



Wykorzystanie fermentacji metanowej w utylizacji odpadów przemysłu rolno-spożywczego

Stanisław Ledakowicz, Liliana Krzystek

Katedra Inżynierii Bioprocusowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

Fermentation in waste management in agriculture

Summary

The generation of agriculture residues and agro-industrial wastes has recently grown considerably, which has caused a variety of environmental problems.

In this paper, the characteristics of agricultural and agro-industrial waste are discussed. Also, the most important biological treatment technologies and strategies for waste management are presented. Special attention is given to energy production by anaerobic digestion of these wastes. Few examples of energy recovery from agricultural wastes are presented as well.

Key words:

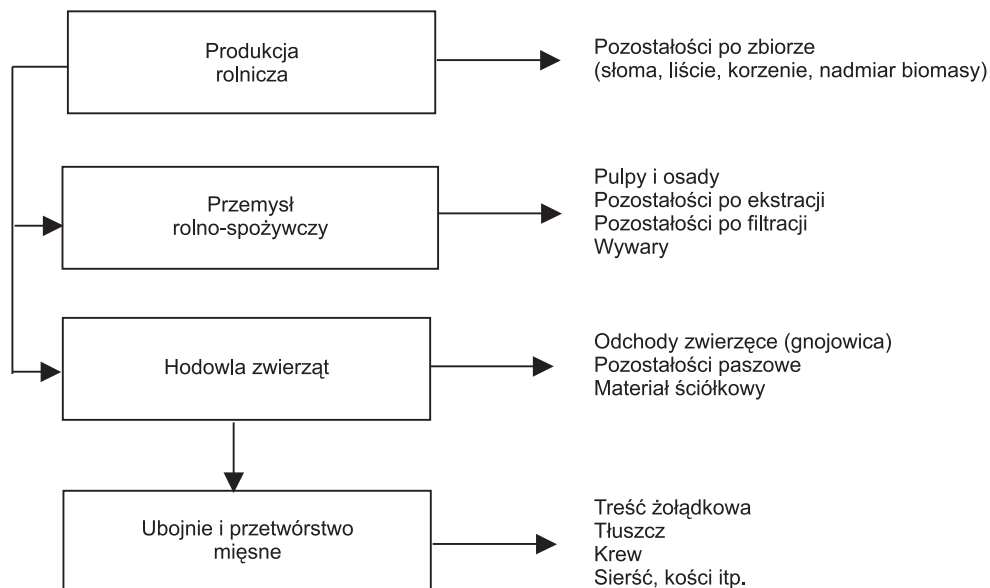
anaerobic digestion, methanogens, reactors, co-digestion, biogas, digestion plants, agricultural and agro-industrial waste.

Adres do korespondencji

Stanisław Ledakowicz,
Katedra Inżynierii
Bioprocusowej,
Wydział Inżynierii
Procesowej
i Ochrony Środowiska,
Politechnika Łódzka,
ul. Wólczajska 213,
93-005 Łódź;
e-mail:
stanleda@mail.p.lodz.pl,
krzystek@mail.p.lodz.pl

1. Wprowadzenie

W ostatnich kilku dekadach XX w. w krajach uprzemysłowionych szczególnego znaczenia nabrał problem zanieczyszczenia środowiska. Związane jest to ze zwiększeniem produkcji rolniczej i hodowlanej oraz ze stopniem przetwarzania produktów rolno-spożywczych. Daje się zauważyć olbrzymi wzrost ilości odpadów i zanieczyszczeń organicznych powstających w rolnictwie i przemysłach z nim związanych.



Rys. 1. Pochodzenie odpadów rolniczych i z przemysłu rolno-spożywczego.

Pochodzenie odpadów rolniczych i przemysłu rolno-spożywczego przedstawiono na rysunku 1. W większości odpady te zawierają wszystkie składniki niezbędne do rozwoju mikroorganizmów, takie jak: węglowodany (celuloza, hemicelulozy, skrobia, cukry), białka, tłuszcze, pierwiastki biogenne, mikroelementy i witaminy. Występują one w formie stałej, półpłynnej lub ciekłej. Pozostawienie ich w stanie surowym powoduje zagrożenie sanitarne (rozwój mikroflory patogennej) oraz określone problemy środowiskowe wynikające z ich naturalnej biodegradacji przez mikroorganizmy. W efekcie tego rozkładu odpadów następuje emisja gazów (NH_3 , CH_4 , H_2S , CO_2 , NO_x) do atmosfery jak i „wyciek” związków biogenych (azotowych, fosforowych, potasowych) do wód powierzchniowych i gruntowych, naruszający równowagę ekosystemu i powodujący jego eutrofizację.

Biorąc pod uwagę konieczność unieszkodliwiania odpadów rolniczych i przemysłu rolno-spożywczego z punktu widzenia ochrony środowiska, a także naturalne ich pochodzenie oraz skład chemiczny, najbardziej przydatnymi i ekonomicznymi metodami degradacji tych odpadów są metody biotechnologiczne, które pozwalają na przekształcenie odpadów organicznych w energię i cenne produkty takie jak: pasza, nawozy, itp. W warunkach beztlenowych mikroorganizmy częściowo utleniają wiele związków organicznych w procesie fermentacji. Powstają produkty niepełnego utlenienia: etanol, mleczan, propionian, maślan, bursztynian, kaprońian, octan, n-butanol, 2,3-butanodiol, aceton, izopropanol, które stają się dostępne dla innych drobnoustrojów. Te z kolei, w drodze swoistych fermentacji lub oddychania

beztlenowego mogą wytwarzać metan, a w obecności siarczanów także siarkowodór.

Rola jaką może odgrywać fermentacja związana z wytworzeniem bioenergii (metanu) jest zatem potrójna. Po pierwsze, jest to metoda przekształcenia energii zawartej w płodach rolnych w użyteczne paliwo (biogaz), które może być gromadzone i transportowane. Po drugie, to jest metoda recyklingu odpadów organicznych w stabilne polepszacze gleby, cenny płynny nawóz i energię. Po trzecie, jest to metoda inertyzacji odpadów, której celem jest obniżenie niekorzystnego oddziaływania na środowisko.

2. Fermentacja metanowa

Legenda głosi, że biogaz używano już w X w. p.n.e. do ogrzewania łaźni wodnych w Asyrii. Jan Baptysta van Helmont w XVII w. jako pierwszy odkrył, że z gnijącej materii organicznej wydobywa się palny gaz. Odkąd w październiku 1776 r. Alessandro Volta zademonstrował, że gaz wydobywający się z osadu dennego pali się i wnioskuje, że istnieje bezpośrednia zależność pomiędzy ilością produkowanego palnego gazu a ilością materii organicznej, narodził się proces biometanizacji. W 1808 r. Humphrey Davy określił, że w gazach produkowanych podczas fermentacji gnojowicy bydłowej obecny jest metan. Rozwój mikrobiologii jako nauki doprowadził do identyfikacji w latach trzydziestych XX w. bakterii anaerobowych i warunków sprzyjających produkcji metanu.

