

BEZTLENOWA BIODEGRADACJA ODPADÓW ROLNICZYCH JAKO ŹRÓDŁO BIOGAZU

ANAEROBIC DIGESTION OF AGRICULTURAL WASTES AS A SOURCE OF BIOGAS

Dominika Kufka - „Poltegor-Institut” Instytut Górnictwa Odkrywkowego, Wrocław

DOI: 10.5604/01.3001.0055.5948

Streszczenie

Fermentacja metanowa stanowi istotny element rozwoju odnawialnych źródeł energii, umożliwiając produkcję biogazu z odpadów pochodzenia rolniczego. Celem niniejszej pracy było zbadanie przebiegu i efektywności fermentacji metanowej jednorodnych wsadów przygotowanych na bazie obornika bydlęcego, prowadzonych w warunkach laboratoryjnych. Eksperymenty realizowano w bioreaktorach statycznych w temperaturze mezofilowej (34°C) przez okres 43 dni, z zastosowaniem dwóch różnych osadów ściekowych jako inokulum. Monitorowano podstawowe parametry procesu, takie jak pH, potencjał redoks, zmiany zawartości suchej masy i suchej masy organicznej oraz ilość i skład wytwarzanego biogazu. Uzyskane wyniki wykazały istotny ubytek materii organicznej w trakcie fermentacji oraz zróżnicowany uzysk biogazu, zależny od zastosowanego inokulum. Średnia zawartość metanu w biogazie wynosiła od 33,7% do 55,8%, a maksymalne stężenia metanu przekraczały 80%. Badania potwierdzają, że skład wsadu oraz warunki prowadzenia procesu mają kluczowe znaczenie dla wydajności fermentacji metanowej i jakości produkowanego biogazu.

Słowa kluczowe: fermentacja metanowa, biogaz, obornik bydlęcy, odpady rolnicze, odnawialne źródła energii

Summary

Methane fermentation is an important component of renewable energy development, enabling biogas production from agricultural wastes. The aim of this study was to investigate the course and efficiency of methane fermentation of homogeneous substrates based on cattle manure under laboratory conditions. The experiments were conducted in static bioreactors at mesophilic temperature (34°C) during 43 days, using two different sewage sludges as inocula. Key process parameters such as pH, redox potential, changes in dry matter and organic dry matter content, as well as the volume and composition of produced biogas, were monitored. The results showed a significant reduction in organic matter during fermentation and varied biogas yields depending on the applied inoculum. The average methane content in biogas ranged from 33.7% to 55.8%, with maximum methane concentrations exceeding 80%. The study confirms that substrate composition and process conditions play a crucial role in determining the efficiency of methane fermentation and the quality of the generated biogas.

Keywords: methane fermentation, biogas, cattle manure, agricultural waste, renewable energy sources

Wstęp

Z uwagi na potrzebę dywersyfikacji źródeł energii oraz konieczność zwiększania udziału odnawialnych źródeł energii w ogólnym bilansie energetycznym kraju, wytwarzanie biogazu jako odnawialnego nośnika energii zyskuje coraz większe znaczenie. Biogaz powstaje w procesie fermentacji metanowej, która jest wynikiem mikrobiologicznego rozkładu wolnych związków (np. alkany, alkohole, cukry proste, kwasy organiczne) i wielkocząsteczkowych związków

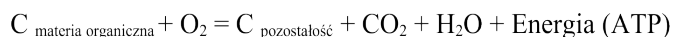
organicznych (polimerów). Głównymi składnikami biogazu są metan i ditlenek węgla [1]. Do produkcji biogazu mogą być wykorzystywane m.in. odpady pochodzenia rolno-spożywczego, takie jak: części zielone roślin uprawnych bądź upraw celowych tzw. roślin energetycznych, resztki jedzenia z przemysłu spożywczego, mleczarskiego, cukrowniczego, mięsnego, odchody zwierzęce i szereg różnych odpadów organicznych. Za przebieg fermentacji odpowiadają specyficzne konsorcja mikroorganizmów, do których należą przede wszystkim bakterie hydrolizujące,

kwasotwórcze, octanowe i metanowe [2]. Na przebieg i efektywność fermentacji metanowej wpływ ma szereg czynników fizyko-chemicznych, które mogą działać jak aktywatory lub inhibitory procesu rozkładu. Jeśli substraty skierowane do fermentacji zawierają znaczne ilości azotu jak np. odpady z przetwórstwa drobiu bądź odchody zwierzęce, istnieje duże prawdopodobieństwo powstania amoniaku, który działa inhibitująco na przebieg fermentacji metanowej. W odpadach z przemysłu mleczarskiego bądź w wywarach pogorzelnianych mogą występować duże ilości związków siarki, które także nie są pożądane w tym procesie [3]. Z drugiej strony, stosowanie enzymów hydrolitycznych do wstępnej obróbki substratu, umożliwia pozyskanie prostych związków (np. aminokwasy, kwasy tłuszczowe, cukry), które następnie mogą być wykorzystywane w procesie metanogenezy [4]. Z tego powodu optymalizacja procesu fermentacji metanowej jest zagadnieniem niezwykle istotnym.

