Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre
Technická fakulta
Centrum výskumu obnoviteľných zdrojov energie

Hodnotenie vhodnosti biomasy pre anaeróbnu fermentáciu

Ján Gaduš - Ľubica Civáňová

Kontakt: Jan.Gadus@uniag.sk Lubica.Civanova@uniag.sk

CENTRUM VÝSKUMU OBNOVITEĽNÝCH ZDROJOV ENERGIE

Konferencia: Novinky ve zkušebnictví, Bořetice 22. - 23.09.2011

Vznik pracoviska

Výroba energie z obnoviteľných zdrojov sa stala dôležitou súčasťou vedecko-výskumnej, ale aj pedagogickej práce na Technickej fakulte (TF) SPU v Nitre - ukázalo ako perspektívne a účelné zriadenie samostatného výskumného a vzdelávacieho pracoviska TF, ktoré by sa profesionálne, primárne zaoberalo využívaním poľnohospodárskej živočíšnej a rastlinnej biomasy na energetické účely a ktoré by tak garantovalo vysokú kvalitu výskumnej a vzdelávacej činnosti fakulty.

Pre zlepšenie akcieschopnosti a integrácie snáh jednotlivých pracovísk v oblasti výskumu obnoviteľných zdrojov energie bolo potom zriadené s účinnosťou od **01.01.2008** na Technickej fakulte SPU v Nitre samostatné vedecko-výskumné a vzdelávacie pracovisko s názvom:

Centrum výskumu obnoviteľných zdrojov energie (CVOZE).

Poslanie pracoviska

CVOZE je špecializované vedecko-výskumné a vzdelávacie pracovisko TF SPU v Nitre a jeho hlavným poslaním je:

- Rozvíjať vedecko-výskumné aktivity v oblasti energetického zhodnocovania hlavne poľnohospodárskej živočíšnej a rastlinnej biomasy.
- Za účelom zdokonaľovania materiálno-technického vybavenia pracoviska hľadať možnosti širokej medzinárodnej a domácej kooperácie na riešení grantových projektov (7. RP - EÚ, VEGA, APVT, štrukturálne fondy atď.).
- Rozvíjať vzdelávacie aktivity vo všetkých troch stupňoch štúdia na TF. Vedecko-pedagogický pracovníci svojim odborným a vedeckým profilom, ako aj na základe získaných poznatkov a skúseností garantujú samostatný študijný program 1. a 2. stupňa a postupne aj 3. stupňa štúdia.

- Umožňovať študentom dennej aj externej formy štúdia TF overovať výsledky riešenia záverečných prác (bakalárske práce, diplomové a dizertačné práce) na zariadeniach pracoviska.
- Zabezpečovať podmienky pre praktickú a laboratórnu výučbu študentov TF SPU v Nitre.
- Rozvíjať podnikateľskú činnosť v oblasti obnoviteľných zdrojov energie v poľnohospodárstve.
- Poskytovať záujemcom z praxe služby na vysokej odbornej úrovni využívajúc materiálno-technického vybavenia svojich špecializovaných laboratórií
- Poskytovať záujemcom z praxe poradensko-konzultačnú, expertíznu a vzdelávaciu činnosť, formou školení a seminárov.

Štruktúra pracoviska

CVOZE sa člení na nasledujúce organizačné celky:

- **Demonštračná bioplynová stanica - výskumno-školiace pracovisko (laboratórium) výroby a využitia bioplynu** – zariadenie s nepretržitou prevádzkou, uvedené do činnosti v roku 2000, slúžiace na energetické využívanie živočíšnej aj rastlinnej poľnohospodárskej biomasy s kapacitou denného spracovania exkrementov pôvodne od 100 dojníc s max.dennou produkciou 120 až 150 m^3 bioplynu. Bioplyn po miernej úprave (odstránenie vlhkosti, zníženie obsahu sírovodíka), je zhodnocovaný v kogeneračnej jednotke s el. výkonom 22 kW a tepelným výkonom 45 kW. Súčasťou bioplynovej stanice sú dva biorektory – prevádzkový s objemom 100 m^3 a experimentálny, tzv. pilótny fermentor s objemom 5 m^3, umožňujúci realizovať experimenty uznané v kategórii prevádzkových.

- **Laboratórium analýz substrátov** – pracovisko vybavené modernou prístrojovou a analytickou technikou umožňujúcou vyčerpávajúco zhodnotiť substrát pred použitím v bioreaktore s možnosťou predikovania energetického zisku a tým aj vhodnosti použitia danej biomasy na energetické účely. Na základe vyvinutých metodík je možné na základe chemických analýz regulovať zaťaženie reaktora, korigovať zloženie substrátu a efektívne riadiť proces anaerobného vyhnívacieho procesu.
- **Laboratórium analýz bioplynu** – pracovisko dislokované v priestoroch bioplynovej stanice. Svojim technickým vybavením umožňuje automatické on-line sledovanie zloženia produkovaného bioplynu prostredníctvom špeciálnych analyzátorov, ako aj vysoko presné analýzy bioplynu prostredníctvom plynového chromatografu, ktorý je mobilný a umožňuje realizovať merania aj mimo priestorov pracoviska.

Personálna štruktúra pracoviska

V súčasnosti sú v CVOZE organizačne začlenení pracovníci v nasledovnej štruktúre:

- vedúci pracoviska
- 2 interní výskumní pracovníci
- 1 externý technický spolupracovník
- 4 interní doktorandi