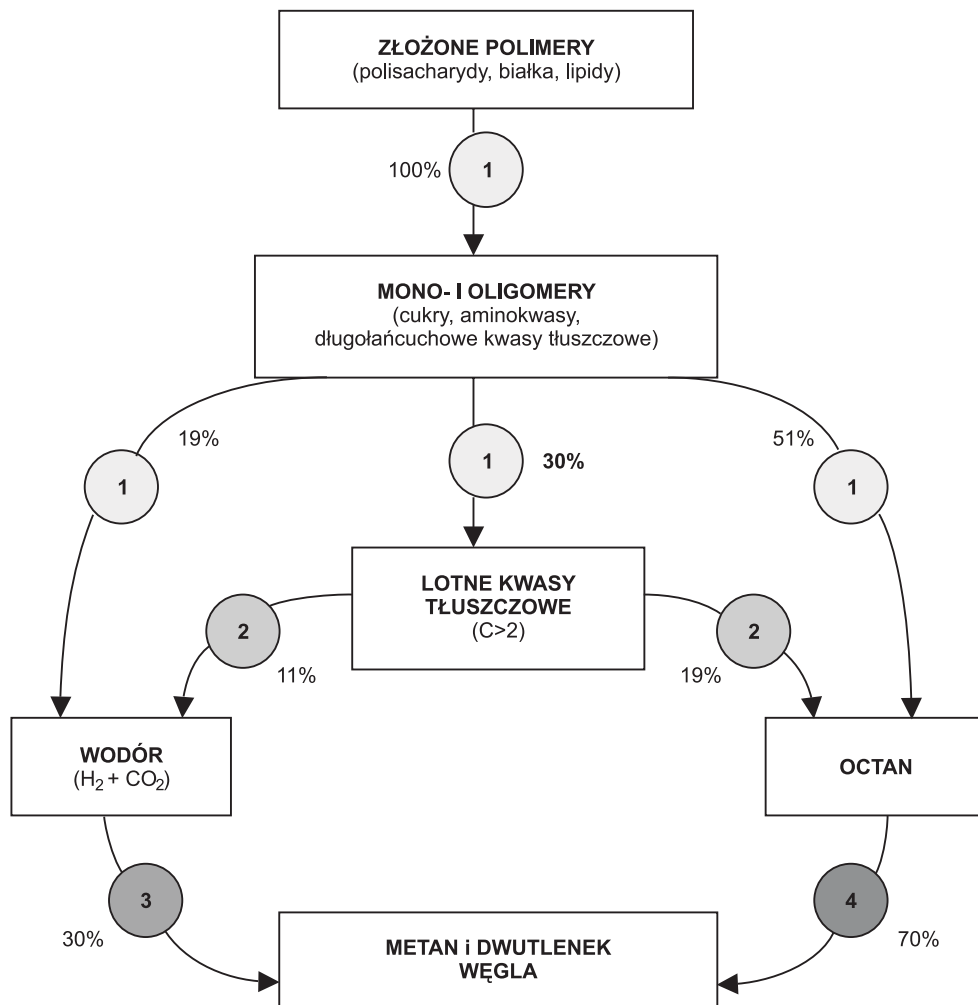
Prowadzone badania dotyczyły albo zastosowania fermentacji metanowej w stabilizacji osadów ściekowych albo produkcji biogazu z gnojowicy i/lub odpadów z gospodarstw domowych. Ostatnio szczególną uwagę zwraca się na aspekty związane z higienizacją podczas fermentacji metanowej i jej wpływu na organizmy patogenne. Wytworzenie bezpiecznego, wysokiej jakości materiału (nawozu), który można zawrócić do środowiska naturalnego stało się tak samo ważne, jak produkcja biogazu z maksymalną wydajnością z danego typu odpadów. Stąd też, obserwuje się rosnące zainteresowanie procesami beztlenowymi prowadzonymi w podwyższonych temperaturach, ciśnieniach i wysokim zasoleniu (1).

Proces beztlenowej degradacji wymaga zgodnego działania wielu grup drobnoustrojów, z których każda odgrywa specjalną rolę (rys. 2) (1,2):

1. Drobnoustroje przeprowadzające hydrolizę i fermentację są odpowiedzialne za zapoczątkowanie depolimeryzacji polimerów i hydrolizę monomerów znajdujących się w odpadach, produkując głównie octan i wodór, ale także zmieniające się ilości lotnych kwasów tłuszczowych takich jak propionian i maślan oraz niektóre alkohole.

2. Obligatoryjne acetogenne bakterie produkujące wodór przekształcają propionian i maślan do octanu i wodoru.

3. Dwie grupy metanogennych *Archaeobacterii* produkujące metan z octanu albo wodoru.



Rys. 2. Proces beztlenowej degradacji (objaśnienia w tekście).

W procesie zrównoważonym produkty pierwszych dwóch grup drobnoustrojów są zużywane przez trzecią grupę drobnoustrojów i wytwarzają metan oraz CO₂. Jedynie od 20 do 30% węgla przechodzi do produktów pośrednich (propionian, maślan itp.) zanim zostanie przekształcone w metan i dwutlenek węgla (rys. 2) (1,3).

Zależność pomiędzy bakteriami degradującymi lotne kwasy tłuszczowe a metanogenami zużywającymi wodór jest określana jako syntrofia (wzajemne żywienie) na skutek międzygatunkowego przekazywania wodoru (2,4). Zatem, im niższe stężenie wodoru tym lepsza degradacja lotnych kwasów tłuszczowych. W warunkach wysokiego stężenia jonów amonowych lub siarczynowych bakterie metanogenne

wykorzystujące octan są inhibitowane i zastępowane przez inne grupy drobnoustrojów, które utleniają octan do wodoru i CO_2 (1).

Proces anaerobowy jest zasadniczo drogą do redukcji BZT, podczas gdy zawartość azotu i fosforu pozostaje na niezmiennym poziomie. Jednakże, w ostatnich badaniach wykazano (5,6), że azot może ulec denitryfikacji podczas chemoautotroficznego procesu beztlenowego, wykorzystującego azotyn jako akceptor elektronów.

Generalnie, degradacja beztlenowa w temperaturach poniżej 20°C lub powyżej 60°C wykazuje niższą wydajność metanu. Odpady takie jak osady ściekowe, gnojowica czy odpady z gospodarstw domowych zawierają bardzo zróżnicowane populacje beztlenowców lub względnych beztlenowców. Większość z nich należy do mezofili ($30\text{-}40^\circ\text{C}$). Powoduje to problemy związane z uzyskaniem stabilności reaktorów pracujących w wyższych temperaturach. Podczas gdy obecna w przewodzie mikroflora mezofilowa może natychmiast po wprowadzeniu surowców do reaktora zdominować środowisko, to mikroflora termofilna musi zostać namnożona z niewielkiej początkowej mniejszości. Kluczem do uzyskania zrównoważonej mikroflory termofilnej jest stworzenie optymalnych warunków środowiskowych podczas rozruchu bioreaktora (1,7,8).

3. Instalacje przemysłowe fermentacji metanowej

Fermentacja metanowa jest procesem, którego rozwiązania techniczne muszą uwzględniać następujące aspekty:

- degradacji może ulegać tylko frakcja organiczna,
- z natury procesu biologicznego wynikają ograniczenia dotyczące: temperatury procesu, pH, składu substratu, obecności substancji toksycznych,
- proces anaerobowy wymaga zamkniętego zbiornika (reaktora),
- produkt-biogaz obok metanu i CO_2 zawiera inne składniki.