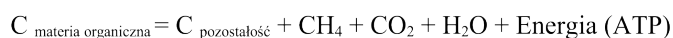
Celem badań było wykonanie w bioreaktorach eksperymentalnych fermentacji wkładów jednorodnych, przygotowanych na bazie odpadów pochodzących z gospodarki rolniczej. Prowadzenie inkubacji w bioreaktorach dało możliwość sterowania parametrami procesu oraz śledzenia ich zmian.

Rozkład materii organicznej

Biodegradacja materii organicznej jest procesem biochemicznym polegającym na rozkładzie złożonych związków organicznych do związków prostszych, zachodzącym z udziałem organizmów z grupy Archea, bakterii, grzybów, pierwotniaków i glonów [5]. Poprzez występowanie w naturze procesów biodegradacji, możliwe jest krążenie materii w ekosystemach, a przez to zamknięty zostaje cykl biogeochemiczny większości pierwiastków [6]. Proces ten można podzielić na trzy zasadnicze etapy: biodegradację powierzchni materii organicznej; biofragmentację, gdzie złożone związki rozkładane są do prostych; przyswajanie [7]. Biodegradacja może przebiegać zarówno w warunkach tlenowych jak i beztlenowych. Organizmami, które rozkładają związki organiczne w obecności tlenu są aeroby (mikroorganizmy tlenowe), które wykorzystują go w procesach oddychania tlenowego. Proces przemian materii organicznej w tym przypadku przebiega z wytworzeniem ditlenku węgla oraz wody [8].

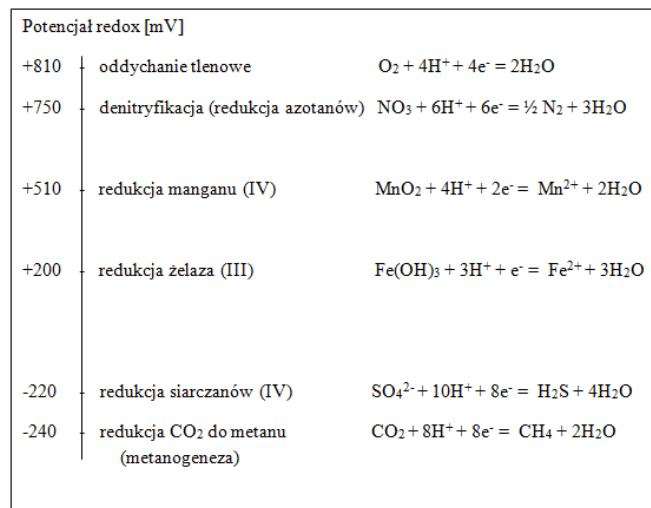


W przypadku anaerobów (mikroorganizmów beztlenowych), ich procesy metaboliczne przebiegają w warunkach bezwzględnego braku tlenu. Beztlenowa degradacja (fermentacja metanowa), w przeciwieństwie do tlenowej, skutkuje otrzymaniem metanu oprócz ditlenku węgla, wody oraz energii [9].



Biodegradacja tlenowa i beztlenowa zachodzą w specyficznych warunkach potencjału oksydacyjno-redukcyjnym. Mikroorganizmy tlenowe dominują przy wartościach redox wyższych niż +200 mV, natomiast przy wartościach niższych niż -200 mV, przeważają

mikroorganizmy beztlenowe [10] (Ryc. 1). Ponadto, w warunkach podwyższonego potencjału redox obserwuje się hamowanie beztlenowej degradacji materii organicznej przez azotany, utlenione jony metali i siarczany [9]. Na szybkość (tempo) biodegradacji, wpływać mogą jeszcze inne czynniki np. dostępność wody, substancji odżywczych, światło, pH, temperatura czy obecność substancji toksycznych.