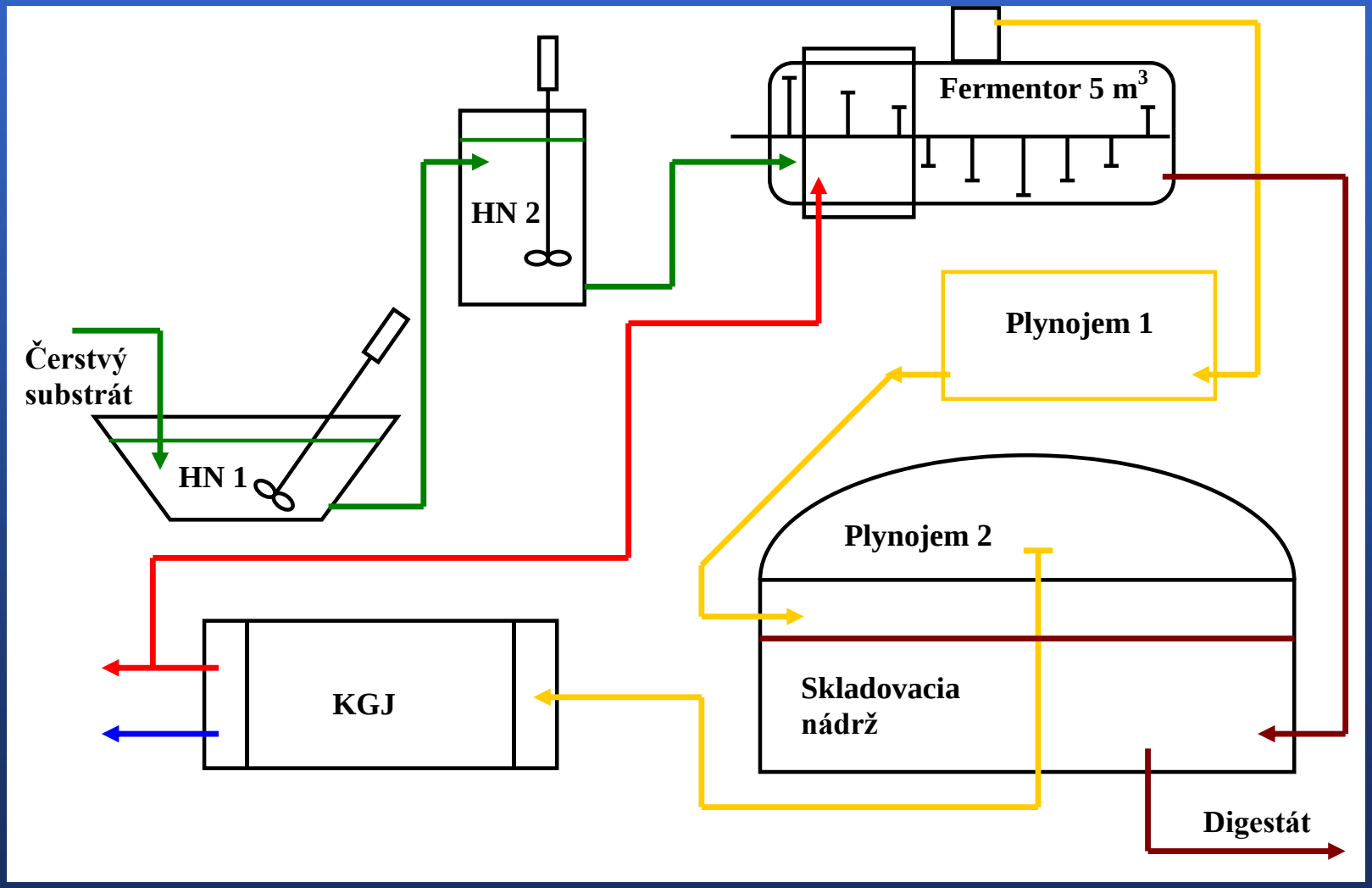
Hodnotenie vhodnosti biomasy pre anaeróbnu fermentáciu

Experimenty s anaeróbnou fermentáciou biomasy sú uskutočňované v reálnych prevádzkových podmienkach bioplynovej stanice, kde je realizovaný automaticky 2 x denne rozbor bioplynu. Vzorky substrátu sú odoberané z homogenizačnej nádrže a z fermentora a sú podrobované chemickým analýzam.

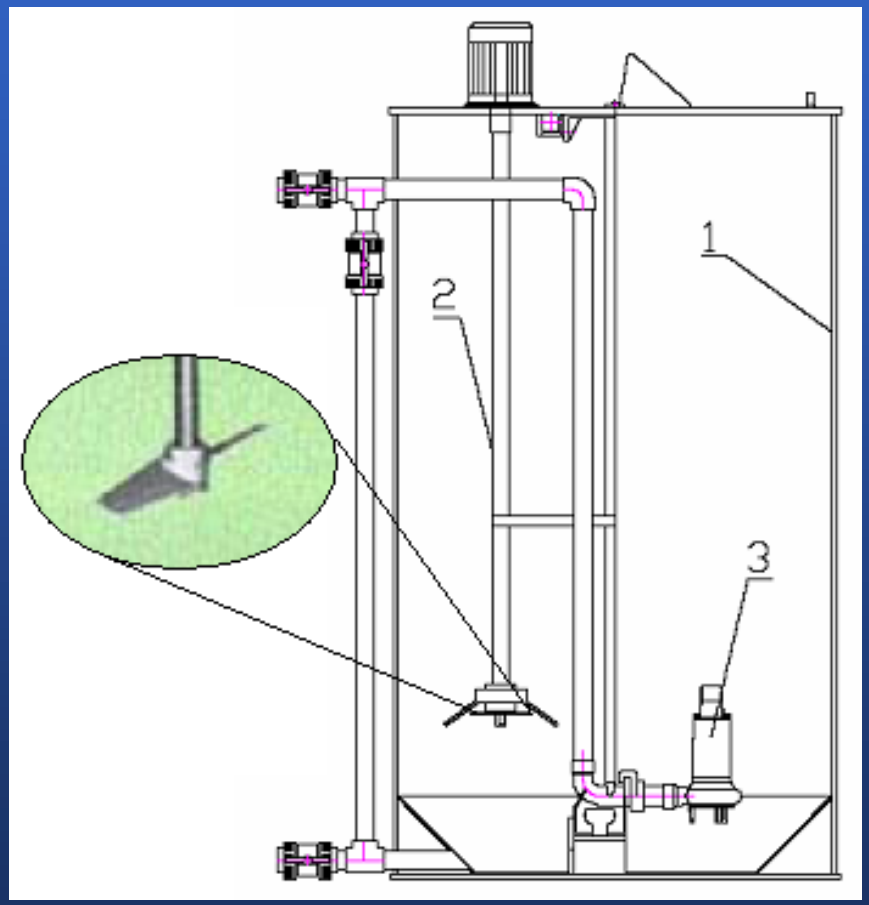
Porovnávací a východiskový biologický materiál - maštaľný hnoj od HD riedený hnojovicou od ošípaných v objemovom pomere 20 : 80 %, predpríprava v homogenizačnej nádrži - mechanicky ponorným vrtuľovým miešadlom.