Obecnie fermentacja metanowa jest stosowana w 4 sektorach przerobu odpadów:

- 1) osadów powstających podczas aerobowego oczyszczania ścieków miejskich,
- 2) odpadów rolnych (gnojowicy),
- 3) ścieków z przemysłu spożywczego, fermentacyjnego, z biomasy,
- 4) przerobu organicznej frakcji stałych odpadów komunalnych.

Najwięcej instalacji (ponad 10 000) dotyczy przerobu osadów ściekowych w oczyszczalniach ścieków. W tych rozwiązaniach głównym celem jest stabilizacja osadów, a produkowany biogaz jest często mniej ważny. W niektórych dużych oczyszczalniach ścieków biogaz jest wykorzystywany do produkcji elektryczności, a zainteresowanie poprawą wydajności biogazu staje się coraz większe, mimo że wartość opałowa biogazu ($6\text{-}7,1 \text{ kWh/m}^3$) jest prawie o połowę niższa w porównaniu do gazu naturalnego ($12,0 \text{ kWh/m}^3$). Najwyższą skuteczność wykorzystania

Tabela 1

Zestawienie wybranych systemów fermentacji metanowej

System	Materiał organiczny	Obróbka wstępna	Proces	Obróbka końcowa	Całkowita objętość reaktora [m ³]	Przepustowość zakładu [tony/rok]	Data uruchomienia instalacji [r.]	Uwagi
1 Ecotechnology, Botrop, Niemcy	2 wyłącznie MSW*	3 – oddzielenie odpadów organicznych od materiału palnego (RDF) – RDF do koła ze złożem fluidalnym	4 – jednostopniowy – temp. 35°C – ciągły – hydrauliczny czas przebywania 15-20 dni	5 pasteryzacja zawiesiny w 70°C przez 30 min	6 5,0	7 6500	8 1995	9 fermentacja „na mokro”
BTA, Helsingor, Dania	wyłącznie MSW	– przygotowanie pulpy – usuwanie tworzyw sztucznych – sanitacja przez 1 godz. 70°C – dodatek NaOH – rozdział materiału na ciecz i zawiesinę, zawiesina poddawana hydrolizie	– wielostopniowy – ciągły – temp. 38°C – ciecz z separacji i ciecz z hydrolyzy poddawana fermentacji metabolicznej w reaktorze		2,4	20 000	1993	fermentacja „na mokro”
TBW, proces Biocomp, Thronhofen, Niemcy	MSW	– separacja frakcji drobnej od zgrubnej frakcji organicznej – zgrubny materiał do tlenowego rozkładu przez kompostowanie – przygotowanie pulpy z frakcji drobnej i zmieszanie z cieczą z przefermentowanych osadów ściekowych	2-stopniowe reaktory – stopień 1 – (35°C) mezofilny – stopień 2 – (55°C) termofilny – ciągły hydrauliczny czas przebywania wynosi 2 tygodnie w każdym reaktorze	części stałe osadów miesza się z dojrzałym kompostem	1000 (dla każdego reaktora)	13 000	1996	fermentacja „na mokro” separacja ręczna i mechaniczna – stosowana do oddzielenia materiałów nieorganicznych

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Model Rottal, Bawaria, Niemcy	MSW	– ręczne sortowanie – rozdrabnianie	– wielostopniowy – stopień 1 – (37°C) stabilizacja przez 7 dni – stopień 2 – (55°C) termofilny 2-15 dni	tank separacyjny, ciecz jest gromadzona w otwartym tanku jako ciekły nawóz, osad używany jako stały nawóz	540 (każdy reaktor)	2 000	1994	fermentacja „na mokro” niektóre instalacje stosują kofermentację z gnojowicą
Anyang City, Korea	odpady spożywcze	– sortowanie – rozdrabnianie	– wielostopniowy – stopień 1 – acetogeneza stopień 2 – metanogeneza		stopień 1: 15 stopień 2: 45	1000	1993	częściowa recyrkulacja przefermentowanej zawiesiny

*MSW – sortowane odpady organiczne z gospodarstw domowych

energetycznego osiąga się przy spalaniu w instalacjach skojarzonych, wytwarzających energię elektryczną i energię ciepłą.

Tradycyjne, małe biogazownie przerabiające gnojowicę z gospodarstw rolnych stosowane są w Chinach, Indiach i innych krajach od wielu lat. Liczba tych instalacji jest szacowana na ok. 6-8 mln, ale nowoczesnych, wysokosprawnych instalacji jest około 800 (9). W Polsce działa zaledwie 15 rolniczych biogazowni (10).

Instalacje fermentacji metanowej są stosowane także do oczyszczania ścieków przemysłu spożywczego, np. ścieków po produkcji bioetanolu (z buraków cukrowych w Brazylii), produkcji antybiotyków, mleka, mięsa, drożdży piekarskich. Na świecie działa ok. 1000 nowoczesnych instalacji tego typu (44% w Europie, 14% w Północnej Ameryce) (9).

W ok. 150 instalacjach przerabiane są stałe odpady z gospodarstw domowych (sortowane), pozwalające na uzyskanie ok. 75-150 kWh elektryczności z tony stałych odpadów komunalnych. Zakłady te mają łączną przepustowość ok. 6 mln ton/rocznie, a ich ilość ciągle rośnie (11). Niektóre technologie zestawiono w tabeli 1. W przebiegu procesu można wyróżnić 4 fazy: obróbkę wstępną, właściwy proces fermentacji metanowej, przerób biogazu oraz obróbkę końcową przefermentowanej zawiesiny. Obróbka wstępna polega na separacji nie ulegającego degradacji materiału i rozdrabnianiu frakcji biodegradowalnej. W reaktorach materia organiczna jest rozcieńczana do pożądanego stężenia za pomocą wody, osadów ściekowych lub też recykulowanej cieczy. Przefermentowana pozostałość jest odwadniania, płyn recykulowany, a pozostałość stabilizowana aerobowo na kompost.

W Europie wybudowano do końca 2000 r. ponad 30 zakładów o przepustowości co najmniej 3 tys. Mg/rok, w których przetwarzane są na drodze fermentacji odpady zawierające więcej niż 10% wag. biofrakcji z odpadów komunalnych (13). W tabeli 2 przedstawiono wybrane systemy. Najwięcej zakładów (13) zostało wybudowanych w Niemczech, o łącznej przepustowości ok. 300 tys. Mg/rok, z przeciętną przepustowością ok. 22 tys. Mg/rok. Są to instalacje małe w porównaniu do wielkich zakładów budowanych w Belgii, Holandii i Francji, o przepustowościach od 30 tys. do 50 tys. Mg/rok. Jedną z największych instalacji na świecie, przerabiającą stałe odpady z gospodarstw domowych wybudowano w Groningen w Holandii (roczna przepustowość 85 tys. ton). W Polsce działają dwie instalacje – w Zgorzelcu i w Puławach – o przepustowościach odpowiednio: 10 tys. i 22 tys. Mg/rok odpadów komunalnych. Trzeci zakład unieszkodliwiania odpadów komunalnych metodą WABIO zamierzano budować w Rzeszowie (13).