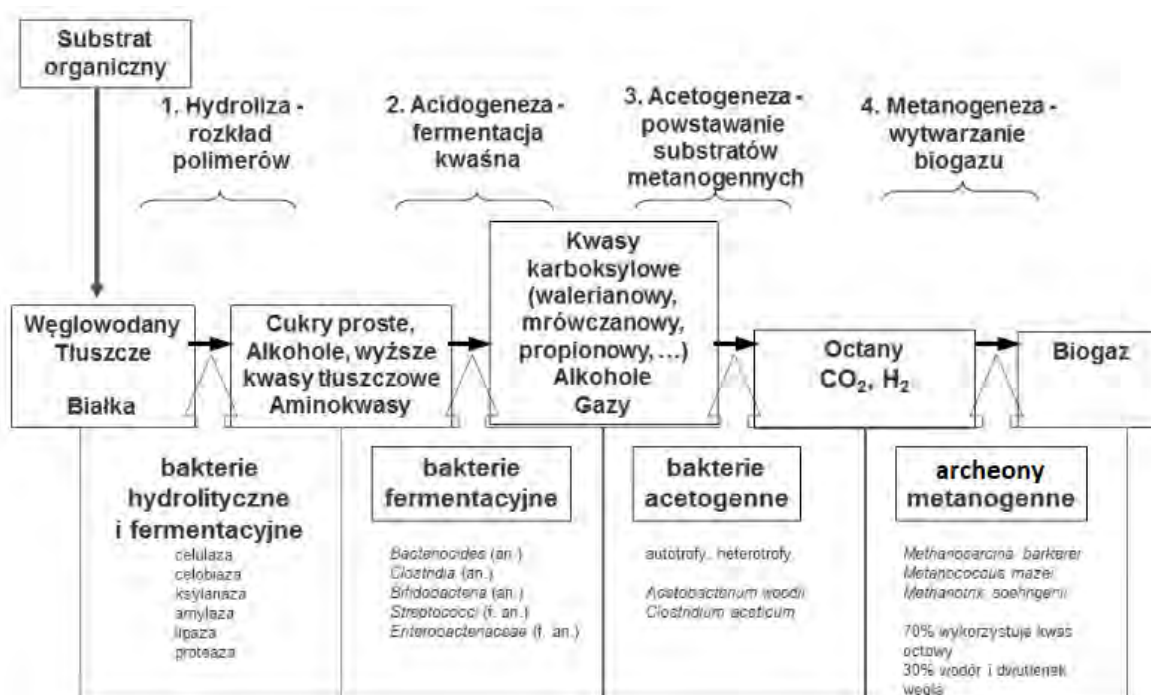
Ryc. 1. Potencjał redoks dla różnych typów końcowych akceptorów elektronów w oddychaniu tlenowym i beztlenowym oraz zysk energetyczny dla komórek drobnoustrojów (za Sikora A. i in. 2017 – zmieniono)

Fig. 1. Redox potential for different types of terminal electron acceptors in aerobic and anaerobic respiration and energy gain for microbial cells (after Sikora A. et al. 2017 – changed)

Dostępność substancji odżywczych tzw. biodostępność jest niezwykle istotna z punktu widzenia procesów biodegradacji. Biodostępność określa proporcję składnika odżywczego, który został przetrawiony, wchłonięty, a następnie wykorzystany przez organizm w procesach metabolicznych [11]. Istnieje szereg surowców organicznych, które są trudno rozkładalne. Do takich należą m.in. surowce lignocelulozowe tj. pozostałości rolnicze, odpady komunalne i przemysłowe, papier, produkty uboczne leśnictwa, drzewa, trawy. Składają się one głównie z polimerów węglowodanowych (celulozy, hemicelulozy) i polimeru aromatycznego (ligniny), mogących stanowić nawet 90% suchej masy, a pozostałość to ekstrahowalna materia organiczna (np. żywice, woski) oraz substancje mineralne [12].

Fermentacja metanowa

Fermentacja metanowa (beztlenowa degradacja) jest mikrobiologicznym procesem rozkładu wielkocząsteczkowych związków organicznych, w wyniku którego, jako główne składniki powstają m.in. metan i ditlenek węgla. Beztlenowy rozkład obserwuje się w wielu środowiskach, np. na bagnach i mokradłach, w osadach rzecznych, na składowiskach odpadów, a także w przewodzie pokarmowym zwierząt takich jak np. przeżuwacze [13]. Za beztlenowy rozkład materii organicznej odpowiedzialne są specyficznie uzdolnione konsorcja mikrobiologiczne (Bacteria) hydrolizujące i acetogenne oraz archeony metanogenne (Archea). Wpływ na przebieg fermentacji metanowej mają różne czynniki: skład chemiczny substratu oraz jego ilość, dostępność składników odżywczych, temperatura w jakiej odbywa się fermentacja, hydrauliczny czas zatrzymania zawiesiny



Ryc. 2. Schematyczny przebieg etapów metanogenezy (zmieniono: za Gołaszewski J., 2011)
Fig. 2. Schematic course of the stages of methanogenesis (changed: after Gołaszewski J., 2011)

(HRT) wraz z długością przebiegu procesu, częstotliwość, szybkość mieszania wsadu fermentacyjnego, pH mieszaniny fermentacyjnej, zawartość lotnych kwasów tłuszczowych i wartość zasadowości, a także zawartości azotu ogólnego, fosforu ogólnego, substancji toksycznych oraz zasolenie, poziom rozpuszczonego tlenu i uwodnienie. Czynniki te mogą stymulować lub hamować szybkość i wydajność beztlenowego rozkładu materii organicznej [14].

Fermentacja metanowa jest wynikiem złożonych interakcji pomiędzy wieloma grupami mikroorganizmów i przebiega w czterech etapach: hydrolizy, acidogenezy, acetogenezy i metanogenezy (Ryc.2).

