

MARLENA OWCZUK

Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Warszawa

DOROTA WARDZIŃSKA

Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Warszawa

ANNA ZAMOJSKA-JAROSZEWICZ

Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Warszawa

ANNA MATUSZEWSKA

Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Warszawa

Wykorzystanie odpadów biodegradowalnych do produkcji biogazu jako alternatywnego źródła energii odnawialnej

Słowa kluczowe: biogaz, fermentacja metanowa, proces technologiczny

Key words: biogas, anaerobic digestion, technology

SUMMARY

The use of biodegradable waste to produce biogas as an alternative source of renewable energy

Waste products from the agriculture industry and other sectors are creating a waste problem with a negative environmental impact. Such effects can be minimized by further processing methods. One method, which is gaining increased importance around the world, is anaerobic digestion, for which biodegradable waste is a valuable source of raw material (Ryckebosch et al. 2011; Deublein, Steinhauser 2008). The paper discusses the technological process of biogas production, as well as the most commonly used methods of purification and refining. It also identifies the potential ways of using the resulting product (CHP, biofuels).

Wprowadzenie

Jednym z problemów współczesnego świata jest generowanie coraz większej ilości odpadów, pochodzących z rolnictwa oraz różnych gałęzi przemysłu. Metodą zagospodarowania odpadów jest użycie ich w procesach fermentacji metanowej, w wyniku której powstaje bogaty w metan biogaz, wykorzystywany do produkcji energii. Rozwiązanie to zwiększa możliwość wypełnienia przez Polskę Narodowych Celów Wskaźnikowych oraz postanowień Pakietu Klimatyczno-Energetycznego (15% energii ze źródeł odnawialnych do 2020 roku). Ze względu na wyczerpujące się zasoby paliw kopalnych, w tym też zasoby gazu ziemnego, priorytetem Unii Europejskiej jest racjonalne wykorzystywanie zasobów naturalnych oraz zapewnienie zrównoważonej gospodarki odpadami. Należy także podkreślić, że kontrolowanie procesów fermentacji, a następnie energetyczne wykorzystanie otrzymanego biogazu znacznie redukuje emisję metanu do atmosfery. Niekontrolowane uwalnianie metanu do atmosfery wpływa na zwiększenie efektu cieplarnianego, przy czym emisja tego gazu jest w znacznie większym stopniu szkodliwa od emisji ditlenku węgla (potencjał tworzenia efektu cieplarnianego GWP_{100} dla $CH_4 = 21$, a dla $CO_2 = 1$) (Oniszk-Popławska et al. 2003).

1. Biogaz i surowce do jego produkcji

Biogaz powstaje z substancji organicznych, które podlegają rozkładowi przez mikroorganizmy, w procesie fermentacji metanowej. Produktami procesu są metan, ditlenek węgla, a także niewielkie ilości azotu, siarkowodoru oraz wodoru [Tab. 1].

Rosnące zainteresowanie produkcją biogazu sprawia, że do jego produkcji wykorzystuje się coraz więcej substratów, zarówno odpadowych, jak i celowo wytwarzanych, pochodzących z rolnictwa, przemysłu czy z obszarów miejskich. Do najczęściej wykorzystywanych surowców można zaliczyć: odpady pochodzące z produkcji spożywczej (wytloki,

wywar gorzelniany, wysłodziny browarniane, odpady tłuszczowe i nabiałowe), płynne lub stałe odchody zwierzęce (gnojowica, obornik), osady ściekowe, organiczne odpady komunalne, resztki jedzenia, odpady poubojowe, odpady z produkcji roślinnej, celowe uprawy energetyczne (kukurydza, lucerna, trawy łąkowe) oraz biomasę leśną.

Składnik	Stężenie
Metan	50-75%
Ditlenek węgla	25-45%
Siarkowodór	20-20 000ppm
Azot	< 2%
Tlen	< 2%
Wodór	< 1%
Tlenek węgla	0-2,1%
inne składniki śladowe	śladowe ilości

Tab. 1. Zawartość poszczególnych składników w biogazie (Curkowski et al. 2009; Ryckebosch et al. 2011, Myinta et al. 2007)

Substraty te różnią się między sobą zarówno zawartością suchej masy organicznej, szybkością rozkładu, jak i ilością powstającego biogazu (wydajnością). W Tabeli 2 zestawiono charakterystykę różnych surowców z uwzględnieniem zawartości suchej masy, wydajnością względem biogazu i zawartości metanu w otrzymanym produkcie.