Po hrubej homogenizácii - denná dávka 250 l substrátu prečerpávaná do experimentálneho fermentora s objemom 5 m^3, doba zdržania 20 dní.

Schéma zariadenia použitého na prevádzkové pokusy



Zariadenie na dezintegráciu a mechanickú predprípravu substrátu



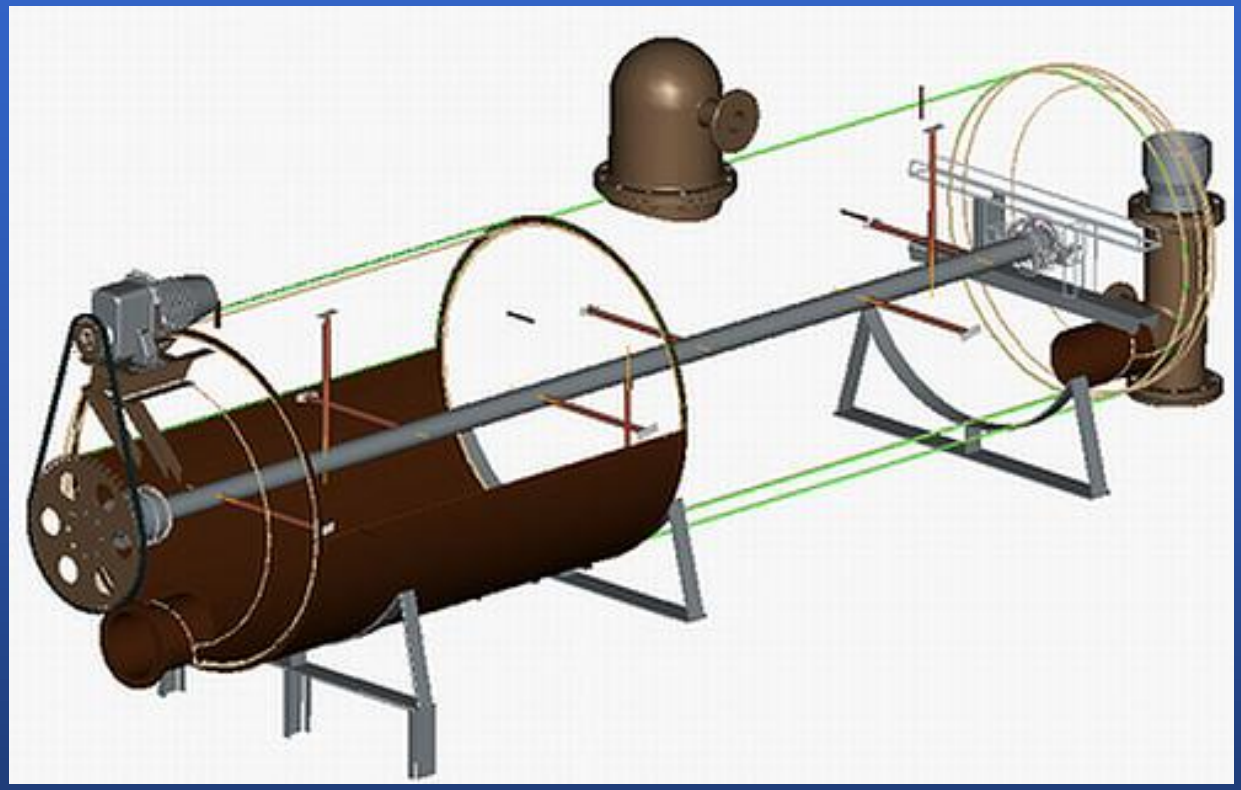
- **objem nádrže 1600 l**
- **mechanický drvič s 2 rezacími nožmi**
- **pracovný priemer rezacích nožov 160 mm**
- **asynchrónny elektromotor**
- **otáčky elektromotora 2800 min^{-1}**

1 – nádrž

2 – drvič

3 – kalové čerpadlo

Experimentálny fermentor



Horizontálny fermentor, pracovný objem 5 m^3, mezofilná teplota (35-40 °C)

Sledované parametre

Analýza vstupného substrátu

- chemická spotreba kyslíka **CHSK** ($mg.l^{-1}$) – fotometricky
- obsah síranov **SO_4^{2-}** ($mg.l^{-1}$) – fotometricky
- obsah celkového dusíka **N_{celk}** ($mg.l^{-1}$) – fotometricky
- obsah suchej hmoty **% SH** (%) – pomocou sušinových váh
- organické zaťaženie fermentora **OZF** výpočtom podľa vzťahu:

$$OZF = \frac{CHSK\left(kg.m^{-3}\right) * D_D\left(m^3\right)}{V_F\left(m^3\right) * 24}, \quad kg\ CHSK.m^{-3}.d^{-1}$$

Analýza substrátu z fermentora

- mastné kyseliny $\mathbf{C_{MK}}$ ($mg.l^{-1}$) – destilácia s vodnou parou a následná titrácia
- kyselina octová $\mathbf{CH_3COOH}$ ($mg.l^{-1}$) – výpočtom z obsahu mastných kyselín
- amoniakálne ióny $\mathbf{NH_4^+}$ ($mg.l^{-1}$) – fotometricky
- hodnota **pH** – laboratórne pomocou pH sondy
- teplota substrátu **t** (°C) – pomocou odporového teplomera Pt 1000 s digitálnym výstupom zabudovaného do plášťa fermentora
- obsah suchej hmoty **SH** (%) – pomocou sušinových váh
- organická suchá hmota **OSH** (%, % SH) – žíhaním v muflovej peci

Analýza bioplynu

Merané zložky bioplynu pomocou analyzátora plynu Schmack SSM 6000 a MADUR :

- metán **CH_4** (% vol.) – infračerveným dvojlúčovým snímačom
- oxid uhličitý **CO_2** (% vol.) - infračerveným dvojlúčovým snímačom
- kyslík **O_2** (% vol.) - elektrochemicky
- sírovodík **H_2S** (ppm vol.) - elektrochemicky