Hydroliza jest pierwszym etapem beztlenowego

rozkładu, podczas której złożone związki organiczne – polimery (polisacharydy, lipidy, proteiny), rozkładane są do mniej złożonych monomerów (cukry, kwasy tłuszczowe, aminokwasy). Rozkład ten możliwy jest z uwagi na obecność jednych z kluczowych, mikrobiologicznych enzymów hydrolitycznych takich jak: esterazy, glikozydazy i peptydazy [15]. Kolejny etap stanowi acidogeneza (kwasogeneza), podczas której, w zależności od rodzaju monomerów, które po hydrolizie są dostępne do dalszego przetwarzania, powstają różne krótko-łańcuchowe niegazowe i gazowe substraty: kwasy tłuszczowe (mrówkowy, octowy, mlekowy, masłowy, propionowy, walerianowy), alkohole (metanol, etanol, propanol, butanol), aldehydy i ketony (aceton),

Reaction	$\Delta G^{\circ'}$ ^a (kJ/mol CH ₄)	Organisms
I. CO₂-type		
$4 \text{ H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	-135	Most methanogens
$4 \text{ HCOOH} \rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	-130	Many hydrogenotrophic methanogens
$\text{CO}_2 + 4 \text{ isopropanol} \rightarrow \text{CH}_4 + 4 \text{ acetone} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	-37	Some hydrogenotrophic methanogens
$4 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{ CO}_2$	-196	<i>Methanothermobacter</i> and <i>Methanosarcina</i>
II. Methylated C1 compounds		
$4 \text{ CH}_3\text{OH} \rightarrow 3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	-105	<i>Methanosarcina</i> and other methylotrophic methanogens
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-113	<i>Methanomicrococcus blatticola</i> and <i>Methanosphaera</i>
$2 (\text{CH}_3)_2\text{S} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{S}$	-49	Some methylotrophic methanogens
$4 \text{ CH}_3\text{-NH}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + 4 \text{ NH}_3$	-75	Some methylotrophic methanogens
$2 (\text{CH}_3)_2\text{-NH} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + 2 \text{ NH}_3$	-73	Some methylotrophic methanogens
$4 (\text{CH}_3)_3\text{-N} + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 9 \text{ CH}_4 + 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ NH}_3$	-74	Some methylotrophic methanogens
$4 \text{ CH}_3\text{NH}_3\text{Cl} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + 4 \text{ NH}_4\text{Cl}$	-74	Some methylotrophic methanogens
III. Acetate		
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-33	<i>Methanosarcina</i> and <i>Methanosaeta</i>

SOURCE: Modified from Hedderich and Whitman¹ and Zinder.⁴³

^aThe standard changes in free energies were calculated from the free energy of formation of the most abundant ionic species at pH 7. For instance, CO₂ is HCO₃⁻ + H⁺ and HCOOH is HCOO⁻ + H⁺.

Ryc. 3. Mikroorganizmy charakterystyczne dla metanogenezy (źródło: Liu Y., i in. 2008)

Fig. 3. Microorganisms characteristic for methanogenesis (source: Liu Y., et al. 2008)

amoniak, a także ditlenek węgla i wodór. Dominujący udział poszczególnych produktów pośrednich wpływa na przebieg i typ fermentacji metanowej, obserwowanej podczas przebiegu danego procesu [9]. Trzecim etapem fermentacji metanowej jest acetogeneza (octanogeneza), podczas której, następuje syntroficzna przemiana substratów z poprzedniego etapu do kwasu octowego, ditlenku węgla i wodoru [9, 15]. Wymienione trzy grupy produktów, stanowią bezpośrednie prekursorzy do wytwarzania metanu, a co za tym idzie, najczęściej obserwuje się trzy rodzaje ścieżek metanogenezy w ostatnim etapie trwania procesu (metanogeneza). Kwas octowy, w wyniku rozkładu przez mikroorganizmy heterotroficzne ulega przemianie w octan. Obserwuje się tutaj ścieżkę metanogenezy acetoklastyczną. Kolejna ścieżka (metanogeneza hydrogenotroficzna) obserwowana jest podczas syntezy octanu w procesie redukcji ditlenku węgla wodorem przez mikroorganizmy autotroficzne. Trzeci rodzaj ścieżki dotyczy metanogenezy metylotroficznej, gdzie zachodzi redukcja grup metylowych w związkach takich jak metanol, metylowane siarczki i aminy, pochodzących z rozkładu aminokwasów (Ryc.3). Ponadto, w 2016 roku Mayumi D. i in. [16], scharakteryzował szczep *Archeonów* - *Methermicoccus shengliensis*, reprezentujący kolejną ścieżkę metanogenezy - metoksydotroficzną, w której metan powstaje na skutek metoksylacji związków aromatycznych naturalnie występujących w dojrzałej materii organicznej m.in. w węglu brunatnym. Ponadto wykazano, że metan może powstawać w warunkach beztlenowych na skutek bezpośredniej biodegradacji alkanów [17].