Substrat	sucha masa [% suchej masy]	sucha masa organiczna [% suchej masy]	m ³ biogazu z 1 t suchej masy organicznej	% CH ₄
Gnojowica bydłęca	6,5-10,5		175-520	55-65
Gnojowica świńska	1,8-8		220-637	58-69
Kiszonka kukurydzy	20-40	85-97	450-700	50-55
Kiszonka trawy	25-50	70-95	550-620	54-55

Substrat	sucha masa [% suchej masy]	sucha masa organiczna [% suchej masy]	m ³ biogazu z 1 t suchej masy organicznej	% CH ₄
Odpady poubojowe				
– odpady poflotacyjne z rzeźni	14	90	700	
– odpady poubojowe ubogie w tłuszcz	14,4	81,5	375	69
– zawartość żwaczy	12-16	85-88	300-600	
– jelita i żołądki	16	82	300	
– tkanka tłuszczowa	37	84	700	
– krew	9,7-18	95-96	410-680	
– podmiot kurzy	27	67	773	58
– odchody drobiu	10-29	67-77	300-800	
– obornik kurzy	32	63-80	250-450	60
– odpady jaj	25	92	970-980	
Obornik bydłocy	23 22 25	80 68-76	175-520 210-300	60
Osady nadmiarowe	5	80	63	
Pulpa ziemniaczana	6-18	85-96	300-900	
Melasa browarnicza	77-90	85-95	300-700	58
Odpady z przetwórstwa mleka:				
- serwatka	4-6	80-92	500-900	
- kwaśna serwatka	5,6	88,8	762	54
- serwatka świeża	5,6	92,2	746	53
Odpady z przetwórstwa owoców				
– odpady z owoców	60	30	400	
– pulpa jabłeczna	30	94	330	
– resztki z przerobu jabłek	22	97,7	566	53
Inne (fusy herbaty, odpady z piekarni, pozostałości warzyw)	5-20	76-90	400	

Tab. 2. Charakterystyka substratów do fermentacji metanowej (Deublein, Steinhauser 2008; Gabryszewska et al. 2010)

Zwiększenie wydajności produkcji biogazu z substratów o niższym potencjale metanogennym uzyskuje się poprzez dodatek substratów o wysokim potencjale metanogennym. Najczęściej są to odpady organiczne takie jak: osady poflotacyjne z rzeźni, tkanka tłuszczowa, tłuszcz, trawa, odpady kuchenne, kiszonka, liście buraków czy słoma. Ich dodatek niesie ze sobą większe ryzyko zanieczyszczeń higienicznych. Jeśli pozostałości z procesu fermentacji są używane jako nawóz to substraty te muszą być czyste higieniczne np.: wolne od patogenów (Deublein, Steinhauser 2008).

2. Przegląd technologii produkcji biogazu

Technologie produkcji biogazu można podzielić w zależności od: (Kujawski 2009; Weiland 2010; Kowalczyk-Jusko Mazanek 2012).

- zawartości suchej masy w substracie (fermentacja sucha, fermentacja mokra),
- temperatury prowadzenia procesu (mezofilna, termofilna),
- ilości stopni/etapów procesu (jedno-, wielostopniowa),
- sposobu dozowania substratów (ciągły, okresowy, sekwencyjny).

W Polsce najczęściej występującym typem biogazowni są biogazownie rolnicze, w których jako wsad do procesu fermentacji wykorzystuje się surowce pochodzenia rolniczego, produkty uboczne rolnictwa, płynne lub stałe odchody zwierzęce, produkty uboczne lub pozostałości z przetwórstwa płonów lub biomasy leśnej. W tego typu biogazowniach znajdują zastosowanie metody jedno- lub dwu etapowe. Technologia jednostopniowa polega na prowadzeniu całego procesu fermentacyjnego w jednej komorze. Jest to najczęściej stosowana metoda, głównie ze względu na niższe koszty inwestycyjne i eksploatacyjne (Łyczko 2004). W technologii dwustopniowej proces fermentacji jest podzielony na dwa reaktory. Stworzenie optymalnych warunków do rozwoju mikroorganizmów w poszczególnych fazach procesu powoduje wzrost stopnia rozkładu substancji organicznej do 60-80%, wyższą i bardziej stabilną produkcję biogazu, skrócenie czasu trwania fermentacji do 4-6 dni (Jędrzak 2007). Technologie dwustopniowe wymagają wyższych nakła-

dów finansowych i mogą stwarzać większe problemy przy kontroli parametrów procesu, dlatego stosuje się je tylko w dużych biogazowniach.