Spośród systemów przerabiających stałe odpady z gospodarstw domowych o wysokiej zawartości suchej masy organicznej (30% lub więcej) wyróżnić można (14):

– Proces Valorga, opracowany we Francji. Instalacje w Amiens (przepustowość 85 tys. Mg/rok), Grenoble (16 tys. Mg/rok), Tilburg (Holandia, 52 tys. Mg/rok), Papeere (Tahiti, 90 tys. Mg/rok). W zakładzie w Amiens uzyskuje się przykładowo 80-160 m³ biogazu z tony odpadów.

Tabela 2

Oferowane technologie „mokrej” fermentacji odpadów komunalnych (13)

Technologia/System	Pierwszy zakład przetwarzający odpady						Typ fermentacji		LZ do 2000 r. ²
	Rok	Państwo	Miasto	Rodzaj odpadów ¹	Przepust [Mg/rok]	Liczba stopni	Temp. [°C]		
BIOSTAB	1992	Niemcy	Kaufbeuren	B	6000	1	35 lub 55	1	
BTA	1991	Niemcy	Helsingor	B	20 000	1 lub 2	35 lub 55	10	
ENTEC	1995	Austria	Kaindorf	B, OZ	14 000	1-2	35/55	5	
IONICS ITALBA	1988	Włochy	Bellaria	ZOK	4000	1	35	1	
PAQUES/BFI (Prethane/Rudad)	1992	Holandia	Breda	B, (ZOK)	10 000	2 lub 3	35	5	
DSD-CTA (Plauner)	1986	Niemcy	Zobes	B, OZ	20 000	2	35/55	2	
Schwarting/Uhde	1995	Niemcy	Finstervalde	OŚ, OZ, B	90 000	2	35/55	1	
DBA-WABIO	1988	Francja	Amiens	ZOK	85 000	1	35	7	
WASSA	1989	Finlandia	Vaasa	ZOK	25 000	1	35	–	

¹ B – bioodpady, OZ – odchody zwierzęce, ZOK – zmieszane odpady komunalne, OŚ – osady ściekowe. ² Liczba zakładów wybudowanych do 2000 r.

– Proces Dranco – termofilowy (50-58°C) o wydajności 100-200 m³ biogazu z tony odpadów, opracowany w Belgii. Zastosowano pionowy reaktor z przepływem tłokowym i częściową recyrkulacją. Instalacje realizujące ten proces znajdują się w Brecht (Belgia, przepustowość 12 tys. Mg/rok), Salzburgu (Austria, 20 tys. Mg/rok), Bassum (Niemcy, 13,5 tys. Mg/rok), Kaiserslautern (Niemcy, 20 tys. Mg/rok).

– System Kompogas – szwajcarski system termofilowy. Zastosowano poziomy reaktor z przepływem tłokowym i częściową recyrkulacją. W Rümlang fermentuje się 5 tys. Mg/rok, a w Bachen Müllach 10 tys. Mg/rok.

– Proces Biocel – instalacja w Lelystad w Holandii (przepustowość 50 tys. Mg/rok).

Pod koniec lat osiemdziesiątych uruchomiona została w Danii w dużej skali instalacja do produkcji biogazu z gnojowicy zbieranej z kilku farm w kombinacji z innymi organicznymi odpadami takimi jak odpady przemysłu spożywczego i sortowane u źródła odpady organiczne. Ta tzw. kofermentacja, czyli wspólna fermentacja odpadów ciekłych i stałych ma wiele zalet, gdyż pozwala przygotować zbilansowany chemicznie materiał i uzyskać wyższą efektywność procesu (15,16). Gnojowice zawierają dużą ilość azotu, niewiele suchej masy organicznej, zaś odpady roślinne lub tłuszczowe na odwrót – dużo suchej masy, a niewiele składników azotowych. Dodatek nawet niewielkich ilości organicznych odpadów przemysłowych pozwala na znaczne zwiększenie produkcji biogazu. Zwłaszcza dodatek odpadów tłuszczowych lub olejów poprawia wydajność gazu na jednostkę objętości reaktora (17). Przerób osadów ściekowych lub gnojowicy daje ok. 1-2 m³ biogazu z 1 m³ objętości reaktora dziennie, podczas gdy dodatek ok. 20% odpadów tłuszczowych zwiększa produkcję biogazu do 4-10 m³ z 1 m³ objętości reaktora. Obecnie już ok. 22 dużej skali instalacji tego typu zbudowano w Danii (ok. 50 w Europie), głównie w regionach o dużej produkcji gnojowicy (1,9).

W ciągu ostatnich pięciu lat w Niemczech uruchomiono około 250 mniejszych biogazowni rolniczych, pracujących na zasadzie kofermentacji z odpadami przemysłowymi i/lub z gospodarstw domowych. Istnieją nawet obawy, że dalszy szybki wzrost ilości biogazowni rolniczych prowadzących kofermentację może ulec zahamowaniu z powodu braku odpadów organicznych. Dlatego też planowana jest uprawa roślin wysokoenergetycznych (np. buraka pastewnego, kukurydzy, rzepy) przeznaczonych jako kosubstrat do fermentacji. Zarówno Niemcy jak i Dania zobowiązały się do potrojenia produkcji biogazu do roku 2005 (18).

Idea zcentralizowanych zakładów w dużej skali (9,19), przerabiających mieszaniny odpadów rozpowszechniła się w ciągu ostatnich dziesięciu lat. Wiele projektów jest obecnie realizowanych w USA (Kalifornia). Podczas kofermentacji odpadów przemysłu spożywczego i osadów ściekowych (20,21), albo sortowanych stałych odpadów komunalnych, osadów ściekowych, odpadów z rzeźni, odpadów rybnych i gnojowicy (proces Waasa (14)), uzyskuje się wyższy stopień degradacji składników, lepszą jakość osadu przefermentowanego – lepsze właściwości nawozowe oraz obniżenie zawartości metali ciężkich, a ilość uzyskiwanego biogazu z bioreaktora jest około 2-3-krotnie wyższa.

4. Optymalizacja fermentacji metanowej

Głównym surowcem do produkcji metanu, dostępnym w dużej ilości na świecie jest niewątpliwie gnojowica. W przeciwieństwie do większości organicznych odpadów przemysłowych lub sortowanych u źródła stałych odpadów z gospodarstw domowych, które są łatwiej degradowane (ok. 80% materiału organicznego ulega przemianie w biogaz), w gnojowicy lub też w osadach ściekowych tylko około połowa materiału organicznego ulega degradacji (22,23). Łączenie różnych typów odpadów (gnojowica, stałe odpady z gospodarstw domowych, organiczne odpady przemysłowe) umożliwiła otrzymanie wyższych wydajności biogazu. W tabelach 3 i 4 przedstawiono uzyskiwane wydajności biogazu produkowanego z różnych surowców (odpady przemysłowe i roślinne).

