubstratów jest silnie zdeterminowany ich dostępnością w danej lokalizacji i w związku z tym nie zawsze może być optymalny. Należy wówczas optymalizować proporcje między nimi, bowiem niewłaściwy ich dobór może skutkować obniżeniem wydajności fermentacji. Aby bakterie otrzymywały dostateczną porcję substancji pokarmowych stosunek C:N:P:S, powinien wynosić: 600:15:5:1;
2	Suplementacja – dodatek mikroelementów, poprzedzony analizami laboratoryjnymi	Kontrolowany dodatek mikroelementów takich jak, np. Ni, Cu, Mo, Zn, Co, Mn, Fe i in., do poziomu optymalnego poprzez zastosowanie dedykowanego dla danej biogazowni preparatu – niweluje skutki hamowania fermentacji przez tzw. składnik limitujący (występujący w niedomiarze lub nadmiarze);
3	Usuwanie siarkowodoru	Dodatek soli żelazowych (np. chlorku żelaza) dzięki czemu następuje wiązanie toksycznego dla bakterii siarkowodoru może skutkować wzrostem wydajności produkcji metanu i biogazu. Obniżenie stężenia siarkowodoru ogranicza konieczność suplementacji mikroelementami, które są wiązane przez siarkowodor do postaci niedostępnej dla bakterii;
4	Dodatek substancji wspomagających	W warunkach laboratoryjnych i w skali przemysłowej stwierdzono, że dodatek takich substancji jak: bentonit, fosforyt, zeolit, a także węgiel drzewny, żel silikonowy, pektyny, węgiel drzewny, alkohol poliwinylowy, kaolin, proszek aluminiowy i inne, mogą poprawiać wydajność, szybkość i stabilność fermentacji metanowej, np. <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dodatek węgla drzewnego do stabilnie pracującego fermentora (w skali laboratorium) zaowocował wzrostem produkcji biogazu o 17-35%;</li> <li>- Dodatek żelu silikonowego do stabilnie pracującego (w skali laboratorium) fermentora spowodował wzrost produkcji biogazu o ~100% i wzrost stężenia metanu w biogazie z 62% do ~73%;</li> </ul>
5	Inokulacja wyselekcjonowanymi szczepami bakterii	Wzbogacanie populacji bakterii w fermentorze o szczepy produkujące enzymy, które hydrolizują np. celulozę – podnosi szybkość fermentacji i stopień odfermentowania substratów. <ul style="list-style-type: none"> <li>- Inokulacja fermentora zasilanego mieszaną osadu ściekowego, gnojowicy wieprzowej, i topinamburem – szczepem produkującym celulazę oraz wodór - <i>Caldicellulosyruptor saccharilyticus</i> spowodował wzrost szybkości produkcji biogazu o 60-70%;</li> </ul>
6	Immobilizacja bakterii uczestniczących w procesie fermentacji	Przestrzeń fermentora wypełnia się np. kształtkami z tworzywa, które stanowią podstawę do której przylegają bakterie, dzięki czemu w znacznie mniejszym stopniu są wymywane z układu podczas odbierania osadu przefermentowanego. Uzyskuje się wyższą koncentrację bakterii w układzie = większa wydajność fermentacji i możliwość stosowania większych obciążeń fermentora;
7	Hydroliza biologiczna (z recykulacją)	Fizyczne rozdzielenie fazy hydrolizy i właściwej fermentacji między min. dwa fermentory, z których II-gi jest zasilany hydrolizatem z I-go, I-szy właściwym substratem i tzw. recykulatem z II-go. Prawidłowo zaprojektowany układ hydrolizer-fermentor umożliwia wydajną fermentację trudno-rozkładalnych związków organicznych, podnosi stopień i szybkość odfermentowania substratu. Np. wstępna hydroliza biologiczna gnojowicy bydłowej – poprzez przetrzymanie 1-2 dni w 30-35°C powoduje wzrost wydajności produkcji biogazu o 17-19% i wzrost stężenia metanu z 68-75% do 75-86%; Dwuetapową fermentację stosuje się również w biogazowniach zasianych np. wysłódkami z buraka cukrowego oraz odpadami z gastronomii;
8	Hydroliza termiczna	Działanie na substraty wysoką temperaturą (100-200°C) i ciśnieniem zakończone gwałtownym rozprężeniem powoduje ich dezintegrację i uwolnienie do roztworu łatwo-przyswajalnych związków organicznych, co wzmacnia stopień odfermentowania, szybkość produkcji biogazu i ułatwia odwadnianie osadów pofermentacyjnych;
9	Dezintegracja za pomocą ultradźwięków	SONIFIKACJA, czyli działanie wysokimi energiami ultradźwięków powoduje dezintegrację na poziomie pojedynczych komórek – uwalniając obecne w nich szybko fermentujące związki organiczne – podnosząc tym samym możliwą do uzyskania ilość biogazu z jednostki masy substratu;
10	Dezintegracja chemiczna lub enzymatyczna	Działanie na substrat – przed fermentacją substancjami takimi jak zasada sodowa, handlowe preparaty enzymów hydrolitycznych (glikozydazy, proteazy, lipazy), lub dodatek tzw. autolizatów – powodują mniej lub bardziej posuniętą depolimeryzację wielkocząsteczkowych związków organicznych – podnosząc tym samym wydajność i szybkość fermentacji. <ul style="list-style-type: none"> <li>- Przetrzymanie odpadów roślinnych (liści drzew owocowych) przez 7 dni przed kofermentacją z gnojowicą z dodatkiem 1% NaOH może przynieść nawet 100% wzrost wydajności produkcji biogazu;</li> <li>- Zastosowanie tzw. autolizatów jako dodatku wspomagającego fermentację osadów ściekowych spowodowało wzrost wydajności produkcji biogazu o 8,1-86,4%, w zależności od użytych proporcji między lizatem a substratem i od sposobu przygotowania autolizatu;</li> </ul>
11	Rozdrabnianie mechaniczne surowców przeznaczonych do fermentacji za pomocą: młynów kulowych, koloidalnych i innych	Następuje wzrost powierzchni kontaktu enzymów z substratem, co skutkuje wzrostem wydajności produkcji biogazu i metanu; wymaga jednak sporych nakładów energetycznych – przez co metoda jest rzadko stosowana w skali przemysłowej;