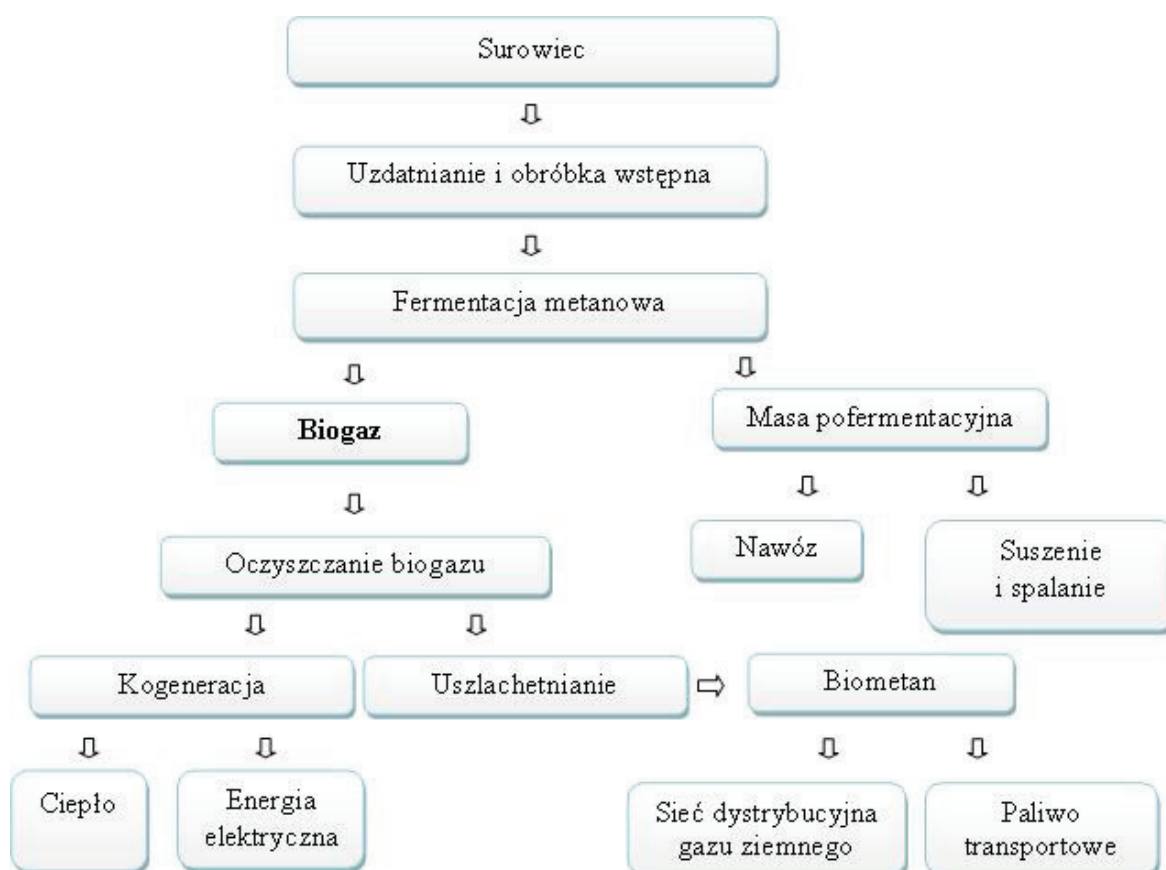
Przyjmuje się, że fermentacja mokra przeprowadzana jest przy zawartości suchej masy od 12 do 15%, gdy możliwe jest komponowanie wsadu. Jeśli zawartość suchej masy przekroczy 16%, traci ona zdolność do przepompowania – wtedy fermentacja jest uznawana za suchą (Głodek et al. 2007). W biogazowniach rolniczych wykorzystuje się przede wszystkim fermentację mokrą. Fermentacja sucha wykorzystywana jest przez gospodarstwa, które nie dysponują wystarczającą ilością mokrego substratu – np. gnojowicy. Podstawowe zalety fermentacji suchej to elastyczne dopasowanie instalacji do bieżącego zapotrzebowania na substrat. Wady to przede wszystkim brak możliwości mieszania, co powoduje powstanie stref martwych o znacznie obniżonej produkcji biogazu.

