

Trening za bioplin

***Zagreb
siječanj 2010***

Michael Köttner

**Uvod u biologiju fermentora
Radni parametri AD**



Internationales
Biogas und
Bioenergie
Kompetenzzentrum

Principi procesa bioplina

1 Proces bioplina

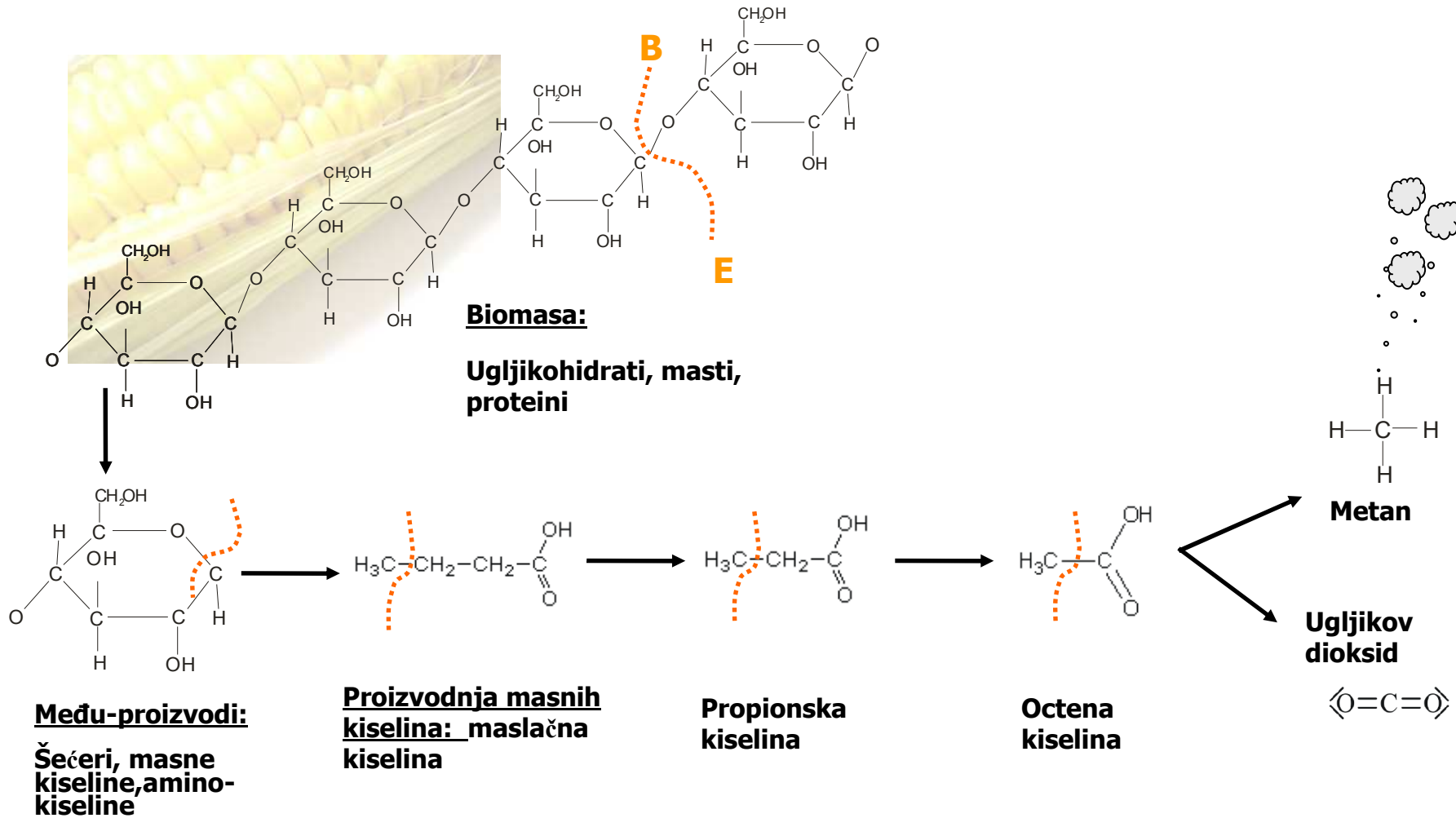
2 Uvjeti okoliša

3 Tehnički parametri procesa

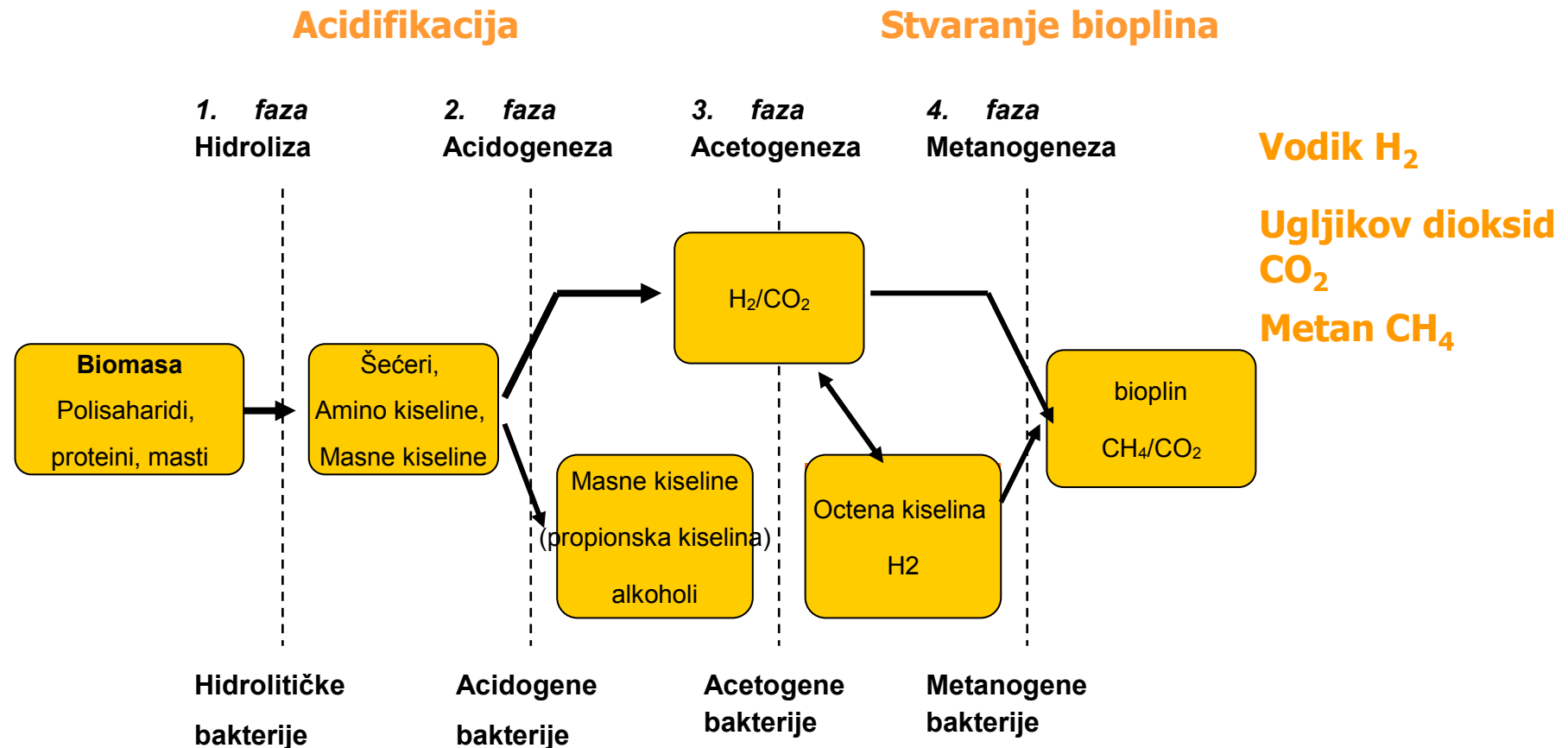


Biogas und
Bioenergie
Kompetenzzentrum

Stvaranje bioplina



4 faze fermentacije za stvaranje bioplina