hydrolizy termicznej następuje też bardzo skuteczna sterylizacja, co gwarantuje eliminację patogenów i umożliwia stosowanie przefermentowanej masy na cele nawozowe. Wzrost wydajności produkcji biogazu może przekroczyć 100% – zależnie od parametrów hydrolizy i typu substratu.

Podobne efekty dezintegracji można osiągnąć poprzez zastosowanie ultradźwięków. Ich oddziaływanie na biomasę powoduje mechaniczne rozbicie jej struktury oraz reakcje sonochemiczne, które są efektem kawitacji. Zjawisko to objawiające się powstawaniem tzw. pęcherzyków kawitacyjnych skutkuje lokalnymi, gwałtownymi zmianami ciśnienia (~1000 atm) i temperatury (nawet do ok. ~5000 K) oraz drganiami cząstek z szybkością nawet 400 km/h. Obecne w obrębie kawitacji cząsteczki wody mogą ulegać rozbiciu do wolnych rodników, które reagują z rozpuszczonymi wielkocząsteczkowymi substancjami, powodując ich hydrolizę. Istnieje odwrotnie proporcjonalna zależ-

ność między częstotliwością stosowanych ultradźwięków a średnicą pęcherzyków kawitacyjnych, przy czym im większe pęcherzyki – tym większe siły ścinające generują w swoim sąsiedztwie i efektywniej rozbijają biomasę. Z tego powodu na ogół najlepsze rezultaty otrzymuje się stosując ultradźwięki o niskich częstotliwościach, rzędu 20 kHz. Poza częstotliwością ultradźwięków na efektywność rozbicia cząstek biomasy istotny wpływ ma ich moc oraz czas oddziaływania.

Zastosowanie ultradźwięków do rozbijania biomasy przed fermentacją skutkuje wzrostem wydajności produkcji biogazu o kilkanaście do kilkudziesięciu procent, przy czym obserwuje się również ustabilizowanie procesu poprzez szybszą konwersję lotnych kwasów tłuszczowych w metan, co jednocześnie zapobiega zakwaszeniu układu przy ponadnormalnym obciążeniu fermentora masą organiczną. Stwierdzono również, że wydajność produkcji biogazu z masy organicznej rośnie, jeżeli poddać ją

działaniu enzymów produkowanych przez wybrane szczepy bakterii lub pleśni. W szczególności dotyczy to mikroorganizmów z rodzaju *Actinomyces* produkujących enzymy rozkładające β-glukany tj. np. celulozę (endo- i egzoglukanazy oraz β-glukazany); enzymy te tną (hydrolizują) na mniejsze fragmenty cząsteczki celulozy obecne w materiale roślinnym i zbudowane z wielu tysięcy cząstek glukozy połączonych w łańcuchy. Enzymatycznie pocięta celuloza zawiera cząsteczki, których biodostępność jest znacznie większa niż jej naturalna postać, dzięki czemu produkcja biogazu jest szybsza i wydajniejsza.

Podobne rezultaty obserwuje się również po dodaniu do fermentora bakterii *Caldicellulosyruptor saccharilyticus*, które produkują nie tylko enzymy celulolityczne, ale również wodór, którego odpowiednia podaż w środowisku może istotnie wpłynąć na wydajność produkcji biogazu. Znane są wyniki badań, które dowodzą, że dodatek tych mikroorgani-

zmów do stabilnie pracującego fermentora spowodował wzrost produkcji biogazu nawet o 60–70%.