Fermentację metanową można prowadzić w trzech zakresach temperatur: psychrofilowym (od 5-25°C), mezofilowym (32-42°C) oraz termofilowym (45-60°C), przy czym najczęściej biogazowni rolniczych pracuje w mezofilowym zakresie temperatur (Gabryszewska et al. 2010).

Na rynku jest dostępnych wiele technologii produkcji biogazu, jednakże we wszystkich można wyróżnić etapy składowania, przygotowania, dozowania substratów, prowadzenia procesu fermentacji, magazynowania i ewentualnego przetwarzania pozostałości pofermentacyjnej oraz składowania, uzdatniania, i przetwarzania biogazu. Na Rys. 1 przedstawiono uproszczony schemat technologiczny produkcji biogazu.

W zbiorniku wstępnym składowane są substraty stanowiące wsad do procesu. W zależności od przechowywanego materiału, zbiorniki te mogą być wykonane z betonu, żelbetu, stali lub tworzyw sztucznych, mogą być w formie zbiorników zagłębionych lub nie zagłębionych. Odpady organiczne stosowane w procesie fermentacji (np: odpady po-ubojowe oraz odpady kuchenne) mogące stanowić źródło patogenów, przed wymieszaniem z resztą wsadu poddawane są rozdrobnieniu oraz unieszkodliwianiu (higienizacja, sterylizacja). Substraty te kierowane są do odpowiedniej komory, w której poddawane są obróbce termicznej w temp. 70°C lub 133°C oraz działaniu odpowiedniego ciśnienia

w określonym przedziale czasowym (Curkowski et al. 2011). Następnie, wraz z substratami nie wymagającymi dodatkowej obróbki, są one kierowane do komory mieszania. Możliwe jest pominięcie zbiornika mieszania i podawanie poszczególnych substratów bezpośrednio do komory (np: kiszonki kukurydzy) (Curkowski et al. 2009). Przy doborze składu wsadu, należy pamiętać o różnych właściwościach fizykochemicznych poszczególnych surowców i tak dobrać skład mieszanki, aby nie zaburzyć równowagi procesu.



Rys. 1. Uproszczony schemat technologiczny produkcji i wykorzystania biogazu

W komorze fermentacyjnej zachodzą złożone procesy rozkładu polimerowych związków organicznych zawartych w surowcu, z wytworzeniem biogazu. Ten element instalacji biogazowej jest najważniejszy w całym ciągu technologicznym. Komora może być zbudowana z tworzyw sztucznych, jednak najczęściej stanowi ją ogrzewany, izolowany

zbiornik wykonany z żelbetonu, z gazoszczelnym przykryciem. Wewnątrz komory znajdują się mieszadła mechaniczne lub hydrauliczne, które zapewniają równomierny rozkład substancji, temperatury, bakterii odpowiedzialnych za fermentację, a w konsekwencji prawidłowe uwalnianie metanu. Powstający biogaz za pomocą instalacji gazowej jest odprowadzany do zbiorników magazynowych suchych lub mokrych. Zbiorniki mokre zainstalowane są bezpośrednio nad komorą fermentacji i służą do zbierania biogazu z bieżącej produkcji. Zbiorniki suche zbierają natomiast biogaz przesyłany z bioreaktora i stanowią rodzaj rezerwy. Zbiorniki do magazynowania biogazu zazwyczaj są wyposażone w sprężarkę oraz hydrauliczno-mechaniczne zabezpieczenia przed nagłymi zmianami ciśnienia (Jędrczak 2007).

Pozostająca po procesie masa pofermentacyjna, jako wysokowartościowy nawóz naturalny, jest transportowana z komory fermentacyjnej do laguny lub zbiornika pofermentacyjnego. W zbiornikach tych proces fermentacji, choć z mniejszą wydajnością, zachodzi nadal, dlatego przykrywa się je gazoszczelną powłoką, dzięki czemu można zwiększyć o 3-4 % całkowitą produkcję biogazu.