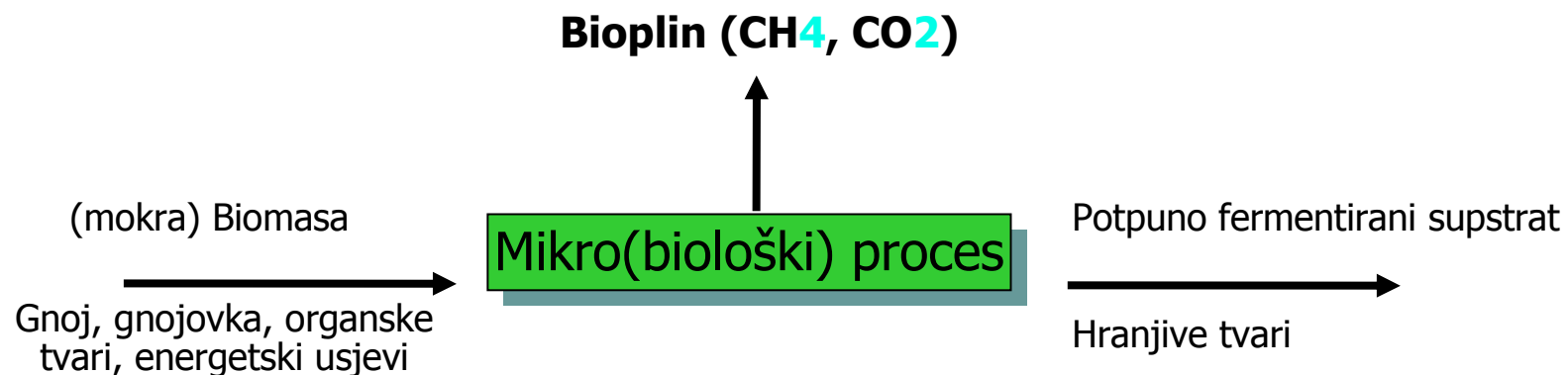


Sastav bioplina prema porijeklu

	CH ₄	CO ₂	NH ₃	H ₂ S
ugljikohidrati	50 %	50 %	-	-
masnoće	70 %	30 %	-	-
proteini	68 %	18 %	8 %	6 %



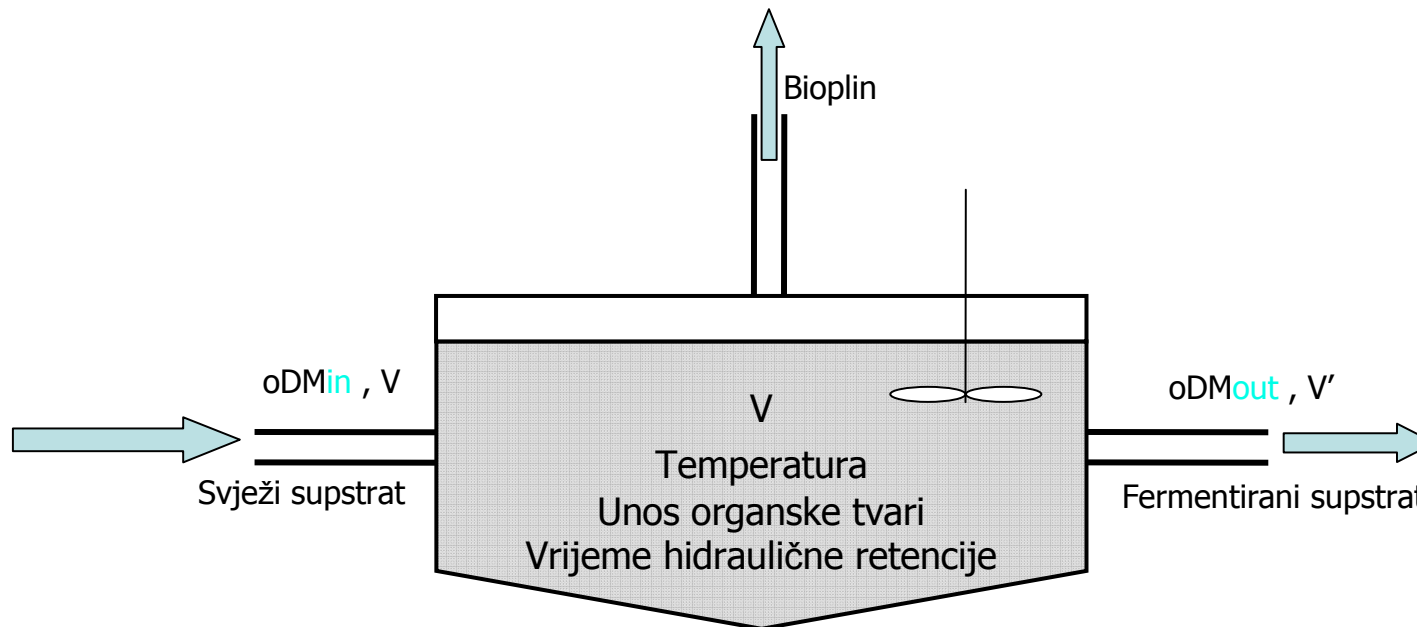
Principi procesa bioplina



Uvjeti procesa:

- Anaerobnost (bez prisustva kisika)
- Vlažnost (max. 20 % S.T. u mokroj fermentaciji)
- Toplina: 35°C – 45°C (uobičajeno), 50°C – 55 °C (rijetko)
- pH neutralan do blago bazičan