Tabela 3

Wydajność metanu z niektórych typów odpadów przemysłowych (14)

Rodzaj odpadów	Skład materiału organicznego	Zawartość materiału organicznego [%]	Wydajność metanu [m ³ /ton]
treść żołądkowa i jelitowa	węglowodany, białka i lipidy	15-20	40-60
osady oleju rybnego	30-50% lipidy i inne substancje organiczne	80-85	450-600
zaolejony bentonit	70-75% lipidy i 25-30% innych substancji organicznych	40-45	350-450
segregowane odpady organiczne z gospodarstw domowych	węglowodany, białka i lipidy	20-30	150-240
serwatka	75-80% laktozy i 20-25% białka	7-10	40-55
stężona serwatka	75-80% laktozy i 20-25% białka	18-22	100-130
marmolada	90% cukru, owocowe kwasy organiczne	50	300
olej sojowy/margaryna	90% oleju roślinnego	90	240
osad ściekowy	węglowodany, białka i lipidy	3-4	17-22
zatręzony osad ściekowy	węglowodany, białka i lipidy	15-20	85-110

Tabela 4

Typowe objętości biogazu uzyskiwane w procesie fermentacji metanowej w 35°C przy początkowej zawartości suchej substancji 5% (24)

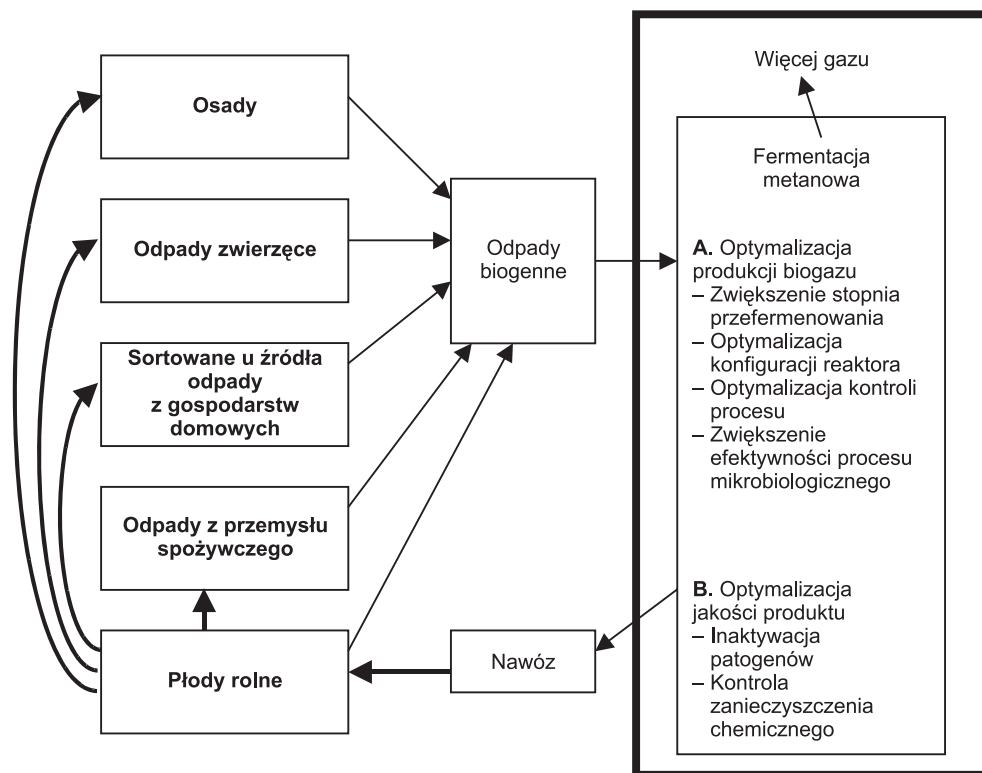
Surowiec	Ilość produkowanego biogazu [dm ³ /kg suchej masy]	Zawartość metanu [%]	Hydrauliczny czas przebywania [dni]
1	2	3	4
banany	940	53	15
ziemniaki (wytłoki)	880	54	15
buraki cukrowe (korzenie)	620	65	15
odpady mięsne	600	59	25
lucerna	450-600	56-64	20
jarmuż	440-560	47-58	20

1	2	3	4
trawa	450-530	55-57	20
kukurydza (cała)	350-500	50	20
owies (cały)	450-480	51-55	20
siano	350-460	54-65	20
słoma	350-450	54-58	25
odchody drobiu (świeże)	300-450	57-70	20
gnojowica świńska (świeża)	170-450	55-65	20
buraki cukrowe (liście)	380	66	20
odpady z gospodarstw domowych (frakcja organiczna)	380	48	25
chwasty jeziorowe	380	56	20
słoma (cięta)	250-350	58	30
gazety	240	52	30
gnojowica bydłęca	190-220	68	20
gnojowica owcza	180-220	56	20

Obniżenie kosztów instalacji biogazowej można uzyskać obniżając zawartość wody w surowcu i prowadząc proces przy wyższej zawartości suchej masy (20-40%, fermentacja sucha). Jest to szczególnie korzystne w sytuacji, gdy surowiec musi być transportowany do dużej centralnej instalacji. W tym przypadku gnojowica jest rozdzielana na frakcję stałą i płynną. Frakcja płynna pozostaje w gospodarstwie rolnym i może być wykorzystywana jako bogaty w azot nawóz (1,25). Proces fermentacji suchej prowadzony jest zazwyczaj w bioreaktorach z przepływem pionowym (wieżowe) lub w bioreaktorach poziomych lub pochyłych. Konstrukcja bioreaktorów do procesu fermentacji suchej jest podobna jak bioreaktorów do kompostowania odpadów, ale pozbawiona układów napowietrzających. Ekonomika instalacji produkującej biogaz jest bezpośrednio uzależniona od ilości produkowanego biogazu na jednostkę surowca przerabianego w zakładzie. Zwiększenie wydajności biogazu może zostać zrealizowane głównie dzięki (rys. 3) (1):

- zwiększeniu stopnia przefermentowania,
- optymalizacji konfiguracji reaktorów,
- optymalizacji kontroli przebiegu procesu i jego stabilności,
- poprawie przebiegu i sprawności procesu mikrobiologicznego.

Zwiększenie stopnia przefermentowania gnojowicy lub osadów ściekowych można uzyskać dzięki zastosowaniu różnych metod: mechanicznych, chemicznych i biologicznych. Jednakże stosowanie metod chemicznych (kwasy, zasady) oraz biologicznych (enzymy) jest nieopłacalne z ekonomicznego punktu widzenia (26). Procesy mokrego utleniania (warunki alkaliczne plus tlen w połączeniu z wysoką temperaturą i ciśnieniem) przynoszą korzystne wyniki w degradacji ligniny, zaś technologia z wytwarzaniem destrukcyjnych fal w materiale organicznym wskutek zastosowanie szybkiej pulsacji prądu elektrycznego o wysokiej mocy oraz ultradźwięków do przyspieszenia hydrolizy osadów ściekowych nie przyniosła poprawy przebiegu procesu w skali produkcyjnej (27,28).



Rys. 3. Główne cele fermentacji metanowej (2).