3. Wykorzystanie biogazu

Biogaz może zostać wykorzystany do celów energetycznych:

- do wytwarzania gorącej wody lub pary wodnej w kotłach gazowych,
- do wytwarzania energii elektrycznej na skutek spalania w silnikach gazowych lub specjalnych turbinach,
- w układzie kogeneracyjnym (ang. CHP – Combined Heat and Power) – skojarzona produkcja ciepła i energii elektrycznej,
- do zasilania pojazdów wyposażonych w silniki o zapłonie iskrowym lub samoczynnym.

W zależności od sposobu zagospodarowania biogaz musi spełniać różne wymagania jakościowe (przykładowe przedstawiono w Tab. 3).

Wartość kaloryczna i składniki gazu	Gaz do silników elektrycznych	Gaz jako paliwo do samochodów	Jako dodatek do gazu ziemnego
Całkowita wartość kaloryczna	-	brak minimalnej wartości	8,4-13,1 kWh/m ³
CH ₄	minimum 430 mg/Nm ³	>96%	brak minimum
H ₂ S	<200 mg/Nm ³	≤5 mg/Nm ³	<5 mg/Nm ³
Merkaptan siarki	-	<15 mg/Nm ³	≤6 mg/Nm ³
CO ₂	60 mg/Nm ³	<3 %	brak górnego limitu
O ₂	-	<3%	≤3%(suchy), ≤5% (wilgotny)
Węglowodory	-	<1%	<punktu rosy
Woda	<80%	<0,03 g/Nm ³	<punktu rosy

Tab. 3. Wymagania jakościowe biogazu dla różnych zastosowań (Deublein, Steinhauser 2008)

Wykorzystywanie biogazu w układach kogeneracyjnych, zapewnia wyższą sprawność całego układu i pozwala na produkcję energii w sposób bardziej ekonomiczny, w porównaniu do oddzielnego wytwarzania energii elektrycznej i ciepła. W kogeneracji z 1m³ biogazu można wyprodukować 2,1 kWh energii elektrycznej i 2,9 kWh ciepła (Gabryszewska et al. 2010).

Zastosowanie biogazu do wytwarzania energii cieplnej i elektrycznej wymaga usunięcia siarkowodoru i pary wodnej, mogących powodować korozję urządzeń energetycznych. Przykładowo, dla biogazu stosowanego w procesach CHP wymaga się obniżenia zawartości siarkowodoru (H₂S) do poziomu poniżej 250 ppm. Obecnie najczęściej stosowaną metodą odsiarczania jest odsiarczanie biologiczne, wykorzystujące bakterie (*Sulfobacter oxydans*), utleniające siarkę z postaci H₂S do siarki elementarnej. W wypadku zastosowania substratów o wysokiej zawartości siarki (np. gnojowicy świńskiej), istnieje konieczność wykorzystania droższych, lecz skuteczniejszych metod odsiarczania fizykochemicznego. Odsiarczanie chemiczne można realizować w reaktorze

biologicznym lub w specjalnie do tego celu skonstruowanej kolumnie (reaktor zewnętrzny). Odsiarczanie chemiczne w komorze fermentacyjnej prowadzi się dodając do substratu związki chemiczne wiążące siarkę (np. sole żelaza). Odsiarczanie chemiczne w zbiorniku biogazu (poza komorą fermentacyjną), przeprowadza się przy użyciu ługu sodowego, czy wodorotlenku żelaza.

Biogaz osusza się poprzez obniżenie jego temperatury i/lub podwyższenie ciśnienia, na skutek czego para wodna stanowiąca składnik biogazu kondensuje.

Aby biogaz można było wtłoczyć do sieci dystrybucyjnej gazu ziemnego lub stosować jako paliwo do zasilania pojazdów, należy go dodatkowo oczyścić i uszlachetnić do jakości gazu ziemnego (Tabela 3). W tym celu oprócz usunięcia związków siarki i śladowych zanieczyszczeń, wymagane jest dodatkowe osuszenie biogazu oraz usunięcie ditlenku węgla.

Jedną z szeroko stosowanych metod uszlachetniania biogazu do biometanu jest adsorpcja zmiennociśnieniowa (ang. Pressure Swing Adsorption – PSA). W metodzie tej, prowadzonej pod ciśnieniem ok. 3-7 barów, wykorzystuje się zjawisko adsorpcji ditlenku węgla w złożu węgla aktywnego bądź na sitach molekularnych z zeolitu (Kujawski 2009). Cząsteczki metanu nie zatrzymują się na mikroporach adsorbentu i są usuwane z instalacji w fazie gazowej. Po ekstrakcji metanu, ciśnienie w kolumnie zostaje obniżone i następuje desorpcja ditlenku węgla. Praktykuje się budowę kilku równolegle połączonych ze sobą kolumn adsorpcyjno-desorpcyjnych, zapewniających ciągłość procesu. Ponieważ na węglu aktywnym może również dochodzić do adsorpcji siarkowodoru i pary wodnej, co może doprowadzić do dezaktywacji złoża, przeprowadza się wstępne odsiarczanie oraz osuszanie biogazu.