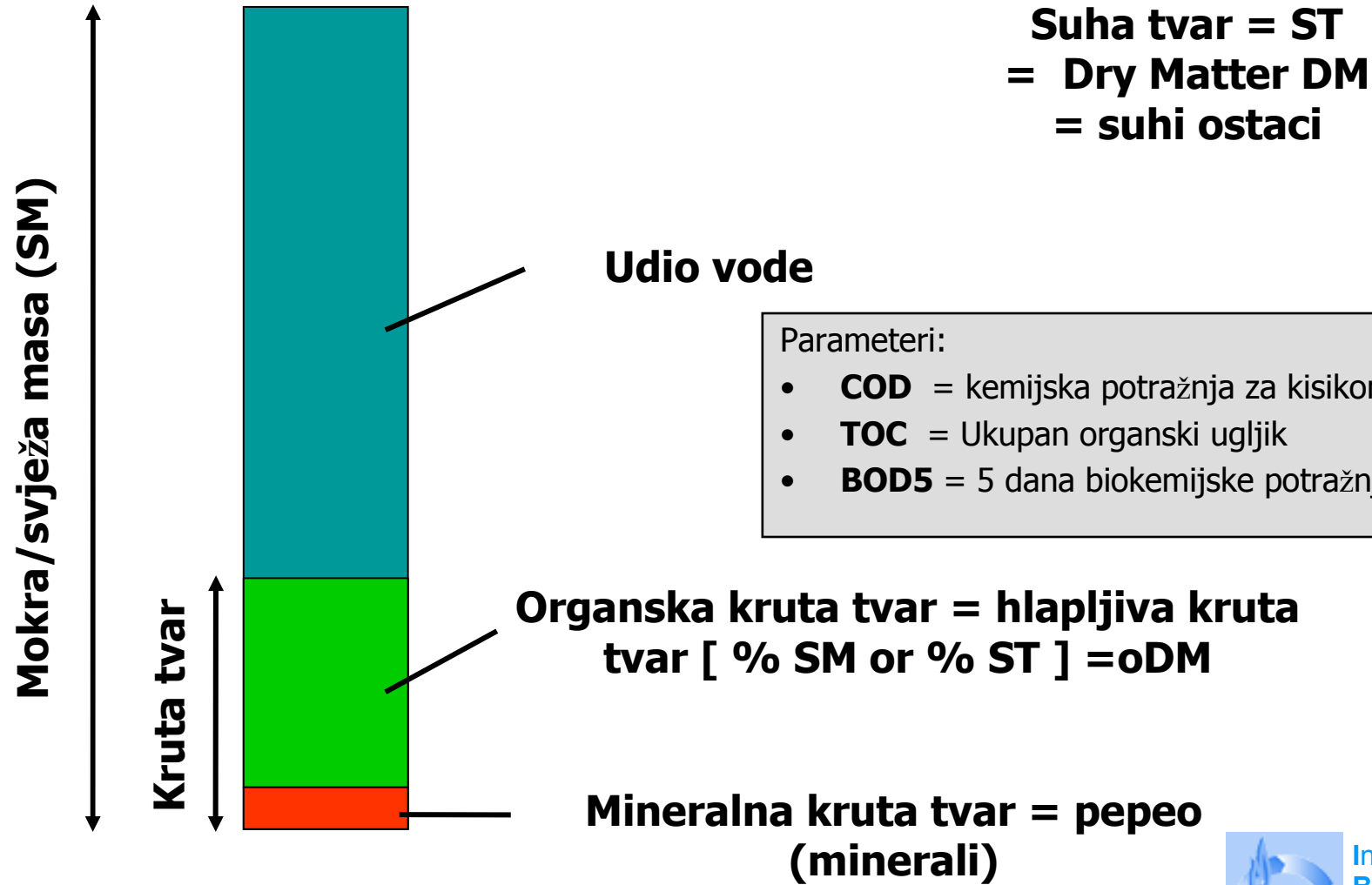
Bioplin – parametri procesa



Vrijeme hidraulične retencije (HRT) = $\frac{V}{V'}$ (dana)

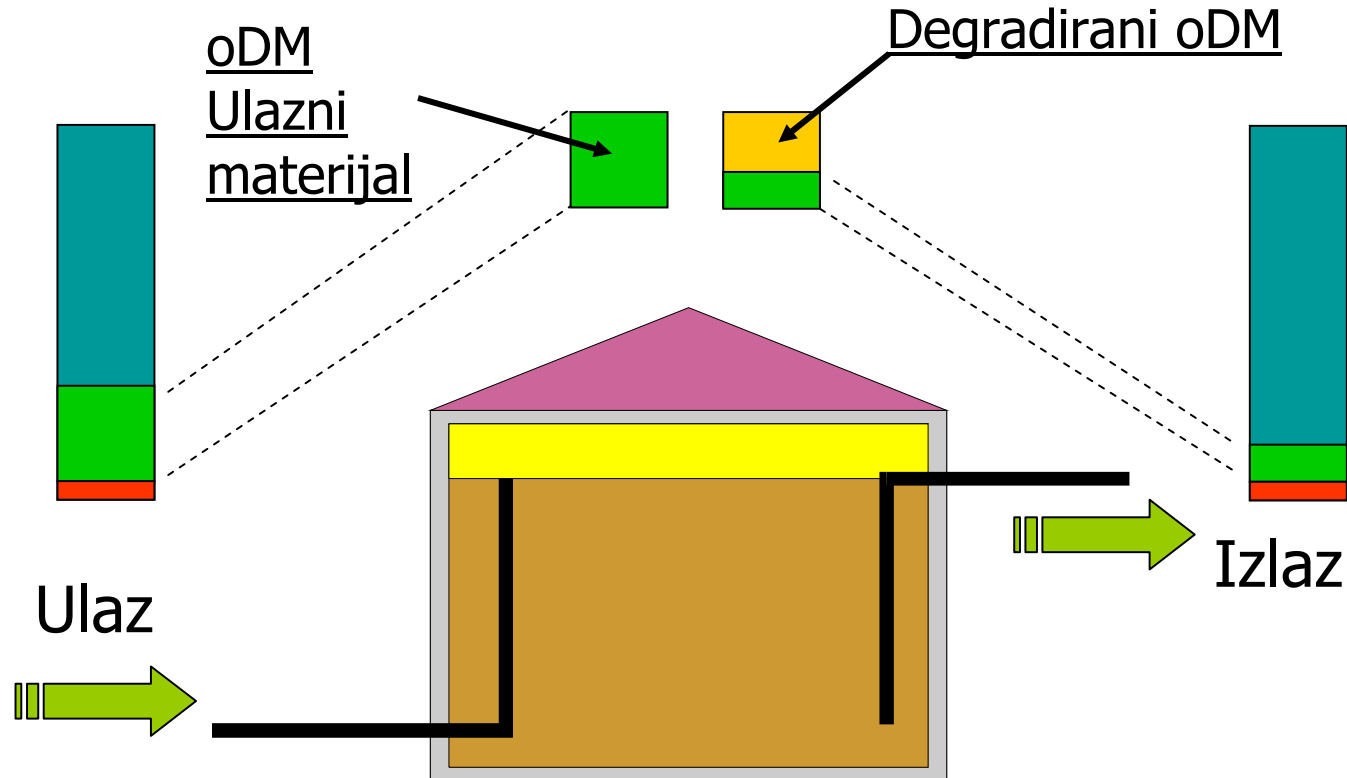
Unos organske tvari (BR) = $\frac{V \cdot \text{oDM}_{in}}{V} = \frac{\text{oDM}_i}{n}$ (kg/m dan)
HRT

Udio suhe tvari



- Parameteri:
- **COD** = kemijska potražnja za kisikom
 - **TOC** = Ukupan organski ugljik
 - **BOD5** = 5 dana biokemijske potražnje za kisikom

Stupanj relativne i potpune degradacije



Smanjenje sadržaja materijala je određeno ulazom (relativno)
ili radnim volumenom (potpuno)

Tonući i plutajući slojevi daju krivu sliku o stupnju degradacije

Primjer pretvorbe suhe tvari (ST)

$$\% ST (SM) = \frac{\text{Kg } ST}{\text{Kg } SM}$$

$$\% oST (ST) = \frac{\text{Kg } oST}{\text{Kg } ST}$$




$$\% oST (SM) = \frac{\text{Kg } oST}{\text{Kg } SM}$$

SM= svježa masa supstrata

Primjer:

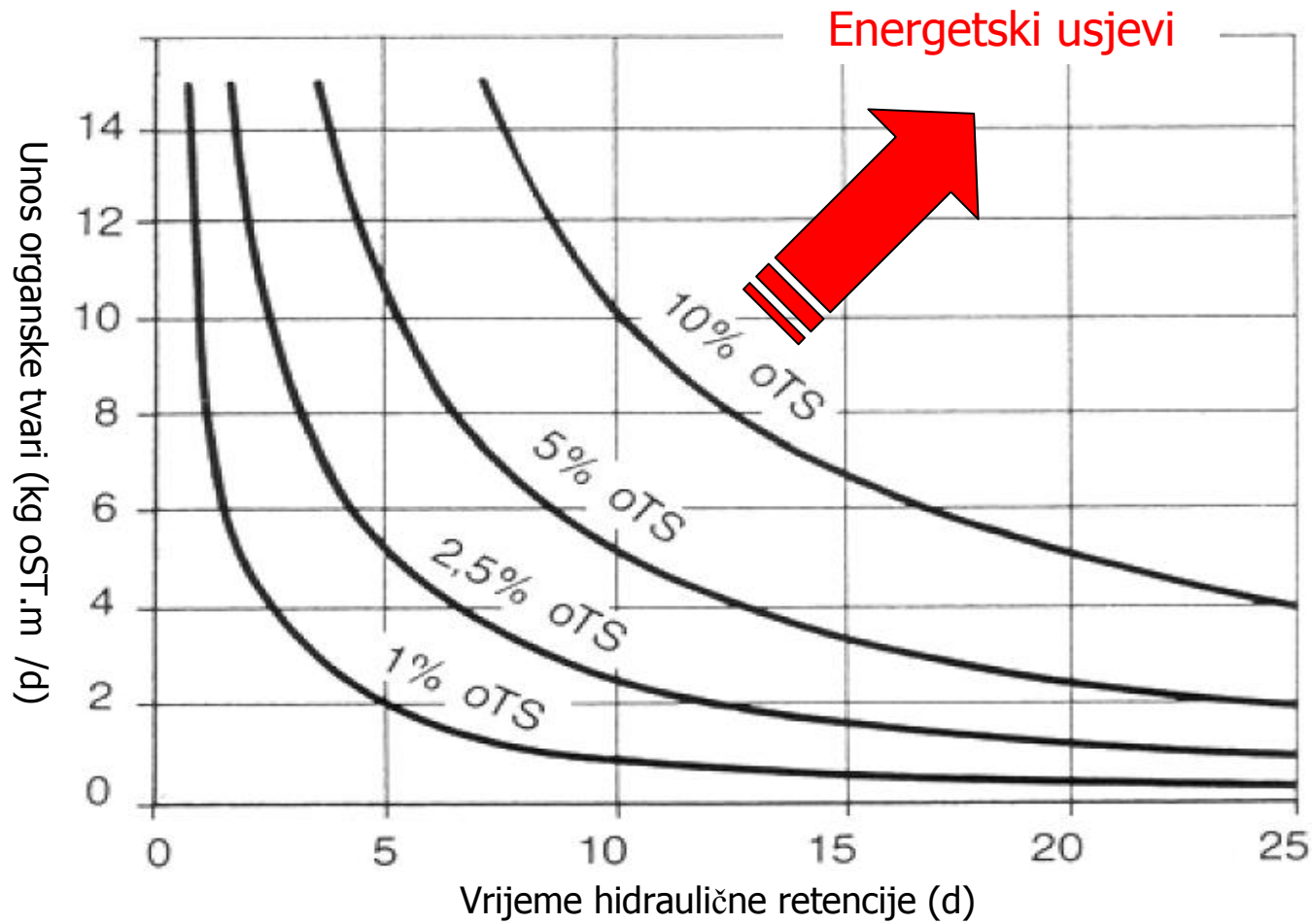
Dnevni unos gnojovke: 5 t/d
Radni volumen fermentora: 300 m³
Prostor za plin: 30 m³


$$\text{HRT} = \frac{(300 - 30)\text{m}^3}{\frac{5 \text{ t/d}}{1 \text{ t/m}^3}} = 54\text{d}$$

Preporučeno vrijeme hidraulične retencije za mezofilni proces fermentacije:

Pileća gnojovka	17 - 20 dana
Svinjska gnojovka	22 - 28 dana
Kravlja gnojovka	28 - 38 dana
Gnoj	35 - 45 dana

Unos organske tvari ovisi o oST i vremenu hidraulične retencije



Temperature

• Psihrofilna (< 25 °C)

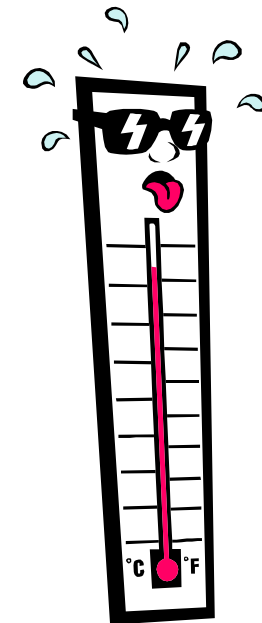
- niska stopa rasta
- Proizvodnja bioplina nije ekonomična
- Ne koristi se više

• Mezofilna (32 - 45 °C)

- Stabilna biocenoza
- Zadovoljavajući prinos plina nakon prihvatljivog vremena retencije
- Široka primjena, naročito kod mokre fermentacije

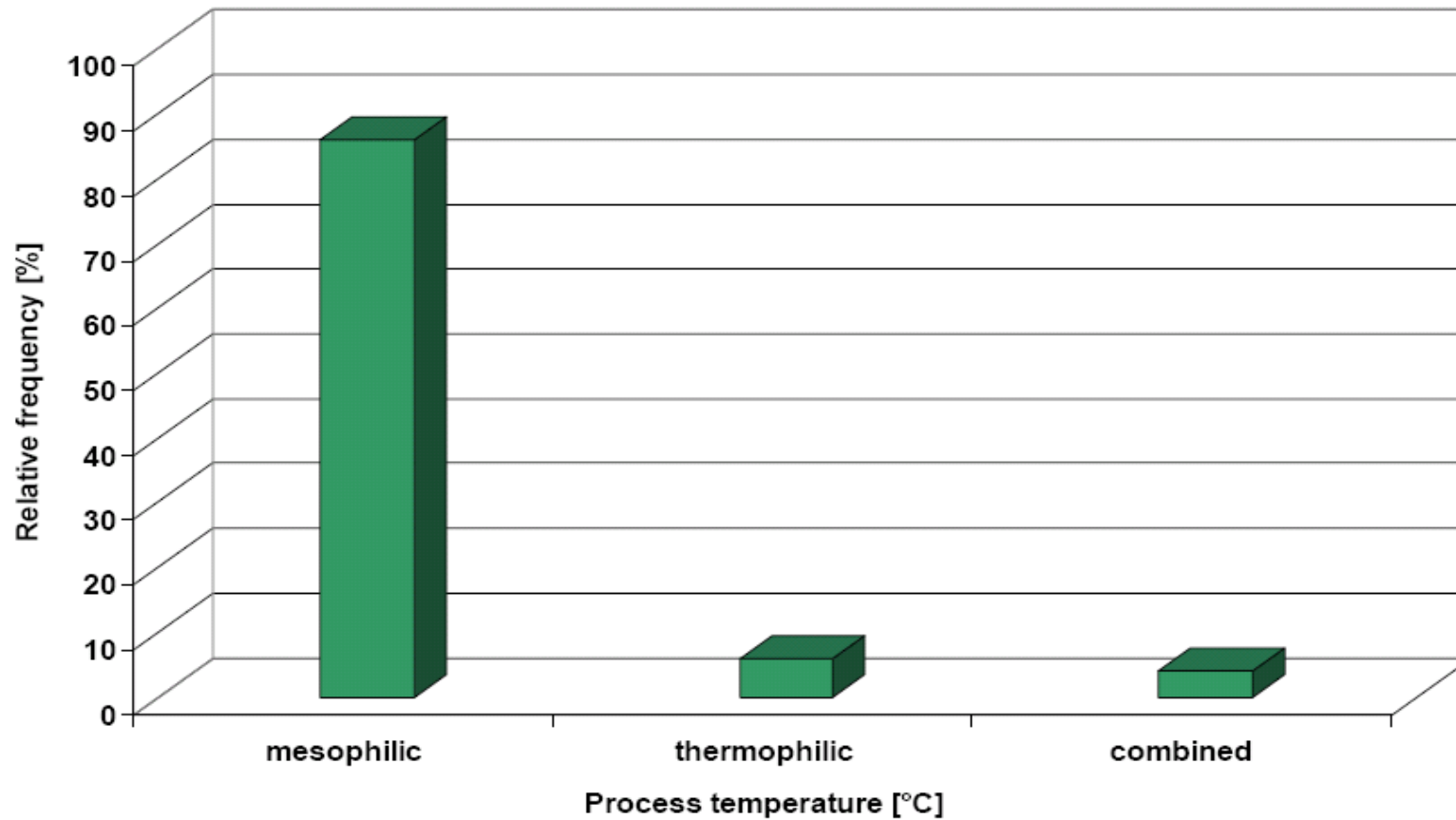
• Termofilna (50 - 60 °C)