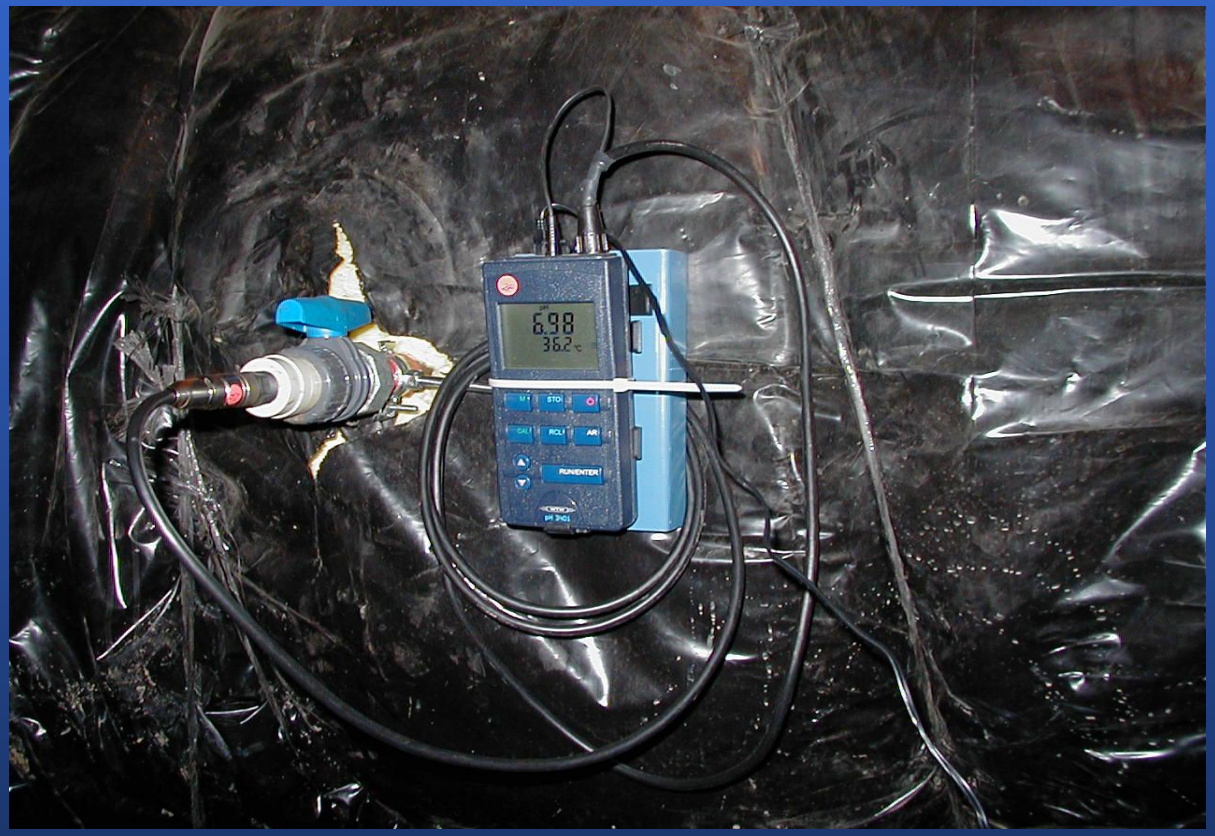
Chromatograficky merané zložky v bioplyne pomocou Micro GC Varian CP 4900:

- metán **CH_4** (% vol.)
- oxid uhličitý **CO_2** (% vol.)
- kyslík **O_2** (% vol.)
- dusík **N_2** (% vol.)
- vodík **H_2** (% vol.)

Spôsob vyhodnotenia:

- Chyby merania sa stanovujú na základe použitých prístrojov, meracích metód a literárnych prameňov
- Namerané hodnoty sa vyhodnocujú pomocou popisnej štatistiky
- Vlastnosti bioplynu sa stanovujú výpočtom podľa ISO 6976 (Zemný plyn – Výpočet výhrevnosti, hustoty, relatívnej hustoty a Wobbovho indexu zo zmesí)
- Na základe výhrevnosti a dennej produkcie bioplynu sa vypočíta energetický výkon zariadenia na výrobu bioplynu