Drugą powszechnie stosowaną metodą usuwania ditlenku węgla z biogazu jest absorpcja chemiczna z wykorzystaniem płuczek wodnych. Proces ten przeprowadza się przy ciśnieniu 7 barów i bazuje on na odmiennej podatności gazów do rozpuszczania w wodzie. W porównaniu do metanu, ditlenek węgla, siarkowodor i amoniak łatwiej

ulegają absorpcji w wodzie. Zarówno metoda adsorpcji zmiennociśnieniowej, jak i absorpcja na płuczkach wodnych, pozwalają na uzyskanie biometanu o zawartości 98-99% metanu.

Podsumowanie

Produkcja biogazu jest bez wątpienia procesem o dużym potencjale. Wykorzystywane w nim są surowce biodegradowalne, w tym szczególnie te stanowiące niezagospodarowany i uciążliwy odpad, przez co zmniejsza się ich ilość. Ponadto zostaje zmniejszona emisja metanu, powstającego w czasie niekontrolowanej fermentacji na składowiskach odpadów.

Proces składa się z przemian biochemicznych, nie wymagających użycia substancji chemicznych, przez co jest przyjazny środowisku.

Produkcja biogazu wpisuje się w politykę UE dotyczącą uniezależnienia się od paliw kopalnych oraz wykorzystania energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych (dywersyfikacja źródeł energii) i z pewnością w przyszłości jej znaczenie, przy zwiększającym się zapotrzebowaniu na energię, wzrośnie.

Bibliografia

- Curkowski A., Mroczkowski P., Oniszk-Popławska A., Wiśniewski G., 2009, *Biogaz rolniczy – produkcja i wykorzystanie*, Mazowiecka Agencja Energetyczna Sp. z o.o., Warszawa.
- Curkowski A., Oniszk-Popławska A., Mroczkowski P., Zowski M., Wiśniewski G., 2011, *Przewodnik dla inwestorów zainteresowanych budową biogazowni rolniczych*, Instytut Energetyki Odnawialnej, Warszawa.
- Deublein D., Steinhauser A., 2008, *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Gabryszewska M. i inni, 2010, *Opracowanie bazy danych z zakresu biogazu i instalacji biogazowych z kogeneracją*, PIMOT, DS/128, Warszawa.

- Głodek E. i inni, 2007, *Pozyskiwanie i energetyczne wykorzystanie biogazu rolniczego: Proces technologiczny*, cz. I, Instytut Mineralnych Materiałów Budowlanych, Opole.
- Jędrzak A., 2007, *Biologiczne przetwarzanie odpadów*, PWN, Warszawa.
- Kowalczyk-Jusko A., Mazanek A., 2012, *Agricultural biogas – characteristics, substrates and its use*, Combustion Engines, no. 1(148).
- Kujawski O., 2009, *Przegląd technologii produkcji biogazu*, cz. I, Czysta Energia, nr 12, s. 23-25.
- Łyczko P., 2004, *Możliwości zastosowania metody fermentacji metanowej do unieszkodliwiania odpadów w warunkach polskich*, Kraków.
- Myinta M., Nirmalakhandanb N., Speece R.E., 2007, *Anaerobic fermentation of cattle manure: modeling of hydrolysis and acidogenesis*, Water Research, Vol. 41, no. 2, s. 323–332.
- Oniszk-Popławska A., Owsik M., Wiśniewski G., 2003, *Produkcja i wykorzystanie biogazu rolniczego*, EC BREC/IBMER, Gdańsk-Warszawa.
- Ryckebosch E., Drouillon M., Vervaeren H., 2011, *Techniques for transformation of biogas to biomethane*, Biomass and Bioenergy, Vol. 35, no. 5, s. 1633–1645.
- Weiland P., 2010, *Biogas production: current state and perspectives*, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 85, no. 4, s. 849-860.