- Visoki prinosi plina nakon kratkog vremena retencije (energetski usjevi, gnojovka)
- Dobri rezultati higijenizacije, ali visoka potražnja za energijom u procesu
- Osjetljiva biocenoza
- Oprez kod supstrata koji se brzo razgrađuju (hidroliza se odvija prebrzo)



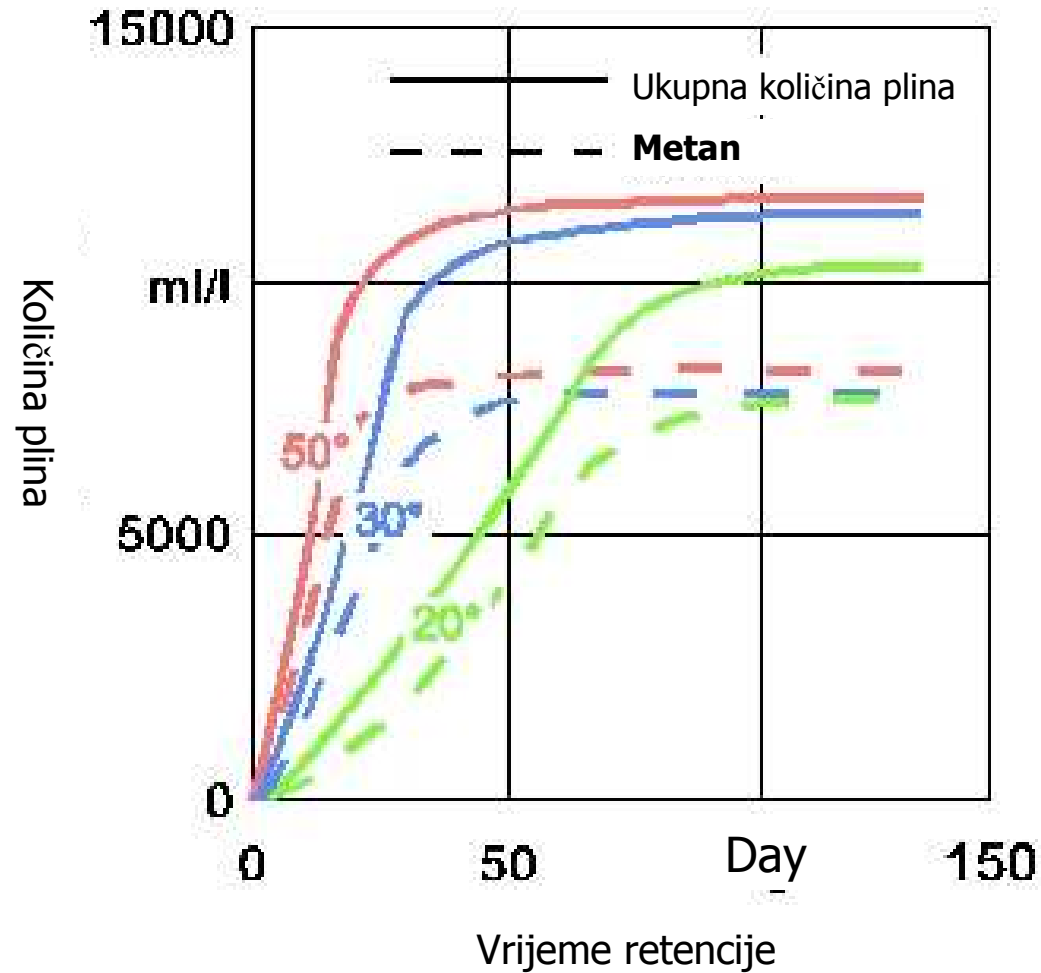
Parameteri – proces bioplina

Temperatura



Source: National Biogas Evaluation Program

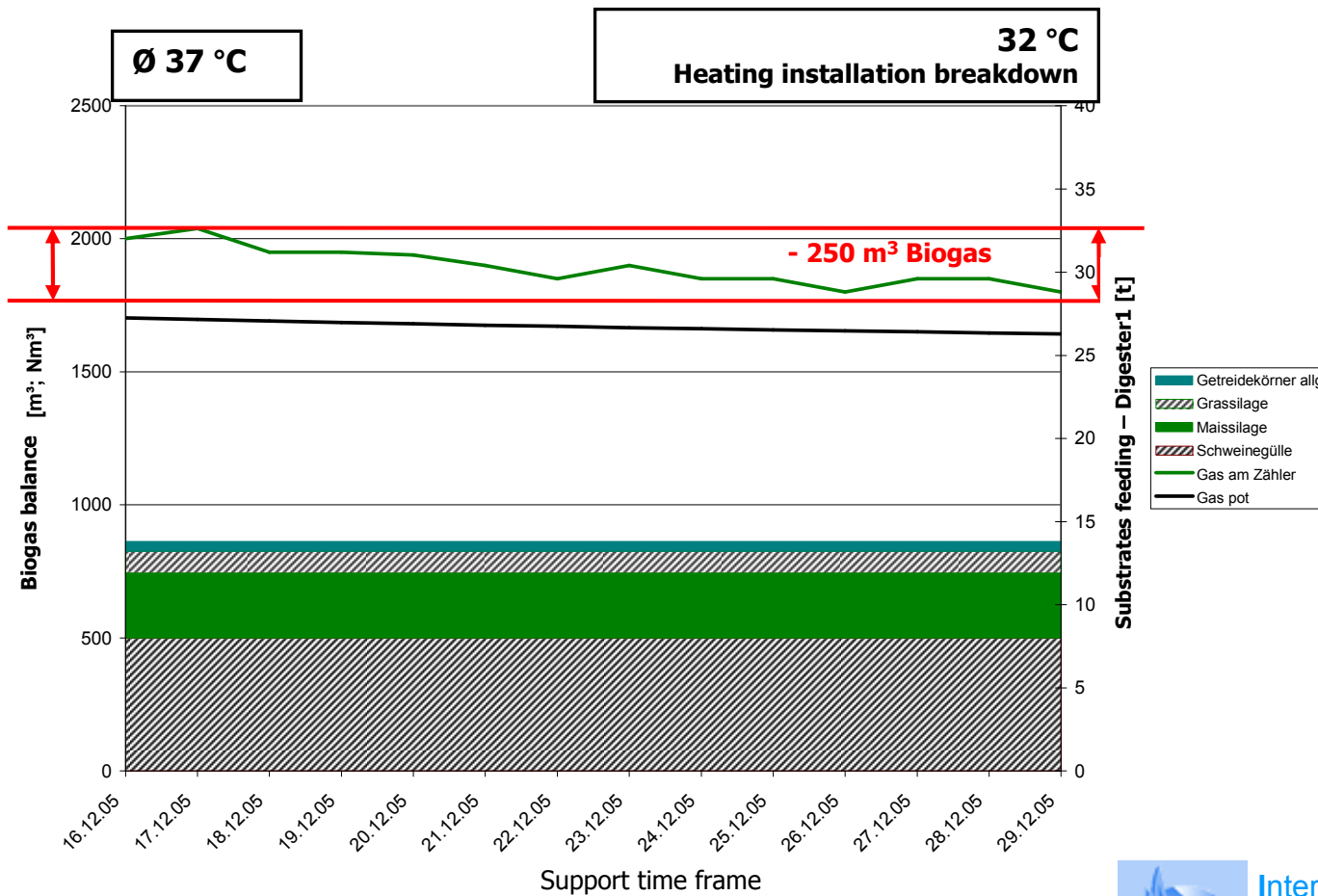
Odnos proizvodnosti plina, temperature i vremena hidraulične retencije