Metody badań

Fermentacja wsadów jednorodnych w bioreaktorach

Badania nad fermentacją metanową odpadów rolnospożywczych prowadzono w skali laboratoryjnej. Analizy

wykonano w Pracowni Geologii Izotopowej i Geoekologii Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego. Badania fermentacyjne prowadzono w bioreaktorach Sartorius Biostat A Plus (Ryc. 4).

Tab. 1. Charakterystyka wsadów fermentacyjnych fermentacji jednorodnych w bioreaktorach

Tab. 1. Characteristics of fermentation batches of homogeneous fermentations in bioreactors

Obornik bydlęcy	FJB4	500 g	0,5 dm ³ (osad pościekowy A)	4,5
	FJB5	500 g	0,5 dm ³ (osad pościekowy B)	4,5

Fermentację metanową prowadzono z wykorzystaniem jednorodnego biosuwrowca tj. obornika bydlęcego. Surowiec do badań pozyskano w ramach współpracy z Katedrą Biotechnologii w Ochronie Środowiska Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Badania prowadzono w trzech bioreaktorach jednocześnie, które wypełniano do 5 dm³ objętości roboczej. Fermentację prowadzono w układach nieprzepływowych (fermentacja statyczna) przy jednorazowym wypełnianiu komory fermentacyjnej bioreaktora wsadem. W dwóch bioreaktorach umieszczano jednorodne wsady fermentacyjne FJB 4 i FJB 5 w takiej samej ilości, które inokulowano różnego rodzaju osadami ściekowymi z biologicznej oczyszczalni ścieków przemysłowych (Tab.1).

Bioreaktory wyposażone były w elektrody, umożliwiające ciągłą kontrolę następujących parametrów:

- elektrody procesowej Hamilton Easycontrol OPR 120 - potencjał redox;
- elektrody procesowej Hamilton Easyferm plus K8 325 - pH;

Korekty wartości pH dokonywano przy użyciu 1 M HCl i 1M NaOH. Monitorowanie przebiegu fermentacji w bioreaktorze możliwe było dzięki zainstalowanemu oprogramowaniu μ DCU. Komora każdego bioreaktora miała



Ryc. 4. Stanowisko do fermentacji metanowej

Fig. 4. Methane fermentation station

pojemność roboczą 6,5 dm³. Wybrane warianty wsadów fermentacyjnych umieszczano w bioreaktorach wraz z wodą wodociągową, a następnie szczelnie zamykano komory pokrywą. W celu zapewnienia warunków beztlenowych procesu fermentacji, przestrzeń nad wsadem reaktora (headspace), przepłukiwano argonem wykorzystując dostępne króćce w pokrywie bioreaktora. Parametry przebiegu fermentacji takie jak temperatura, prędkość mieszania wsadu, pH były zadawane za pomocą oprogramowania sterującego Based Operation. Regulacja temperatury procesu odbywała się za pomocą zamontowanego na bioreaktorze płaszcza grzejnego oraz chłodnicy. Reaktor wyposażony był również w łopatkowe mieszadło mechaniczne, które mieszało zawartość bioreaktora z prędkością 60 rpm. Inkubacja wsadów jednorodnych prowadzona była w temperaturze 34°C przez okres 43 dni. Próbkę generowanego biogazu pobierano za pomocą strzykawki, wówczas nakłuwano septum znajdujące się w pokrywie komory bioreaktora i pobierano biogaz z nadciśnienia do momentu, aż tłok strzykawki przestawał być wypierany. Następnie zebrany biogaz przetaczano do ampulek o pojemności 0,20 dm³, które były zamknięte teflonowym septum z aluminiowym kapslem. Wewnątrz ampulek znajdowała się woda z bakteriocydem (przesycony roztwór NaCl). Przy użyciu igieł nakłuwano septum odwróconej ampulki i wtłaczano biogaz poprzez jedną z igieł. Drugą igłą woda wypływała samoczynnie z ampulki aż do wyrównania ciśnień. Ampulki z biogazem do momentu wykonania analiz przechowywano w lodówce w temperaturze 4°C, odwrócone teflonowym septum do dołu.

Analizy zawartości suchej masy i uwodnienia wsadu fermentacyjnego oraz suchej masy organicznej

Oznaczenia suchej masy (SM) wykonano zgodnie z normą PN-EN 12880:2004, a straty przy prażeniu suchej masy (SMO) zgodnie z normą PN-EN 12879. Analizy wykonano metodą wagową.

Analizy węgla i azotu

Badania azotu ogólnego (N-ogólny) oraz węgla organicznego zlecono firmie BIOGAZ ZENERIS TECH Sp. z o.o.