On-line meranie teploty a pH



Pohľad na experimentálne zariadenie

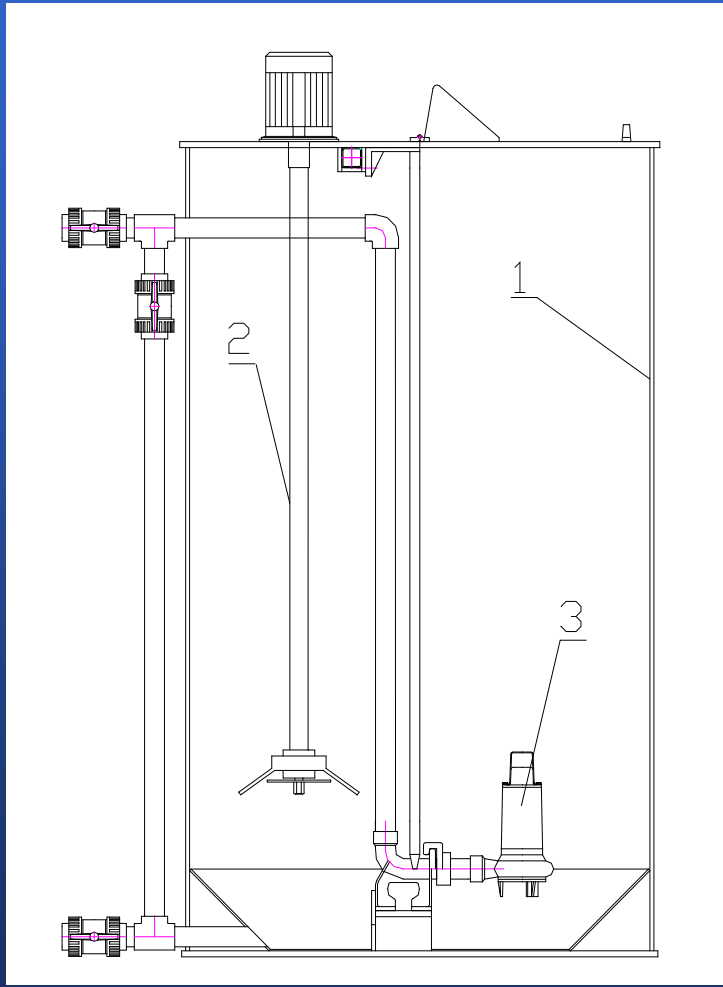
View on the experimental equipment

Pohľad na experimentálne zariadenie

View on the experimental equipment

Pohľad na experimentálne zariadenie

View on the experimental equipment



Analýza zloženia bioplynu

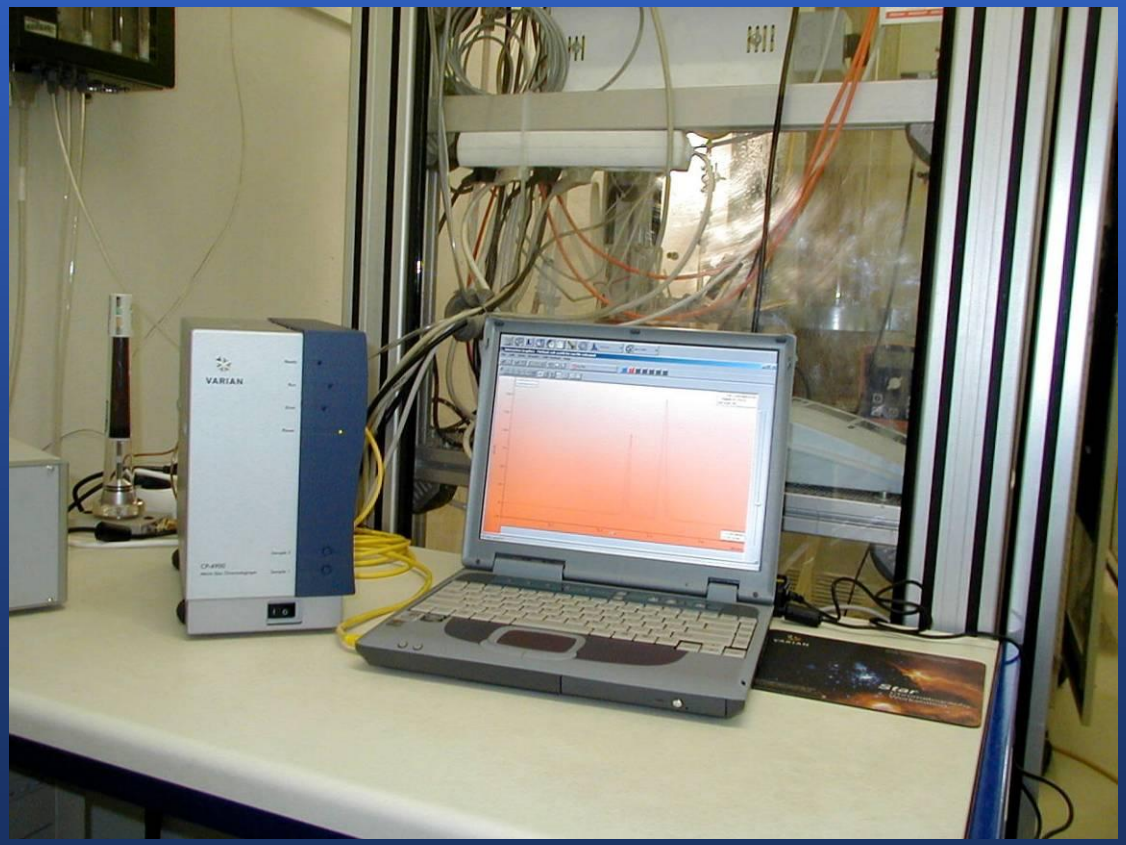
Analyse of the biogas composition

Analyzátor Schmack SSM 6000

Analyser Schmack SSM 6000

Plynový chromatograf VARIAN Micro GC CP-4900

Gas chromatograph VARIAN Micro GC CP-4900



Meranie analyzátorom bioplynu MADUR GA 21 Bio plus

Pohľad na laboratórium analýz substrátov

View on the testing laboratory

Fotometer PhotoLab S12 od firmy WTW

Analyzované parametre: amoniakálne ióny **NH4+**, celkový dusík **Ncelk**, sírany **SO4-** a chemická spotreba kyslíka **CHSK**.

Destilačná jednotka UDK 126D

Destilácia s vodnou parou podľa normy DIN 38409-H21 stanovovanie obsahu mastných kyselín **CMK** vo vzorkách substrátu odoberaných z fermentora,

výpočtom určenie ekvivalentu kyseliny octovej

Sušinové váhy KERN MLB 50-3

Muflová pec

Strata žíhaním - tuhý zvyšok získaný zo stanovenia obsahu suchej hmoty je žíhaný v muflovej peci pri teplote 550 °C po dobu 1 hodiny

Plynový chromatograf Micro GC CP-4900

Ukážky výsledkov

Experiment s amarantusom - od 16. júna do 30. júla 2010.

Doba zdržania - ako s referenčným biologickým materiálom (hnojovica + maštaľný hnoj)- 20 dní, denná dávka 250 l substrátu.

Pred denným dávkovaním substrátu - stanovovaná teplota a hodnota pH digitálnymi meradlami.