Source: BADER et al. (1978), HUBER and MAIR (1995)

Temperatura i stvaranje bioplina

(mezofilni uvjeti)



Source: Novatech GmbH Support program



pH vrijednost

Negativna logaritamska jedinica

Smanjenje pH vrijednosti oko 1 jednice → 10 puta povećanje količine kiseline

Među-proizvodi procesa degradacije će smanjiti pH

- ⇒ Bioplinska postrojenja koja rade s gnojovkom ili gnojem su obično dobro zaštićeni (pufer)
- ⇒ Visoki udio dušika u fermentoru povećava pH vrijednost i mogućnost pufera

pH vrijednost u fermentoru je niža od vanjske zbor niže koncentracije CO₂ u atmosferi što potiče otplinjavanje CO₂ (ravnoteža)

pH vrijednost

“normalna” pH vrijednost je između 7 i 8

Mjeri se izvan fermentora odmah nakon uzorkovanja

Ako je pH vrijednost preniska (< 6.8):

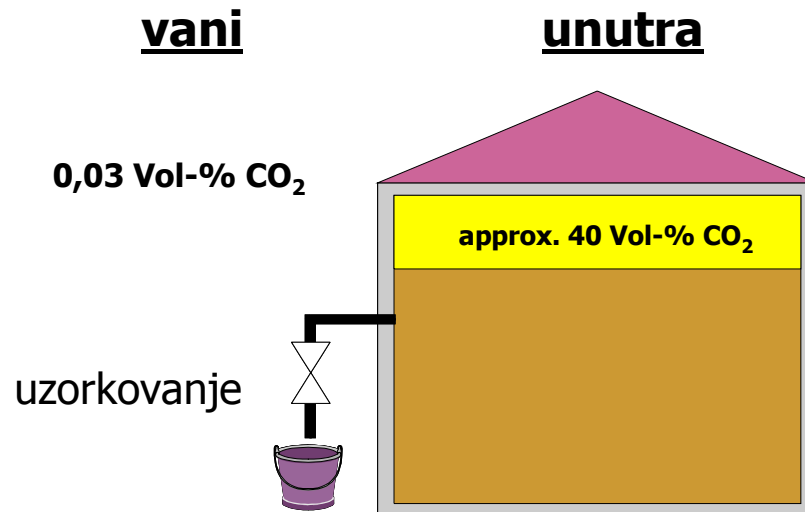
- ⇒ CO_2 – topivost tone (udio CO_2 se diže u plinu)
- ⇒ CO_2 proizvodnja bakterija se povećava (udio CO_2 se diže u plinu)
- ⇒ toksičnost H_2S i masnih kiselina se povećava (udio CH_4 u plinu opada)

Ako je pH vrijednost previsoka (> 8):

- ⇒ Odvajanje/ravnoteža NH_4 se mijenja u NH_3 (toksičan za formiranje metana)



pH-vrijednost i topivost CO₂-



Odmah nakon uzorkovanja, izvan fermentora CO₂ počinje nestajati



pH-vrijednost raste

pH-vrijednost u fermentoru je niža od one mjerene izvan fermentora!

pH-vrijednost

Ion vodika (H⁺)- koncentracija

Pažnja: $H^+ \neq H_2$

Metaboliti će smanjiti pH-vrijednost, ali:

Postrojenja s gnojem obično imaju dobre sustave zaštite:

Ugljični pufer, amonijski pufer

pH-vrijednost kao izdvojeni parametar nije pogodan za evaluaciju procesa



Sastav supstrata za uravnoteženu prehranu bakterija

Hrana bogata

ugljikohidratima: (škrob, šećer)

Žitarice

Kukuruz

Voće

Otpad iz pekara

Otpad od krumpira...

Hrana bogata proteinima:

(aminokiseline sadrže amino i sumpor grupe)

Ostaci hrane

Riblje brašno

Uljarice...

Hrana bogata mastima:

Hvatači masti

Klaonički otpad...

Osnovni supstrat - gnojovka

Inhibitori:

Dezinfekcijska
sredstva,
Antibiotici,
Teški metali...