Dodatkiem intensyfikującym produkcję biogazu i zwiększającym stabilność fermentacji mogą być niektóre mocno rozdrobnione (sproszkowane) skały. Wzrost wydajności produkcji biogazu z gnojowicy o 10–15% otrzymuje się np. poprzez dodatki fosforytów. Podobnie działają bentonity. Z kolei w obecności zeolitów wydajność produkcji może wzrosnąć nawet o kilkadziesiąt procent przy jednoczesnym poprawieniu stabilności procesu.

Mechanizm „katalizy” polega na tym, że minerał dodany do fermentora staje się podstawą lub lepiszczem, dzięki któremu łatwiej dochodzi do tzw. agregacji i immobilizacji bakterii metanowych, a przez to do zagęszczenia ich populacji w fermentorze. Ponadto, na drodze tzw. wymiany jonowej uwalniają się do roztworu np. korzystne dla przebiegu procesu jony magnezu i wapnia, a wiążą toksyczny dla mikroorganizmów amoniak. Wtórny efekt ich stosowania jest również znaczne obniżenie stężenia lotnych kwasów tłuszczowych i wzrost zasadowości, co niejednokrotnie umożliwia zwiększenie ilości dozowanych odpadów. Należy zaznaczyć, że dla określonego zestawu kosubstratów konieczna będzie inna dobową dawkę katalizatora, a ponieważ minerały te, dostępne w handlu, są stosunkowo drogie – zasadne jest przeprowadzenie wstępnych badań w warunkach laboratoryjnych, które zoptymalizują ich dozowanie.

Wyniki badań omawiane w wielu publikacjach dowodzą, że również dodatek takich substancji, jak: pektyny, węgiel drzewny, alkohol poliwinylowy,

kaolin, żel silikonowy, proszek aluminiowy i in. mogą poprawiać wydajność, szybkość i stabilność fermentacji metanowej. Niekiedy suplementacji wymagają mikroelementy, takie jak np.: Cr, Cu, Ni, Zn, Fe i in., które nie zawsze są dostępne w substracie w wystarczających ilościach. Stwierdzono np., że podniesienie zawartości jonów niklu w dozowanym substracie o 2,5–5 ppm może spowodować wzrost szybkości powstawania biogazu i wzrost wydajności o ok. 55%.

Należy zaznaczyć, że wymienione powyżej (również w tabeli) metody intensyfikacji produkcji biogazu nie wyczerpują jej długiej listy, którą można by uzupełnić po przestudiowaniu dostępnej literatury naukowej. Istotne jest jednak, że spora ich część, jakkolwiek dała pozytywne rezultaty, nie wyszła poza półtechniczną skalę laboratoriów lub może mieć jedynie lokalny zasięg zastosowania. Wynika to najczęściej ze zbyt wysokich kosztów stosowania lub np. z opracowania danej innowacji w celu poprawy opłacalności produkcji biogazu ze ściśle określonego i rzadkiego substratu, lub z zastosowania jedynie lokalnie występujących suplementów czy katalizatorów, których pozyskanie i transport poza region ich występowania byłby nieopłacalny.

Rozpatrując możliwość zintensyfikowania produkcji biogazu zawsze trzeba mieć na uwadze ogólny bilans energetyczny procesu. Oddziaływanie mechaniczne, termiczne, termochemiczne albo chemiczne na substrat wymaga określonych nakładów energetycznych (i finansowych) i w związku z tym należy tak dobierać i optymalizować metody wspomagania fermentacji, aby otrzymane efekty rekompensowały

nam zawiązką poniesione na ten cel nakłady inwestycyjne. Pierwszym krokiem, który można podjąć są badania w skali laboratorium, które umożliwią sprawdzenie osiągniętych efektów i optymalizację parametrów procesu.

#### Literatura:

1. Yadwika, Santosh, T.R. Sreekrishnan, Sangeeta Kolhli, Vinnet Rana: Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques – a review, *Bioresource Technology* 95 (2004) 1–10
2. Jeongsik Kim, Chulhwan Park, Tak-Hyun Kim, Myunggu Lee, Sangyong Kim, Seung-Wook Kim, Jinwon Lee: Effects of Various Pretreatments for Enhanced Anaerobic Digestion with Waste Activated Sludge, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 95, No. 3, 271–275, 2003
3. Zavacky Martin: Biogas Production Enhancement by Ultrasonic Disintegration of Biomass
4. Dahanyos M., Zabranska J., Jenicek P.: Innovate technology for the improvement of the anaerobic methane fermentation; *Pergamon*, vol. 36, No 6–7, 1997, p. 333–340
5. Taherzadeh M.J., Karimi K.: Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production, *International Journal of Molecular Science*, no 9, 2008, 1621–1651
6. Bagi Z., Acs N., Balint B., Harvath L., Dobo K., Perei K.R., Rakhely G., Kovacs K.L.: Biotechnological intensification of biogas production. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2007, 76:473–482

#### ■ dr inż. Artur Olesienkiewicz

Laboratorium Biotechnologiczne  
firmy Biogaz Zeneris Sp. z o.o.

REKLAMA