Analizy chromatograficzne biogazu

Analizy chromatograficzne rozpoczynano od wykonania analiz kalibracyjnych wzorców wewnętrznych w celu przygotowania aparatury do pomiaru stężeń gazów pozyskanych z fermentowanego materiału. Analizy składu

generowanego biogazu wykonano na chromatografie gazowym ELWRO 504. Jako gaz nośny użyto hel. Badane próbki gazu o objętości 0,5 cm³ wprowadzano do układu przy użyciu strzykawki chromatograficznej firmy Hamilton. Do rozdzielu poszczególnych gazów w badanych próbkach posłużyły adsorbenty nieorganiczne, będące naturalnymi lub syntetycznymi zeolitami tj. sita molekularne 5A o średnicy porów ok. 0,5 µm oraz Poropak R.

Tab. 2. Zestawienie wyników analiz obornika bydlęcego
Tab. 2. Summary of cattle manure analysis results

Biosurowiec	pH	SM [%]	C org. [% s.m.]	N-ogólny [% s.m.]	C:N
Obornik bydlęcy	7,40	15,03	42,51	5,27	8,07

Wyniki badań

Biosurowce

Wyniki badań obornika bydlęcego wykorzystanego do eksperymentów fermentacyjnych przedstawiono w poniższej tabeli (Tab.2).

Fermentacje jednorodne w bioreaktorach

Beztlenowy rozkład wsadów jednorodnych realizowano w bioreaktorach, gdzie monitorowano przebieg procesu. Wsad fermentacyjny poddano analizom laboratoryjnych przed i po fermentacji. Wyniki tych obserwacji przedstawiono w Tab. 3. Uśrednione warunki kwasowo-zasadowe (pH) przebiegu tych eksperymentów wahały się od 6,44 do 5,76. Biosubstrat wykorzystany do tych badań - obornik bydlęcy (FJB 4-5) poddano analizom suchej masy, która w przypadku FJB4 przed eksperymentem fermentacyjnym wynosiła 15,03%, a po fermentacji spadła do wartości 12,29%. W przypadku eksperymentu FJB5 przed eksperymentem fermentacyjnym wynosiła 14,2%, a po fermentacji spadła do wartości 11,95%. Kolejno oznaczono suchą masę organiczną wsadów jednorodnych, która w przypadku FJB4 przed eksperymentem wynosiła 87,48%, natomiast po fermentacji wynosiła 73,15%. W przypadku eksperymentu FJB5, sucha masa organiczna wsadów jednorodnych, przed eksperymentem wynosiła 84,26%, natomiast po fermentacji wynosiła 74,67%.

Największy ubytek suchej masy (2,7%) oraz suchej masy organicznej (14,3%) zaobserwowano w przypadku eksperymentu z obornikiem FJB4. W tym eksperymencie zanotowano także największy uzysk biogazu wynoszący 4496 cm³. W eksperymencie FJB5, zmienność powyższych rezultatów wynosiła odpowiednio 2,3%, 9,6% i 3868 cm³.

Tab. 3. Zestawienie wyników wartości pH, redox, suchej masy, suchej masy organicznej oraz ich ubytków, objętości pozyskanego biogazu w eksperymentach jednorodnych (bioreaktory)

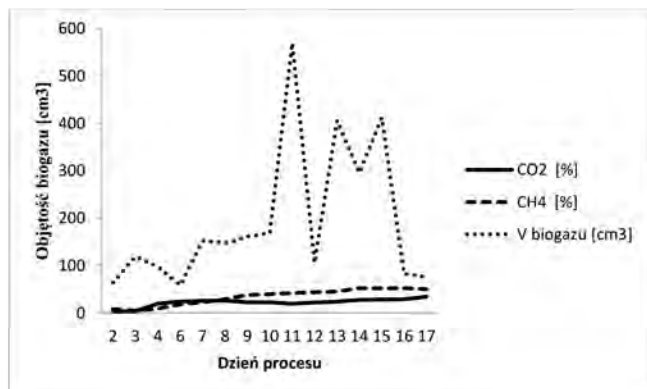
Tab. 3. Summary of the results of pH, redox, dry mass, dry organic mass and their losses, volume of obtained biogas in homogeneous experiments (bioreactors)

Biosurowiec	Nazwa	pH [śr.]	SM [%]	SM [%]	SMO [%]	SMO [%]	Δ SM [%SM]	Δ SMO [%SMO]	Objętość biogazu [cm ³]
			*	**	*	**			
Obornik bydlęcy	FJB4	6,44	15,03	12,29	87,48	73,15	18,23	16,38	4496
	FJB5	5,76	14,2	11,95	84,26	74,67	15,85	11,38	3868