Proces fermentacji metanowej może być prowadzony w układzie jedno- lub wielostopniowym, rozdzielając fazę hydrolizy i fermentacji kwaśnej od fazy metanogenezy, prowadzonej przez bakterie metanogenne o 10 razy niższej całkowitej szybkości wzrostu (29,30). Układ dwustopniowy zalecany jest, wtedy gdy fermentujemy surowiec charakteryzujący się dużą szybkością fazy kwaszącej lub dużym stężeniem substancji biodegradowalnych (np. wywar gorzelniczny, ścieki z przemysłu skrobiowego). Zapewnia on większą stabilność procesu, większą szybkość degradacji i większą wydajność biogazu, lecz koszty inwestycyjne nie zawsze rekompensują te zalety. W ostatnich latach opracowano i wprowadzono wiele nowych rozwiązań bioreaktorów, które intensyfikują proces fermentacji metanowej. Na rysunku 4 przedstawiono kilka rozwiązań w tym zakresie. Innowacje te polegają głównie na zwiększeniu stężenia mikroflory bakteryjnej w bioreaktorze oraz zróżnicowaniu parametrów hydraulicznego czasu przebywania ścieków τ_c oraz czasu przebywania biomasy τ_b w reaktorze. Umożliwia to zwiększenie ilorazu obu ww. czasów przebywania (τ_b/τ_c) z wartości 1 (maksymalnie 2) charakterystycznych dla metod konwencjonalnych do wartości 10-100, a tym samym zmniejszeniu objętości reaktora. W tabeli 5 przedsta-

wiono typowe parametry działania reaktorów przedstawionych na rysunku 4 dla fermentacji mezofilnej.

Tabela 5

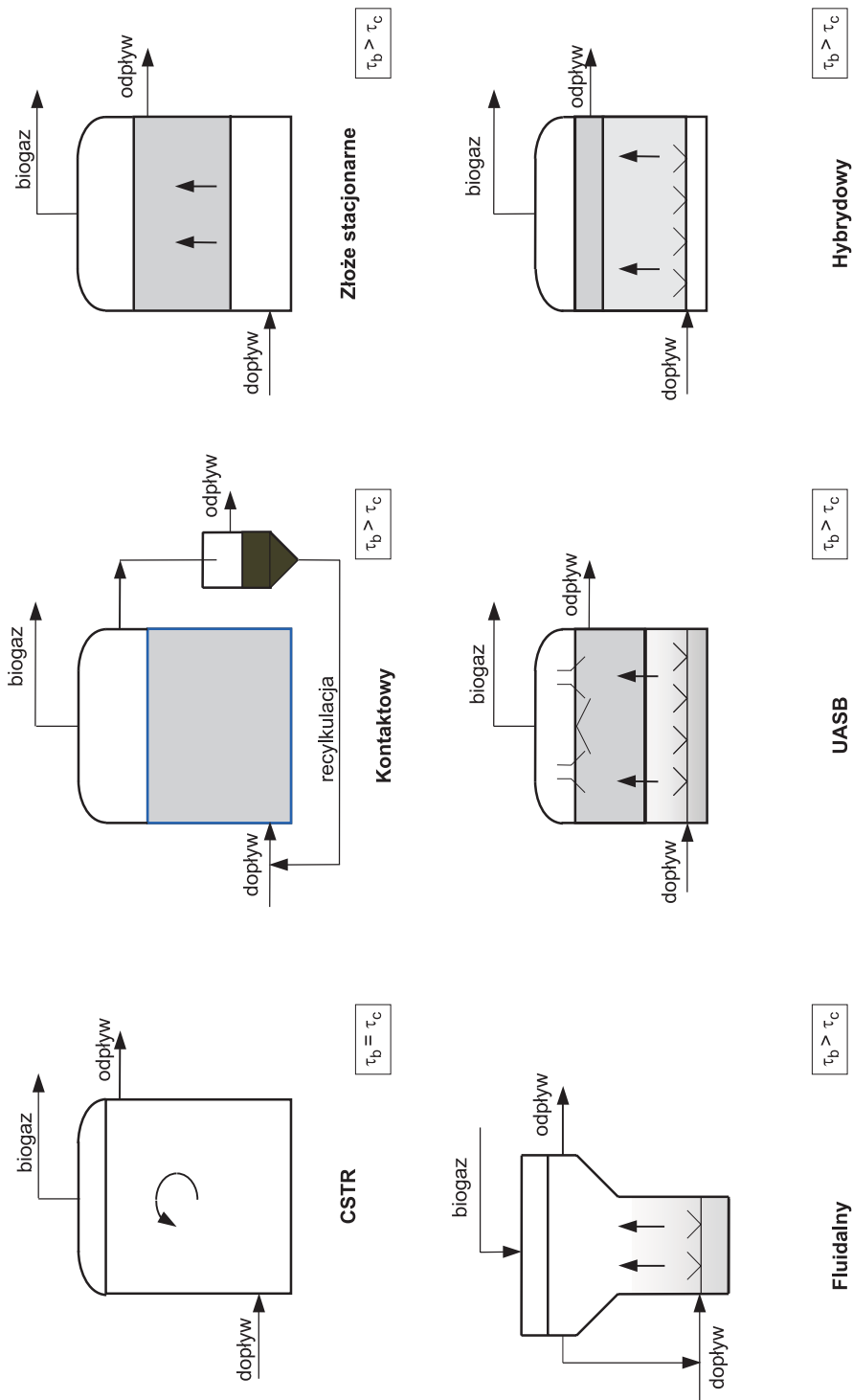
Obciążenie i czasy przebywania w różnych typach bioreaktorów dla mezofilnej fermentacji metanowej (35°C) (30)

Typ bioreaktora	Typowe obciążenie	Czas przebywania cieczy τ_c (HRT)	Czas przebywania biomasy τ_b (SRT)
	kg ChZT / m ³ d	doby	doby
CSTR	0,25-3,0	10-60	10-60
kontaktowy	0,25-4,0	12-15	20
złoże stacjonarne	1-40	0,5-12	20
fluidalny	1-100	0,2-5	30
UASB	10-30	0,5-7	20
hybrydowy	1-100	0,2-5	20

Układ dwustopniowy może działać zarówno bez separacji jak i z separacją ciała stałego. To ostatnie rozwiązanie pozwala zastosować dla fazy fermentacji metanowej wysoko wydajne bioreaktory (bioreaktory z immobilizowanymi organizmami, bioreaktory typu UASB) (31-33).

Przy przerobieniu dużych ilości odpadów zastosowanie procesu ciągłego jest korzystniejsze, a proces prowadzony w temperaturach właściwych dla mikroflory termofilnej, przebiega z dużo wyższą szybkością i umożliwia stosowanie mniejszych objętości reaktorów. Należy nadmienić, że wzrost szybkości reakcji biochemicznych ze wzrostem temperatury nie przebiega zgodnie z zależnością Arrheniusa, czy regułą van't Hoffa (wzrost temperatury o 10° podwaja szybkość reakcji chemicznej). Nie należy zatem oczekiwać, że przejście z warunków mezofilnych do termofilnych (35°C → 55°C) potroi, czy podwoi szybkość procesu (14-16).