Internationales
Biogas und
Bioenergie
Kompetenzzentrum

Uvjeti okoliša za anaerobnu digestiju

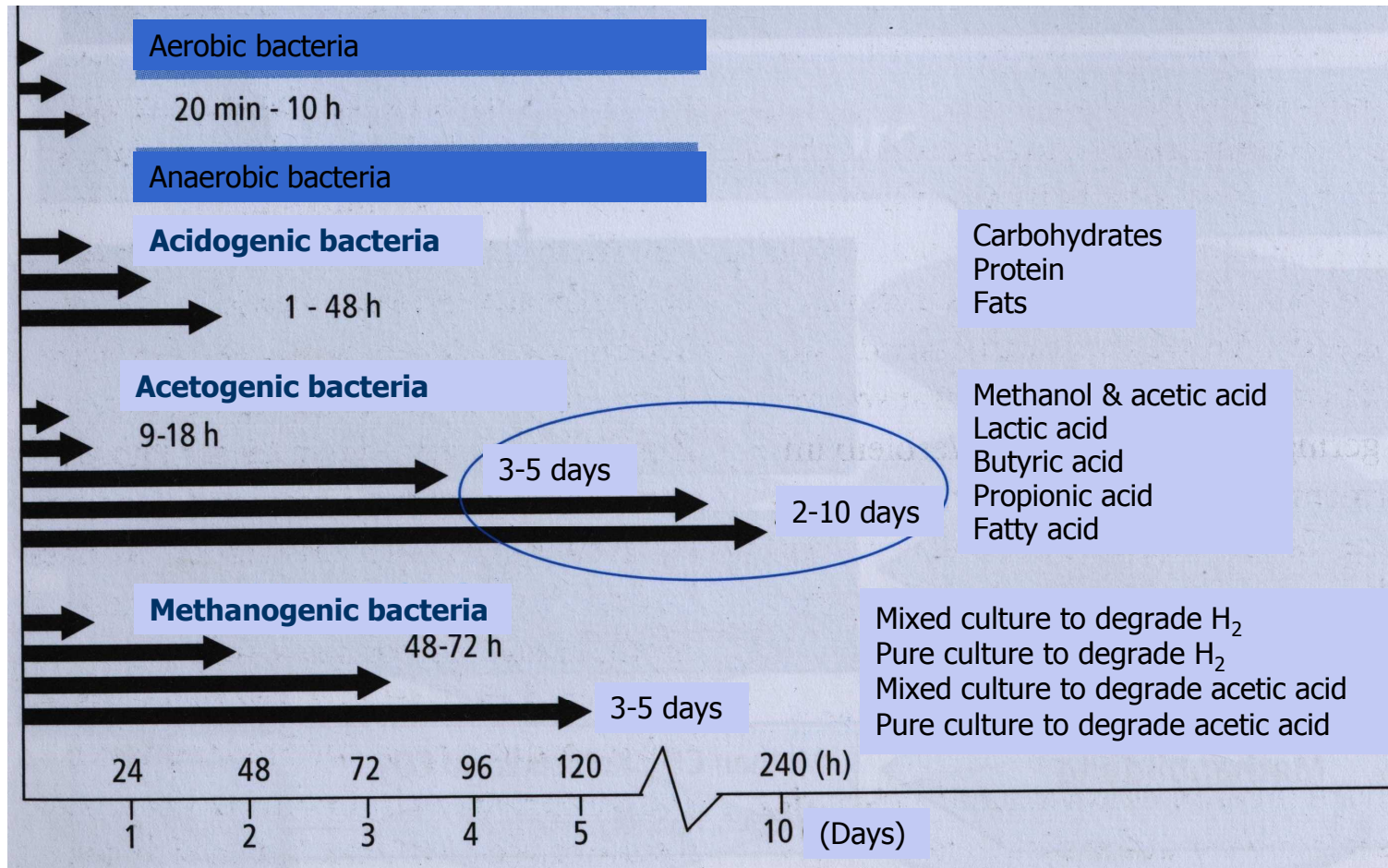
Mjerena varijabla	hidroliza/acidifikacija	Stvaranje metana
Temperatura	25 – 35° C	mezofilna: 32 – 42 °C termofilna: 50 – 58 °C
pH vrijednost	5,2 – 6,3	6,7 – 7,5
C:N-odnos	10 - 45	20 - 30
Sadržaj krute tvari	< 40 % DM	< 30 % ST
Redox - potencijal	+400 – 300 mV	< -250 mV
Potražnja za hranjivom C:N:P:S	500 : 15 : 5 : 3	600 : 15 : 5 : 3
Elementi u tragovima	Nema posebnih zahtjeva	osnovno: Ni, Co, Mo, Se
FAL – TB	Zahtjevi okoliša za fermentaciju sirovih supstrata i ostataka	W0104124CDR

Vrijeme stvaranja različitih organizama

Microorganizmi	Vrijeme stvaranja
Aerobni organizmi	
<u>Escherichia coli</u>	20 min
Bakterije iz aktivnog mulja	2h
Bakterije iz tla	1 – 5 h
Organizmi za stvaranje kiselina	
Bacteroides	< 1 d
<u>Clostridium</u>	1,5 d
Acetogene baktarije	3,5 d
Metanogene bakterije	
<u>Methanosarcina</u>	5 – 15 d
<u>Methanococcus</u>	ca. 10 d

Source: Bone M., (2000)

Vrijeme stvaranja bakterija u procesu bioplina



Source: Seyfried et al., (1986)

RTG pravilo

Kad temperatura poraste 10°C vrijeme reakcije i aktivnost metaboličkog procesa poraste 2 -3 puta

Prve faze procesa (koje se odvijaju brže, npr. Hidroliza, stvaranje kiselina) postaju problem s povećanjem temperature kod faze stvaranja metana

- Povećanje dugolančanih masnih kiselina (Propionic acid)
- H₂ obogaćivanje

Osnovno pravilo:

- Održavati temperaturu ravnomjernom koliko je god to moguće
- Naročito kada se temperatura procesa smanji: povećavajte je polako!!

Različiti procesi (faze) degradacije ...

... se događaju u isto vrijeme simultano

- u poljoprivrednim bioplinskim postrojenjima odvajanje degradacijskih faza čini manje važnu ulogu

... su jako ovisni jedan o drugim

- međuproizvodi su potrebni za nastavak procesa tj. odvijanje sljedećeg

... mogu uzrokovati međusobno obustavljanje

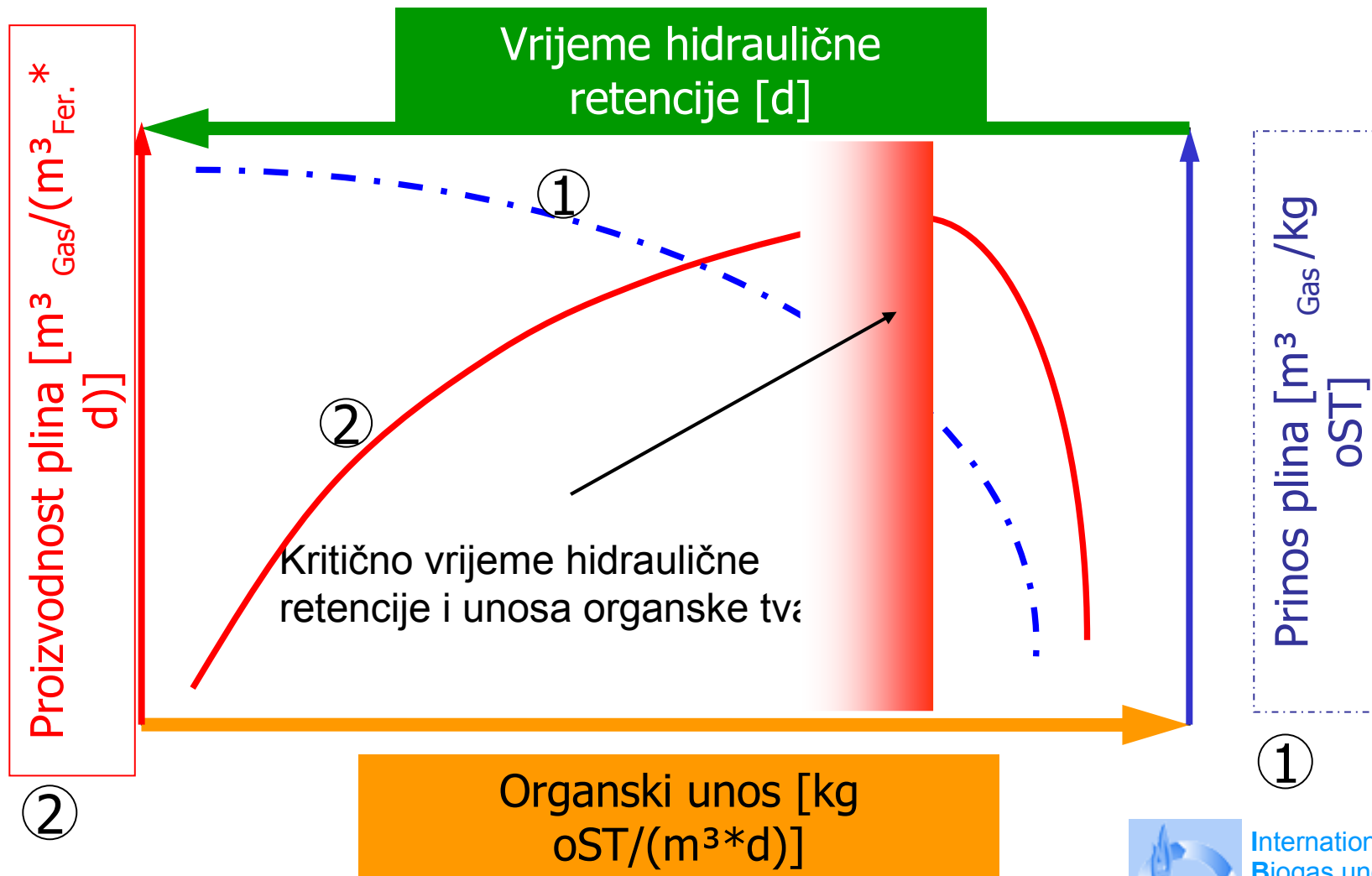
- međuproizvodi se mogu ne -akumulirati
- inhibicija proizvoda

... se razvijaju polako u naprednim fazama

- Hidroliza je najbrža, a stvaranje metana je najsporija faza



Kritični unos organske tvari i vrijeme retencije



Padanje procesa i analiza

Pad procesa...