Tab.1 Chemické analýzy substrátov

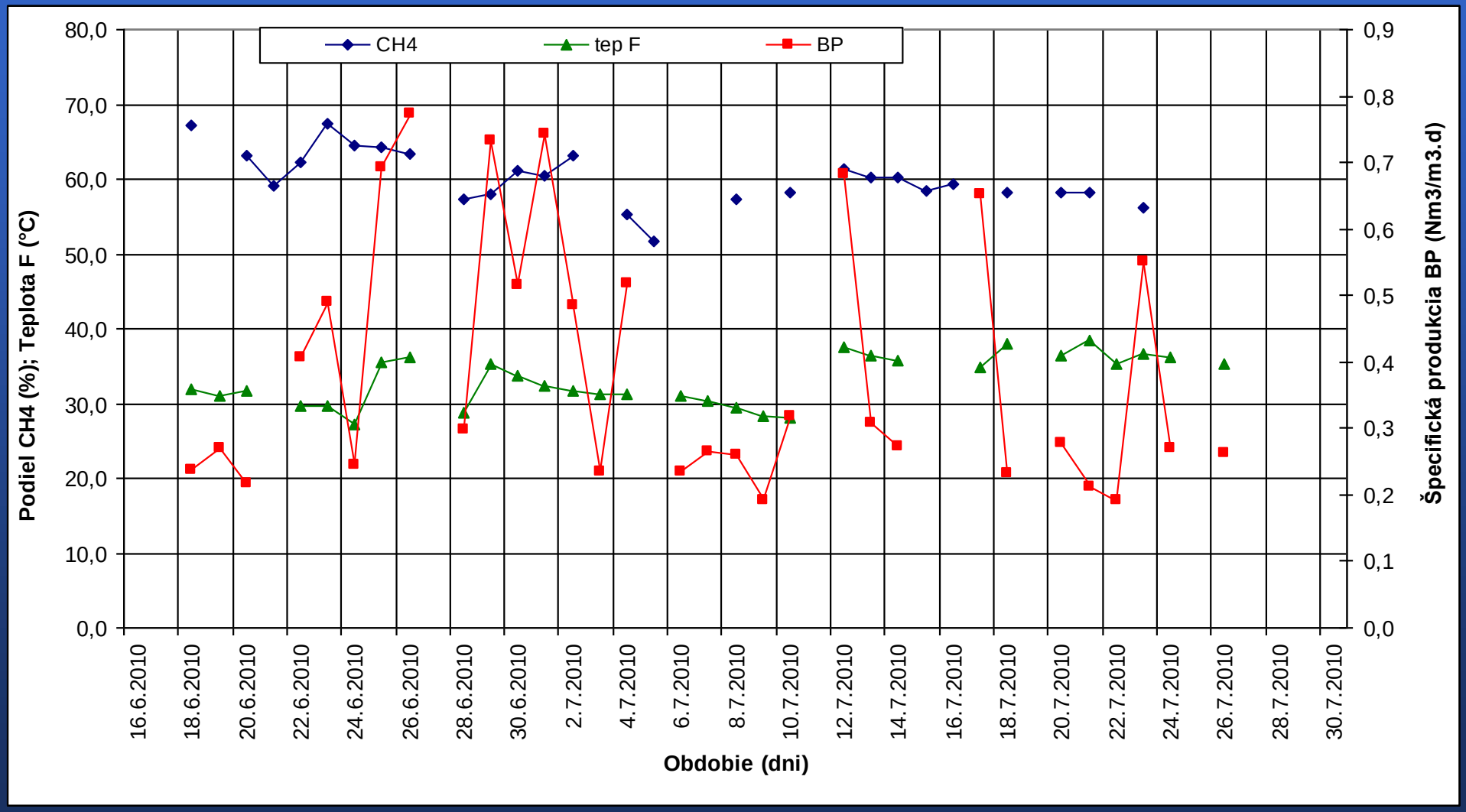
PARAMETER	JEDNOTKA	VZORKY SUBSTRÁTOV	
		MHN	FERMENTOR
pH	-	6,56	7,48
Teplota	°C	20,0	34,2
TS	%	3,58	6,10
VSS	%		3,55
oTS	% TS		61,64
CHSK	mg/l	35625	
Ntot	mg/l	148	
NH_4	mg/l		1481
SO_4	mg/l	378	
Fe	mg/l		5,04

TS – obsah sušiny; VSS – strata žíhaním; OZF – organické zaťaženie fermentora; CHSK – chemická spotreba kyslíka; Ntot – celkový dusík; NH4+ - amóniové ióny; SO42- - síranové anióny; Fe – obsah železa.

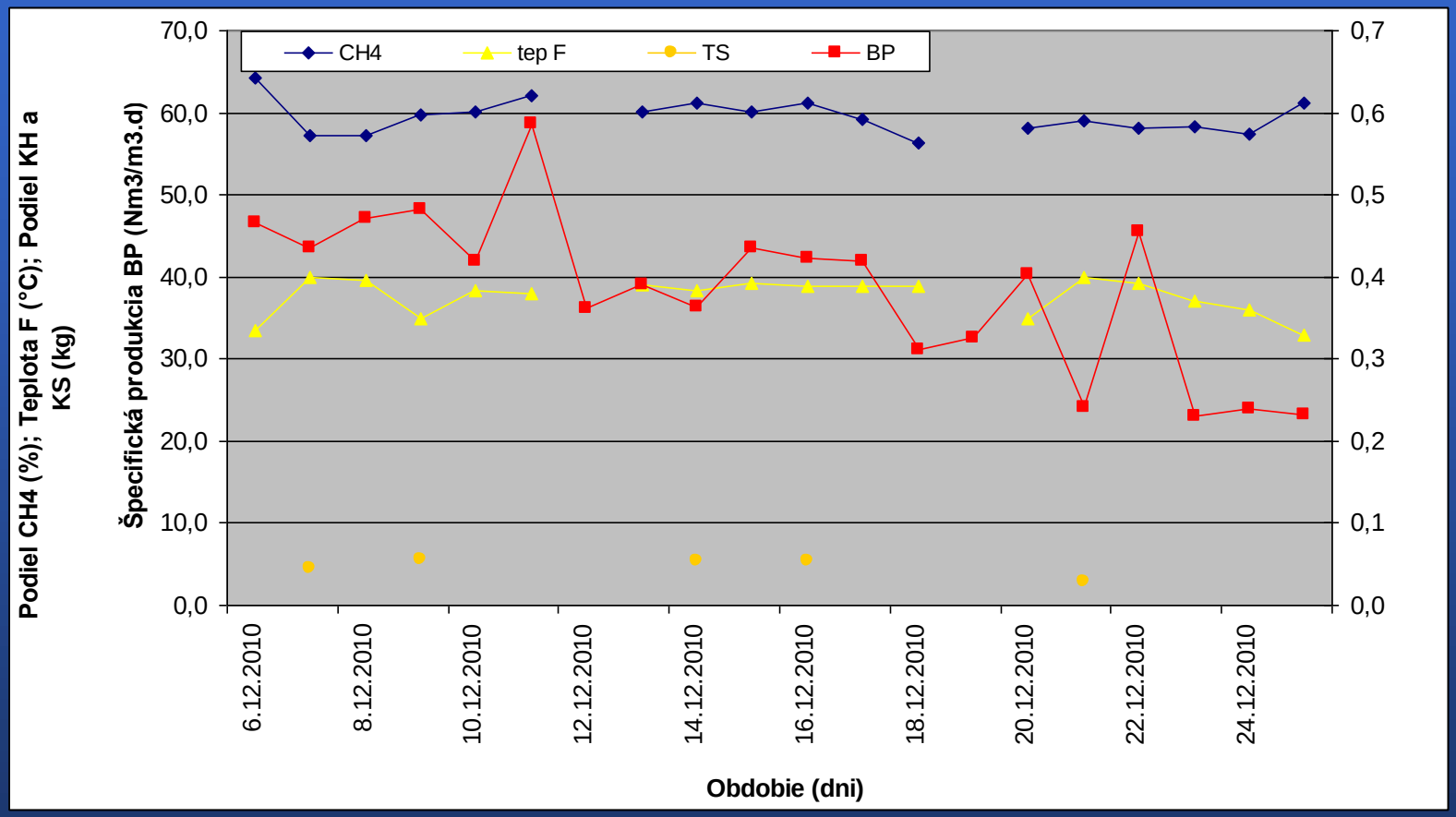
Tab. 2 Porovnanie priemerných parametrov produkcie bioplynu zo substrátu a referenčnej biomasy