Zastosowanie ciągłego, prowadzonego w reaktorach z mieszaniem (CSTR), systemu dwustopniowego, w którym etap produkcji metanu z gnojowicy w 55°C poprzedza krótki etap hydrolizy w 70°C, w porównaniu do układu jednostopniowego, o tym samym całkowitym czasie przebywania, daje dużo lepsze rezultaty (34). Wykorzystanie reaktorów z immobilizowanymi organizmami jako drugi stopień przy przerobieniu gnojowicy, osadów ściekowych i odpadów organicznych wymaga także większej uwagi. Wprawdzie reaktory typu UASB są stosowane w oczyszczaniu ścieków przemysłowych (gorzelnicznych), jednakże ich zastosowanie w skali przemysłowej napotyka na trudności związane przede wszystkim z utrzymaniem właściwej postaci osadu (granulek) (35,36). Reaktory te nie wymagają dużych nakładów inwestycyjnych (m. in. na mieszanie), a powstający osad może być recykulowany z po-



Rys. 4. Różne typy bioreaktorów do fermentacji metanowej (28).

wrotem do etapu hydrolizy obniżając końcową produkcję osadów w systemie, zwiększając stężenie fosforu w nawozie stałym, podczas gdy ciekły nawóz jest bogatszy w azot. Jednakże, potrzebna jest separacja pomiędzy reaktorem hydrolizy a reaktorem z autoimmobilizowanymi organizmami, aby zapewnić odpowiednią ilość suchej masy na dopływie do reaktora (1).

W odpadach znajduje się wiele inhibitorów (wysokie stężenia amoniaku czy siarczynu), oddziałujących niekorzystnie na mikroflorę metanogenną i prowadzących do akumulacji lotnych kwasów tłuszczowych; także im wyższa temperatura i pH, tym inhibicja większa. Zastosowanie układów dwustopniowych, dodatków innych odpadów organicznych (zawierających lipidy) korzystnie wpływa na obniżenie efektów inhibujących (rozcieńczenie gnojowicy i zwiększenie stężenia biomasy). Kontrola zawartości lotnych kwasów tłuszczowych *on-line* w reaktorach pozwala na ciągle monitorowanie przebiegu procesu i przyczynia się do zwiększenia jego stabilności (37-41).

W procesie fermentacji metanowej obok biogazu powstaje inny produkt – osad o potencjalnej wartości rynkowej. Jednakże dotychczas nie ma jeszcze opracowanych jednolitych standardów na ten produkt i jego zagospodarowanie wygląda odmiennie w różnych krajach. Główne zagadnienia związane z podniesieniem jakości tego produktu dotyczą (1):

- przzerwania łańcucha przenoszenia chorób poprzez inaktywację patogenów i innych biologicznych niebezpieczeństw,
- kontroli zanieczyszczeń chemicznych (organicznych i nieorganicznych).

Osady ściekowe i segregowane odpady z gospodarstw domowych są substratami wysokiego ryzyka, wysoko zanieczyszczonymi przez patogeny. Prawodawstwo wymaga specyficznego traktowania osadów przed wykorzystaniem rolniczym. Mezofilna fermentacja jest niewystarczająca do inaktywacji patogenów, lepsze rezultaty w obniżaniu poziomu patogenów dają systemy fermentacji termofilnej. Szczególną uwagę powinno się poświęcać zagospodarowaniu odpadów pochodzenia zwierzęcego (z rzeźni itp.) ze względu na infekcje wynikające z przenoszenia chorób takich jak TSE (BSE, choroba Creutzfeldta-Jakoba) (1).

Metale ciężkie są głównym problemem w odpadach pochodzenia przemysłowego, a także w osadach ściekowych i stałych odpadach organicznych. Poprzez segregację odpadów u źródła można w dużym stopniu ograniczyć ilość metali ciężkich. Odpady rolnicze mogą zawierać inhibitory organiczne takie jak: pestycydy, antybiotyki i inne. Wiele rozpuszczalnych związków organicznych ulega degradacji podczas fermentacji metanowej. Efektywna dekontaminacja metodą mokrego utleniania wymaga stosowania wysokich temperatur (powyżej 250°C) i wysokiego ciśnienia i jest niezwykle kosztowna. W ostatnich badaniach wskazuje się na korzystniejsze rezultaty uzyskiwane przy zastosowaniu procesu termofilnego (1,42).

Ze względu na niecałkowite usunięcie zanieczyszczeń metodą fermentacji metanowej (redukcja 80-90%) w wielu przypadkach istnieje konieczność dalszego oczyszczania bądź tradycyjną metodą osadu czynnego, bądź przy zastosowaniu nowoczesnych metod membranowych (ultrafiltracja, odwrócona osmoza) (43).

6. Wytwarzanie wysokowartościowych produktów

Oprócz omówionych tradycyjnie wykorzystywanych metod utylizacji odpadów rolniczych i z przemysłu rolno-spożywczego istnieje również wiele biotechnologii, w których wykorzystuje się te odpady jako surowiec do produkcji wysokowartościowych produktów.

Metoda fermentacji głębokiej stosowana jest do produkcji kwasów organicznych, alkoholi, enzymów, białka jednokomórkowego (SCP) itp. z płynnych lub stałych odpadów rolniczych. Innym sposobem jest fermentacja w podłożach stałych (SSF), stosowana powszechnie do produkcji paszy i grzybów wyższych na odpadach rolniczych i hodowlanych.

Produkcja biopaliw z biomasy takich jak bioetanol lub gazyfikacja biomasy zużywa tylko część biomasy. Tak samo jest dla innych opartych na biomasie procesach wytwarzania produktów nieżywnościowych. Pozostała część biomasy jest jednakże często dobrym substratem dla produkcji metanu. W ten sposób produkcja biogazu może podnieść o ok. 30% wartość produkcji bioetanolu z biomasy takiej jak mokra słoma lub wymłócona słoma kukurydziana. Proces beztlenowy będzie oczyszczał wodę procesową umożliwiając jej recyrkulację w systemie i jednocześnie obniżając koszty produkcji etanolu.

W przyszłości oczekuje się, że coraz więcej bardziej wartościowych produktów niż metan będzie odzyskiwanych z odpadów. Jednakże ta nisza produkcji będzie niejako z zasady zużywać tylko część odpadów i produkcja metanu z końcowej pozostałości może zwiększyć wartość produkcji i będzie obniżała ładunek zanieczyszczeń końcowego produktu przed ostatecznym zagospodarowaniem (1).

7. Podsumowanie

Powszechne zastosowanie odpadów rolniczych i przemysłu rolno-spożywczego jako surowca biotechnologicznego limitowane jest wieloma czynnikami. Są to przede wszystkim: krótki okres dostępności (sezonowość zbioru i kampanijność przetwarzania), możliwość szybkiej degradacji surowca w wyniku działania rodzimej mikroflory. Relatywnie niskie stężenie pożądanego substratu i duża zawartość wody wpływa dodatkowo na wysokie koszty transportowe. Dlatego też na obecnym poziomie możliwości technicznych najbardziej racjonalnym jest ich przetwarzanie na drodze fermentacji metanowej. W wielu krajach zarówno rozwiniętych (USA, Kanada, Szwajcaria) jak i rozwijających się (Chiny, Indie, Korea Płd.) już od szeregu lat istnieją specjalne programy rządowe wspierające budowę biogazowni i przetwarzanie biogazu w energię elektryczną (w Niemczech dotacja do wytworzonej energii elektrycznej z biogazu wynosi ok. 0,1 Euro/kWh). Programy te obejmują zarówno małe biogazownie o objętościach bioreaktorów 20-500 m³ jak i duże o objętościach bioreaktorów 1000-10 000 m³.

Produkcja biogazu cieszy się rosnącym zainteresowaniem, ale obecnie szczególną uwagę zwraca się na powstający podczas fermentacji osad i rozwój metod jego zagospodarowania, a szczególnie możliwości jego wykorzystania rolniczego.