*- wsad przed fermentacją; **- wsad po fermentacji

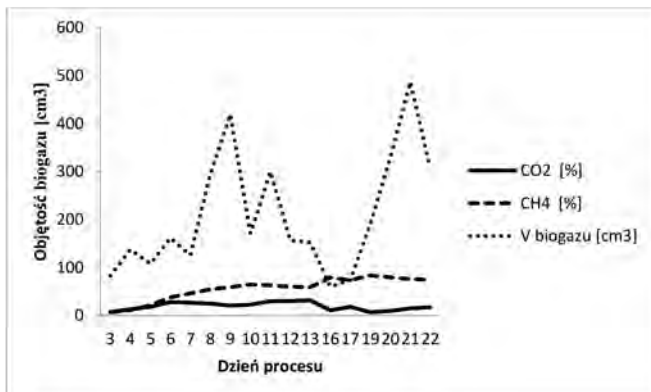
Analizy chromatograficzne biogazu

Poniżej przedstawiono rezultaty analiz chromatograficznych dla wariantów fermentacji jednorodnych FJB 4 i FJB 5 (Tab. 4, Ryc. 5 i 6).



Ryc. 5. Stężenia CH₄ i CO₂ oraz objętość biogazu w wariantcie FJB 4
Fig. 5. CH₄ and CO₂ concentrations and biogas volume in variant FJB 4

W wariantcie FJB 4, w drugiej dobie procesu zaczął generować się metan, którego stężenie w pobranej próbce biogazu wynosiło 8,0%. Średnia zawartość metanu w biogazie wynosiła 33,7%. Na podstawie zgromadzonych rezultatów, zaobserwować można, że od 6 dnia fermentacji znacząco wzrasta stężenie metanu w biogazie, a jego najwyższe stężenie odnotowano w próbce pobranej w 14 dobie eksperymentu i wynosiło 52,5%. W przypadku CO₂ obecnego w biogazie, jego stężenie zaczyna wzrastać od 4 doby inkubacji, a najwyższe zmierzone stężenie ditlenku węgla zaobserwowano w 17 dniu procesu i wynosiło ponad 34%.



Ryc. 6. Stężenia CH₄ i CO₂ oraz objętość biogazu w wariantcie FJB 5
Fig. 6. CH₄ and CO₂ concentrations and biogas volume in the FJB 5 variant

W wariantcie FJB 5 zaobserwowano podobną tendencję wzrostu stężenia metanu i ditlenku węgla jak w poprzednim eksperymencie, od 4 doby inkubacji znacząco zaczął wzrastać udział obu tych składników w biogazie. Maksymalne zmierzone stężenie metanu zanotowano w 19 dobie (83,4%), a ditlenku węgla w 13 dniu i wynosiło 31,7%. Średni uzysk tych składników biogazu w wariantcie FJB 5 wynosił 55,8% metanu oraz 19,3% ditlenku węgla.

Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że fermentacja metanowa obornika bydlęcego w warunkach kontrolowanych jest efektywną metodą produkcji biogazu. Zastosowane inokulum oraz parametry wsadu istotnie wpływają na

tempo biodegradacji materii organicznej oraz ilość i skład wytwarzanego biogazu. Otrzymane wyniki podkreślają znaczenie optymalizacji warunków fermentacji w celu zwiększenia efektywności energetycznego wykorzystania odpadów rolniczych. Na podstawie przeprowadzonych analiz biogeochemicznych sformułowano następujące wnioski:

- Biosurowce wykorzystane do badań prezentują zróżnicowany skład, który ma bezpośredni wpływ na proces fermentacji metanowej oraz na jakość i ilość generowanych produktów poprocesowych;
- Biodegradacja w procesie beztlenowej dekompozycji jest złożona i ściśle zależna od parametrów startowych wsadu fermentacyjnego, a w szczególności w zakresie

Tab. 4. Stężenia metanu i ditlenku węgla w biogazie z wariantów fermentacji jednorodnych

Tab. 4. Concentrations of methane and carbon dioxide in biogas from homogeneous fermentation variants

Nazwa	Dzień procesu	CH ₄ [%]	CO ₂ [%]	Objętość biogazu [cm ³]
FJB4	2	8,01	3,10	64
	3	4,78	3,60	119
	4	8,87	19,70	98
	6	17,91	23,90	58
	7	22,47	22,51	152
	8	28,90	26,29	147
	9	37,67	22,70	161
	10	39,53	22,43	169
	11	41,88	19,46	570
	12	43,87	21,82	105
	13	44,91	24,03	406
	14	52,46	27,27	296
	15	51,65	28,44	412
	18	52,30	28,78	59
FJB5	22	49,89	34,25	95
	3	6,27	7,01	83
	4	11,10	12,81	137
	5	21,32	18,13	108
	6	37,92	28,01	161
	7	45,86	26,42	126
	8	54,65	24,82	295
	9	59,26	20,73	419
	10	64,29	22,32	171
	11	62,54	29,59	300
	12	60,10	29,98	156
	13	59,17	31,74	152
	16	79,15	10,56	60
	17	73,69	17,91	74
	19	83,41	6,59	190
	20	79,61	9,41	328
	21	75,61	15,03	487
	24	74,46	17,23	106

stosunku C:N oraz składu molekularnego użytych biosurowców (np. obecność węglowodanów, stosunek zawartości polimerów, obecność łatwo rozkładalnych kwasów tłuszczowych tj. kwasu mlekowego).