MATERIÁL	CH_4 obj. %	H_2S ppm	CO_2 obj. %	Prod. BP Nm^3/h	Špecifická prod. BP $Nm^3/m^3.d$	Organické zaťaženie fermentora $kgCOD/m^3 \cdot d$
Substrát (+ 10 kg amarant)	61,0	752,3	39,6	0,096	0,462	1,781
Hnojovica:MH (80:20) obj.%	60,8	1343	31,2	0,262	1,260	4,900

Graf 1 Priebeh sledovaných parametrov



Graf 2 Priebeh sledovaných parametrov 2. cyklus



Prod. BP m3/h	CH4 %	H2S ppm	CO2 %	Prod.BP Nm3/h	Šp.prod.BP Nm3/m3.d
0,082	59,5	998,2	41,0	0,080	0,385

Výsledky experimentov
Results of the experiments

Výsledky analýz vzoriek vstupného substrátu
Results of the input substrate samples analyses

Fáza Cycle	Použitý substrát Used substrate	CHSK $mg.l^{-1}$	OZF $kg\ CHSK.m^{-3}.d^{-1}$	SH %	$N_{celk.}$ $mg.l^{-1}$	SO_4^{2-} $mg.l^{-1}$
I	H	45508	3,19	4,82	93,1	191,3
II	40 % H + 60 % KS	53208	3,12	5,29	91,7	60,3
III	60 % H + 40 % KS	54700	2,86	5,98	114,2	48,6
IV	90 % H + 10 % ČT	47750	1,85	4,92	86,5	41,8
V	92,3 % H + 7,7 % KO	41769	2,7	3,59	59,6	61,6
VI	90 % H + 10 % ST	61535	3,77	5,2	105,4	66

Výsledky analýz vzoriek vstupného substrátu

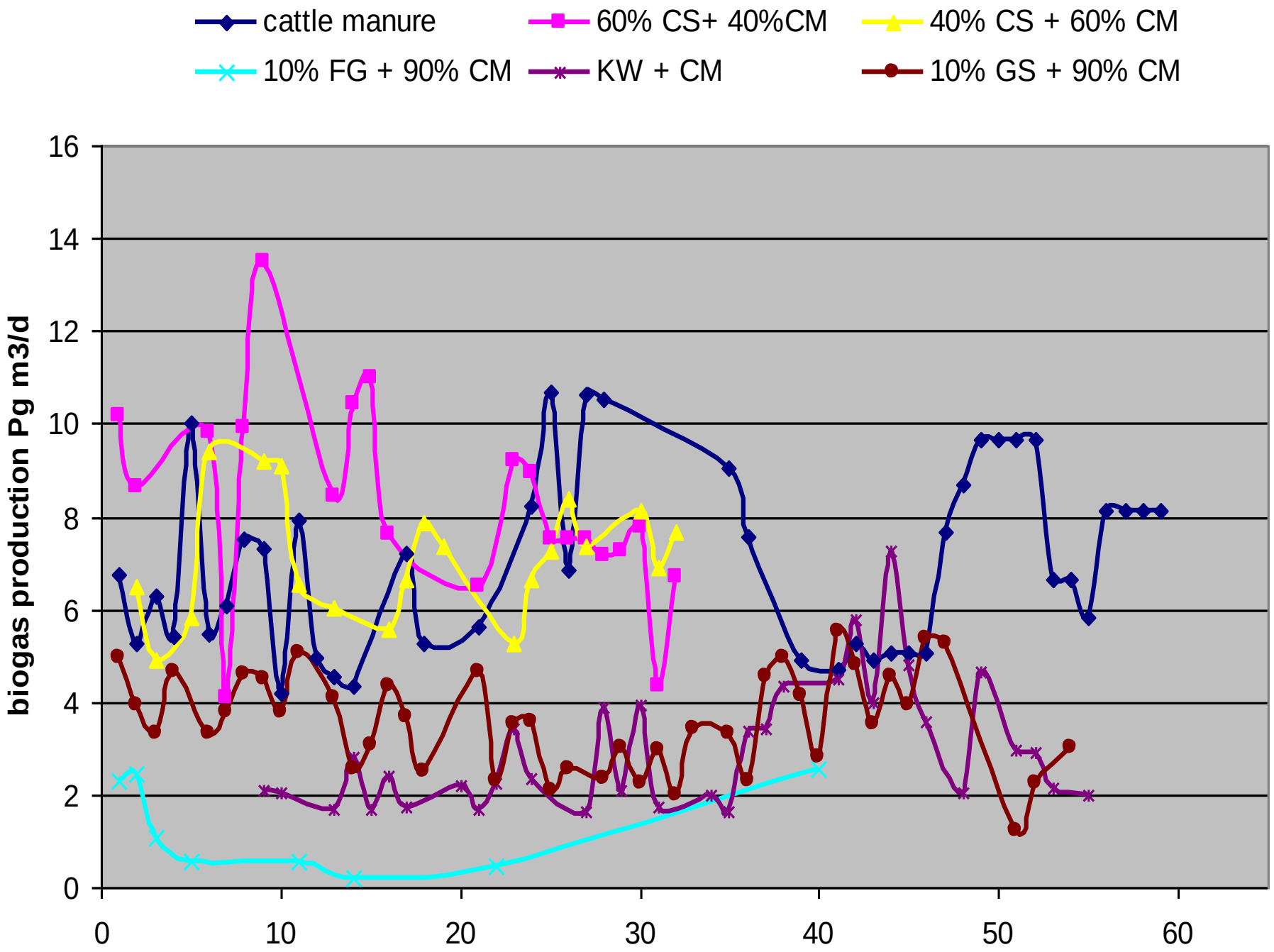
Fáza	Použitý substrát	CHSK $mg.l^{-1}$	OZF kg $CHSK.m^{-3}.d^{-1}$	SH %	$N_{celk.}$ $mg.l^{-1}$	SO_4^{2-} $mg.l^{-1}$
I	H	45508	3,19	4,82	93,1	191,3
II	40 % H + 60 % KS	53208	3,12	5,29	91,7	60,3
III	60 % H + 40 % KS	54700	2,86	5,98	114,2	48,6
IV	90 % H + 10 % ČT	47750	1,85	4,92	86,5	41,8
V	92,3 % H + 7,7 % KO	41769	2,7	3,59	59,6	61,6
VI	90 % H + 10 % ST	61535	3,77	5,2	105,4	66