- ... je skup
- ... smrdi
- ... vodi drugim problemima
- ... Smanjuje povoljni utjecaj na okoliš

Simptomi za alarm:

- Pjenjenje fermentora
- Smanjena proizvodnja plina
- Niska koncentracija metana
- Visoka koncentracija H₂S u bioplinu
- Visoka osjetljivost na proizvodnju kiselina (smanjenje pH-vrijednosti)
- Zakiseljenje fermentora (pH < 6,8)



Mogući uzroci pada procesa:

Smanjenje temperature

Nepravilan unos supstrata

previše unosa

nepravilno unošenje

unošenje nije pravilno distribuirano

Inhibicija uzrokovana:

Acidifikacijom (Propionska kiselina)

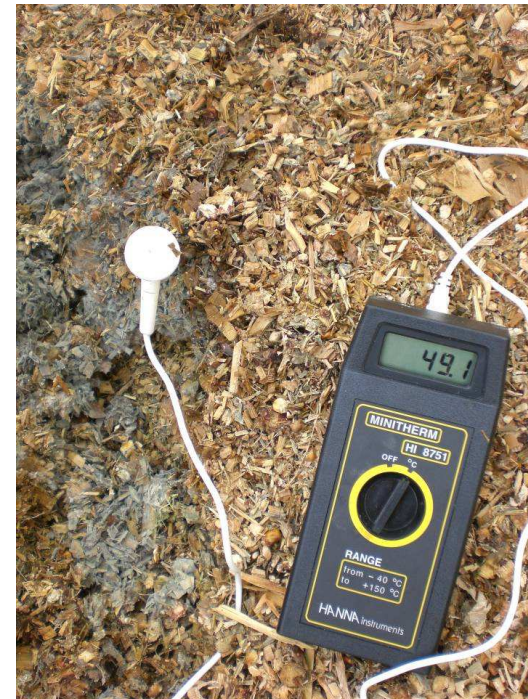
Amonijak

Vodikov sulfid

Teški metali

Antibiotici

Gljivični toksini

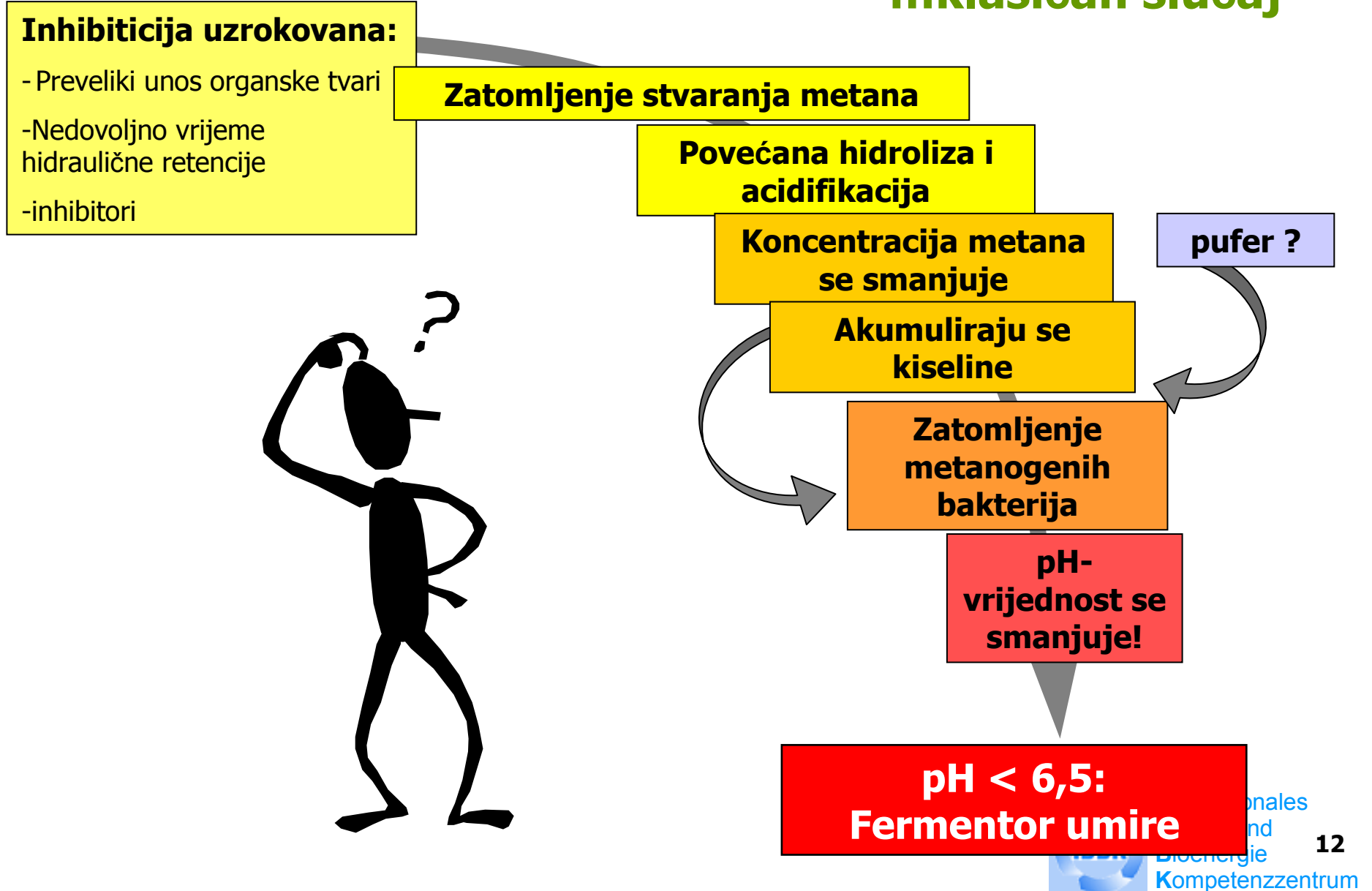


Evaluacija supstrata:

- Uzorak žitarica
- Uzorak slame (GPS, gnoj)
- Dužina vlakana (trava, gnoj)
- Miris (pad procesa?)
- Temperatura
- Zaraza plijesni



...klasičan slučaj



Hvala vam na pažnji!

Michael Köttner

**International Biogas and Bioenergy Centre of Competence
IBBK**

Am Feuersee 6 • 74592 Kirchberg/ Jagst • Germany

phone: +49. 7954. 926 203 • fax: +49. 7954. 926 204

info@biogas-zentrum.de • www.biogas-zentrum.de



Internationales
Biogas und
Bioenergie
Kompetenzzentrum