Literatura

- [1] Chanton J., Chaser L., Glasser P., Siegel D., 2005. *Carbon and hydrogen isotopic effects in microbial methane from terrestrial environments*. Flanagan L.B., Ehleringer J.R., Pataki D.E. Stable isotopes and biosphere-atmosphere interactions: processes and biological controls, Elsevier Academic, 85-105.
- [2] Lalak J., Kasprzycka A., Paprotac E.M., Tys J., Murat A., *Development of optimum substrate compositions in the methane fermentation process*. Int. Agrophys., 2015, 29, 313-321 doi: 10.1515/intag-2015-0037.
- [3] Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S.: *Inhibition of anaerobic digestion process: a review*. Bioresource Technology, 2008, vol. 99, p. 4044-4064.
- [4] Zieliński M., Dębowski M., Krzemieniewski M., Kupczyk K., Rokicka M., Grala A., Hajduk A., 2014. *Effect of hydrothermal depolymerization and enzymatic hydrolysis of miscanthus giganteus biomass on the yield of methane fermentation*. Technical Sciences 17(3), 209-218.
- [5] Knapp J.S., Bromley-Challoner K.C.A., 2003. *Recalcitrant organic compounds*. Handbook of Water and Wastewater Microbiology, 559-595.
- [6] Crawford R.L., 2011. *Comprehensive Biotechnology (Second Edition)*, 6, 3-13.
- [7] Lucas N., Bieniaime C., Belloy C., Queneudec M., Silvestre F., Nava-Saucedo J-E., 2008. *Polymer Biodegradation: Mechanisms and Estimation Techniques*. Chemosphere, 73(4):429-42.
- [8] Peigne J., Girardin P., 2004. *Environmental Impacts of Farm-Scale Composting Practices*. Water Air and Soil Pollution 153(1):45-68.
- [9] Sikora A., Detman A., Chojnacka A., Błaszczak M.K. 2017. *Anaerobic Digestion: I. A Common Process Ensuring Energy Flow and the Circulation of Matter in Ecosystems. II. A Tool for the Production of Gaseous Biofuels*. Fermentation Processes, 14, 271-301.
- [10] Whitman W.B., Bowen T., Boone D.R., 2006: *The methanogenic bacteria. The Prokaryotes*, wydanie 2, 1. Springer-Verlag, New York, pp. 720-767.
- [11] Srinivasan V.S., 2001. *Bioavailability of Nutrients: A Practical Approach to In Vitro Demonstration of the Availability of Nutrients in Multivitamin-Mineral Combination Products*. The Journal of Nutrition, 131, 4, 1349S-1350S.
- [12] Dehkhoda A. 2008. *Concentrating lignocellulosic hydrolysate by evaporation and its fermentation by repeated fedbatch using flocculating Saccharomyces cerevisiae*. Industrial Biotechnology Boras University and SEKAB E-Technology, Sweden.
- [13] Bucha M., Jedrysek M.O., Kufka D., Plesniak Ł., Marynowski L., Kubiak K., et al., 2018. *Methanogenic fermentation of lignite with carbon-bearing additives inferred from stable carbon and hydrogen isotopes*. Int. J. Coal. Geol., 186, 65-79. doi.org/10.1016/j.coal.2017.11.020doi.org/10.1016/j.coal.2017.11.020.
- [14] Kufka D., Bucha M., Pleśniak Ł., Jedrysek M.O., 2019. *Stable isotopes of C and H in methane fermentation of agriculture substrates at different temperature conditions*. Open Geosciences, vol. 11, no. 1, pp. 471-481.
- [15] Bucha M., Detman A., Plesniak Ł., Drzewicki W., Kufka D., Chojnacka A., Mielecki D., Krajniak J., Jedrysek M.O., Sikora A., Marynowski L., 2020. *Microbial methane formation from different lithotypes of Miocene lignites from the Konin Basin, Poland: Geochemistry of the gases and composition of the microbial communities*. International Journal of Coal Geology, Volume 229.
- [16] Mayumi D., Mochimaru H., Tamaki H., Yamamoto K., Yoshioka H., Suzuki Y., Kamagata Y., Sakata S., 2016. *Methane production from coal by a single methanogen*. Science 354.
- [17] Zangler K., Richnow H., Rossello-Mora R., Michaelis W., Widdel F., 1999. *Methane formation from long-chain alkanes by anaerobic microorganisms*. Nature 401(6750):266-9.
- [18] Fey A., Claus P., Conrad R., 2004. *Temporal change of ^{13}C -isotope signatures and methanogenic pathways in rice field soil incubated anoxically at different temperatures*. Geochim. Cosmochim. Acta 68:293-306.