W wielu krajach fermentacja beztlenowa jest istotnym elementem kompleksowego, zintegrowanego systemu zagospodarowania odpadów. Jednym z głównych priorytetów VI Programu Ramowego Unii Europejskiej jest obniżenie zużycia energii przez podwojenie udziału surowców odnawialnych z 6 do 12% do roku 2010 na rynku energetycznym. Będzie to istotny wkład do Europejskiego Programu Zmiany Klimatu (zastosowanie innowacyjnych, o niskiej emisji zanieczyszczeń technologii przerobu odpadów i surowców rolnych do produkcji energii, a także innowacyjnych metod produkcji tanich biopaliw). Propagowana jest filozofia tzw. 3R: *Reduce, Reuse and Recycle* (redukcja, ponowne użycie, recykling).

Przewiduje się, że dzięki szerokiemu zastosowaniu biotechnologii znacząco zmniejszy się zanieczyszczenie środowiska naturalnego, jak również poprawi się bilans energetyczny kraju.

Literatura

1. Ahring B. K., (2003), *Adv. Biochem. Eng./Biotech.*, 81, 1-30.
2. Schink B., (1992), *The Prokaryotes*, Eds. Balows A., Truper H. G., Dworkin M., Harder W., Scglifer K-H., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 276.
3. Mackie R. I., Bryant M. P., (1981), *Appl. Environ. Microbiol.*, 41, 1363-1369.
4. Schink, B., (2002), *Water Sci. Technol.*, 45 (10), 1-8.
5. Angelidaki I., Ahring B. K., (2000), *Water Sci. Technol.*, 41, 189-196.
6. Jetten M. S. M., Wagner M., Fuerst J., van Loosdrecht M., Kuenen G., Strous M., (2001), *Curr. Opin. Biotech.*, 12, 283-288.
7. Ahring B. K., Mladenovska Z., Iranpour R., Westermann P., (2002), *Water Sci. Technol.*, 45, 293-298.
8. Krugel S., Hamel K., Ahring B. K., (2002), *WEF's 16th Annual Residuals and Biosolids Management Conference*, (March 3-6), Austin, Texas, USA.
9. Wheeler P., (2001/2002), *Commercial and strategic perspectives for anaerobic digestion, Project finance, International Directory of Solid Waste Management, The ISWA Yearbook*.
10. Fundacja Wspierania Inicjatyw Ekologicznych (<http://www.bioenergia.eco.pl>).
11. Baere L de., (1999), *Second Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, (15-17.06.), Conference Materials, Barcelona.
12. Jędrzak A., Haziak K., (2001), *Przegląd Komunalny. Dodatek: Mechaniczno-biologiczne unieszkodliwianie odpadów*, 5(116), 104-105.
13. Przywarska R., (2001), konferencja *Kompostowanie odpadów – dobry interes czy uciążliwa konieczność?*, Osieczany k. Krakowa, (19-21.09.), Materiały konferencyjne: <http://www.zb.eco.pl/inne/kompost2/pke.htm>.
14. Angelidaki I., Ellegaard L., Ahring B. K., (2003), *Adv. Biochem. Eng./Biotech.*, 82, 1-33.
15. Sosnowski P., Wieczorek A., Ledakowicz S., (2003), *Adv. Environ. Res.*, 7, 609-616.
16. Sosnowski P., Ledakowicz S., (2003), *Przem. Chem.*, 82/8-9, 1095-1097.
17. Salminen E., Rintala J., (2002), *Bioresource Today*, 83 (1), 13-26.
18. Lusk P., (1996), raport dla: National Renewable Energy Laboratory, NREL Subcontract No. CAE-6-13383-01, US Department of Energy.
19. Angelidaki I., Ellegaard L., (2003), *Appl. Biochem. Biotech.*, 109 (1-3), 95-106.
20. Converti A., Del Borghi A., Zilli M., Arni S., Del Borghi M., (1999), *Bioprocess Eng.*, 21(4), 371-376.

21. Kübler H., Hoppenheidt K., Hirsch P., Kottmair A., Nimmrichter R., Nordsieck H., Mücke W., Swerev M., (2000), *Water Sci. Technol.*, 41 (3), 195-202.
22. Hartmann H., Angelidaki I., Ahring B. K., (2001), *Proceedings from 9th World Congress of Anaerobic Digestion*, (2-6.09), Antwerpen – Belgium, 301-309.
23. Scherer P. A., Vollmer G-R., Fakhouri T., Martensen S., (2000), *Water Sci. Technol.*, 41, 83-91.
24. New Zealand Standards Association (<http://reslab.com.au/resfiles/waste/text.html>).
25. Hartmann H., Angelidaki I., Ahring B. K., (2000), *Water Sci. Technol.*, 41, 145-153.
26. van Loosdrecht M. C. M., Jetten M. S. M., (1998), *Water Sci. Technol.*, 38, 1-7.
27. Bień J. B., Jabłońska A., (2000), *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 3(1 i 2), 163-170.
28. Schugerl K., Wase D. A. J., (1997), *Bioreaction Engineering*, Wiley and Sons, Chichester, New York.
29. Bouallagui H., Torrijos M., Godon J. J., Moletta R., Ben Cheikh R., Touhami Y., Delgenes J. P., Hamdi M., (2004), *Biochem. Eng. J.*, 21, 193-197.
30. Demirel B., Yenigün O., (2002), *J. Chem. Technol. Biot.*, 77 (7), 743-755.
31. Lens P. N. L., Klijn R., van Lier J. B., Lettinga G., (2003), *Water Res.*, 37 (5), 1033-1047.
32. Mahmoud N., Zeeman G., Gijzen H., Lettinga G., (2004), *Water Res.*, 38 (9), 2347-2357.
33. Ahn Y.-H.; Min K.-S., Speece R. E., (2001), *Water Res.*, 35 (18), 4267-4276.
34. Nielsen H. B., Mladenovska Z., Westermann P., Ahring B. K., (2004), *Biotechnol. Bioeng.*, 86 (3), 291-300.
35. Lettinga G., (2001), *Water Sci. Technol.*, 44 (8), 157-176.
36. Kosaric N., Blaszczyk R., (1991), *Adv. Biochem. Eng.*, 41, 28-41.
37. Feitkenhauer H., Meyer U., (2002), *Water Res.*, 36(1), 212-218.
38. Doll L., Oechsner H., (1998), *Tagungsband. AgEng Oslo 1998*, International Conference on Agricultural Engineering, (24.-27.08), Oslo, 417.
39. Pind P. F., Angelidaki I., Ahring B. K., (2003), *Biotechnol. Bioeng.*, 82 (1) 54-61.
40. Pind P. F., Angelidaki I., Ahring B. K., (2003), *Biotechnol. Bioeng.*, 82(7), 791-801.
41. Sosnowski P., (2005), *Proces utylizacji frakcji organicznej stałych odpadów komunalnych i osadów ściekowych w warunkach beztlenowych*, praca doktorska, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka.
42. Alatrste-Mondragon F., Iranpour R., Ahring B. K., (2003), *Water Res.*, 37 (6), 1260-1269.
43. Reali A. P. M., Penetra R. G., de Carvalho M. E., (2001), *Water Sci. Technol.*, 44 (4), 205-212.