Výsledky analýz vzoriek substrátu z fermentora

Fáza	Použitý substrát	TS %	VSS %	VSS % TS	NH_4^+ $mg.l^{-1}$	VFA $mg.l^{-1}$	pH -	t °C
I	CM	-	-	-	808	-	7,05	37,5
II	40 % CM + 60 % CS	4,87	3,46	70,47	835	1148	7,19	38,68
III	60 % CM + 40 % CS	4,45	3,37	76,54	551	1150	6,92	37,92
IV	90 % CM + 10 % FG	4,87	3,46	70,47	835	1148	7,19	38,68
V	92,3 % CM + 7,7 % KW	8,34	3,50	43,52	627	769	7,50	36,71
VI	90 % CM + 10 % GS	7,54	3,92	51,87	598	1483	7,43	37,73

Výsledky analýz vzoriek bioplynu a jeho dennej produkcie

Fáza	Použitý substrát	CH_4 (% vol.)	CO_2 (% vol.)	H_2S (ppm)	P_G ($m_N^3.d^{-1}$)
I	CM	55,77	39,07	158	4,8
II	40 % CM + 60 % CS	55,6	41	53	8,29
III	60 % CM + 40 % CS	55,1	44	141	7,126
IV	90 % CM + 10 % FG	55,4	44,5	81	1,273
V	92,3 % CM + 7,7 % KW	59	41	319	2,97
VI	90 % CM + 10 % GS	56,7	43	338	3,6


cattle manure
60% CS+ 40%CM
40% CS + 60% CM
10% FG + 90% CM
KW + CM
10% GS + 90% CM
biogas production Pg m3/d
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
10
20
30
40
50
60

FÁZA	POUŽITÝ SUBSTRÁT	PRODUKCIA CH_4 $m^3.(m^{-3}.h^{-1})$	PRODUKCIA CH_4 $m^3.(kg^{-1}$ CHSK$.h^{-1})$	PRODUKCIA CH_4 $m^3.(kg^{-1}$ SH$.h^{-1})$
I	100 % H	0,319	0,0070	1,53
II	40 % H + 60 %KS	0,634	0,0119	3,41
III	60 % H + 40 %KS	0,575	0,0105	3,45
IV	90 % H + 10 % ČT	0,144	0,0030	0,71
V	92,3 % H + 7,7 % KO	0,354	0,0085	1,27
VI	90 % H + 10 % ST	0,340	0,0055	1,77

	Použitý substrát	CH_4 (% vol.)	H ($MJ.m_N^{-3}$)	V_{BP} ($m_N^3.d^{-1}$)	P_{EF} ($kWh.d^{-1}$)
I	ČH	55,77	21,53	4,8	28,7
II	40 % H + 60 %KS	55,6	21,32	8,29	49,1
III	60 % H + 40 %KS	55,1	21,06	7,126	41,7
IV	90 % H + 10 % ČT	55,4	21,17	1,273	7,5
V	92,3 % H + 7,7 % KO	59	22,51	2,97	18,6
VI	90 % H + 10 % ST	56,7	21,66	3,6	21,7

Produkcia bioplynu

Fáza	prod. BP $m^3.d^{-1}$	% SH % hm.	kg SH kg	prod. BP $l.kg^{-1}$ OSH	prod. BP $m^3.t^{-1}$
I	4,8	4,8	11,52	417	16
II	8,29	5,3	12,72	652	28
III	7,13	6	14,4	495	24
IV	1,27	4,9	11,76	108	4
V	2,97	3,6	8,64	344	10
VI	3,6	5,2	12,48	288	12

Analýza biomasy

Biomasa: Čistiarenský kal

Miesto: MILSY

Dátum analýzy: 07.06.2011

Tab. 1 Priemerné hodnoty sledovaných parametrov a chemického zloženia – **čistiarenský kal**

Parameter	Jednotka	
pH	-	6,582
teplota	°C	21,5
TS	%	26,59
OTS	%TS	87,7
COD	mg/l	232 000
VFA	mg/l	-
N_{tot}	mg/l	163
SO_4	mg/l	>500

Obr. 1 Vzorka – čistiarenský kal

Záver:

Vzorka vykazovala vysoký obsah suchej hmoty 26,59 %, dobrú organickú rozložiteľnosť 87,7 %, ale aj veľmi vysokú hodnotu COD (chemickej spotreby kyslíka), ale aj vysokú hodnotu síranov.

Biomasa by bola vhodná na fermentáciu len ako kosubstrát.

Ďakujem za pozornosť !