

POSSIBILITIES OF USAGE OF THE DISTILLERY RESIDUE AS A SUBSTRATE FOR AGRICULTURAL BIOGAS PLANT

Summary

This paper describes the laboratory research results of distillery residue addition as substrates in biogas production. The research showed that the proportion of prepared mixture had an important influence on the process efficiency. It was proved that distillery residue obtained as the waste from bioethanol production, could be used as a substrate for biogas production.

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA WYWARU GORZELNIANEGO JAKO SUBSTRATU W BIOGAZOWNI ROLNICZEJ

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych możliwości wykorzystania dodatku wywaru gorzelnianego jako substratu na procesy fermentacji. Badania wykazały, że bardzo duży wpływ na wydajność fermentacji ma skład mieszaniny substratów. Stwierdzono, że wywar gorzelniany otrzymywany jako odpad podczas produkcji etanolu może służyć jako substrat do produkcji biogazu.

1. Wstęp

Obecna sytuacja rolnictwa w Polsce i innych krajach UE sprzyja rozwojowi nowych źródeł dochodów na terenach wiejskich. Bezpośrednio po przemianach ustrojowych w Polsce rolnictwo polskie stało na granicy bankructwa. Przykładem tego są upadłe Państwowe Gospodarstwa Rolne i szereg Spółdzielczych Gospodarstw Rolnych. Własność prywatna, która w tamtym okresie posiadała ziemię obroniła się, jednak kosztem inwestycji w infrastrukturę i park maszynowy.

Obecnie po wejściu Polski do Unii Europejskiej rolnictwo polskie boryka się też z problemami, jednak w mniejszym stopniu niż w latach 90. Wpływ na taki rozwój sytuacji mają zapewne dopłaty do upraw i pomoc ze strony Rządu Polskiego w szeregu różnych programach pomocowych wspieranych przez Unię Europejską. Programy te spowodowały, że rolnictwo polskie, wcześniej energochłonne, obecnie działa w sytuacji wydajnych i coraz bardziej energooszczędnych systemów maszynowych [1]. Powoduje to wzrost konkurencyjności krajowego rolnictwa, ale daleka droga jest jeszcze do uzyskania dużej dochodowości.

2. Przyszłość rozwój rynku energii w Polsce

Polska przystępując w 2004 r. do Unii Europejskiej weszła w struktury prawne, które są bardzo rygorystyczne w sferze pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych. Chcąc spełnić wygórowane limity produkcji energii ze źródeł odnawialnych Rząd Polski musi stworzyć przede wszystkim odpowiednie prawo i znaleźć źródła tej energii. Najkorzystniej i najłatwiej można wytworzyć energię z wiatru, wody, geotermii, biomasy, odpadów pochodzenia rolniczego i z przetwórstwa rolno-spożywczego w procesie fermentacji metanowej. W związku z tym ostatnim procesem, producenci żywności mogą stać się znaczącymi

producentami energii. Jednak należy podkreślić, że rolnictwo za najważniejszą sprawę powinno traktować produkcję żywności. Dlatego też do produkcji energii powinny być wykorzystywane głównie odpady lub biomasa wyprodukowana na terenach ugorowanych lub skażonych. Należy też wspomnieć o poważnych korzyściach finansowych nadchodzących zmian dla rolników, którzy zdecydują się na produkcję energii, czego dowodem są choćby sąsiedzi z za Odry, gdzie funkcjonuje kilka tysięcy biogazowni.

Na podstawie umów z Komisją Europejską Polska zobowiązała się do rozwoju energetyki odnawialnej i osiągnięcia w 2010 r. 7,5% energii wytwarzanej ze źródeł odnawialnych (OZE), zaś w 2014 r. 60% energii z OZE musi być wytwarzanych z biomasy. Docelowo do 2020 roku Polska musi osiągnąć poziom 15% udziału energii odnawialnej.

3. Znaczenie fermentacji jako źródła energii

Unia Europejska bardzo szeroko definiuje biomasę, za którą przyjmuje podatne na rozkład biologiczny frakcje produktów, odpady i pozostałości przemysłu rolnego (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i związanych z nim gałęzi gospodarki, jak również podatne na rozkład biologiczny frakcje odpadów przemysłowych i miejskich [2].

Ponadto w ostatnich kilku dziesięcioleciach w krajach uprzemysłowionych szczególnego znaczenia nabrał problem zanieczyszczania środowiska. Wiąże się to z intensyfikacją produkcji rolniczej i hodowlanej oraz ze stopniem przetwarzania produktów rolno-spożywczych. Obserwuje się znaczny wzrost ilości odpadów i zanieczyszczeń organicznych, które powstają w rolnictwie i przemyśle z nim związanym. Pochodzenie odpadów rolniczych przedstawiono w tab. 1.

Ponadto do tego dochodzą od kilku lat coraz większe ilości odpadów z przemysłu wytwarzającego głównie biopaliwa ciekłe. Ubocznym efektem produkcji biopaliw ciekłych (biodiesla, czy bioetanolu) są odpady takie jak gliceryna, makuchy i różnego rodzaju wywary.

Tab. 1. Pochodzenie odpadów rolniczych i rolno-spożywczych
Table 1. Origin of agricultural and agro-industrial wastes

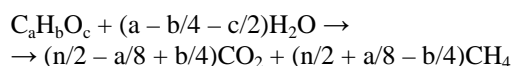
Lp.	Rodzaj produkcji - przetwórstwa	Rodzaj odpadu
1.	Hodowla zwierząt	Gnojowica Gnojówka Obornik Pozostałości paszowe
2.	Produkcja roślinna	Słoma Liście Korzenie
3.	Przetwórstwo rolno-spożywcze	Wywary Pulpy Osady Pozostałości po ekstrakcji Pozostałości po filtracji
4.	Przetwórstwo mięsa	Krew Tłuszcz Treść żołądkowa

Zagospodarowanie wyżej wymienionych odpadów zgodne z literą obowiązującego prawa i opłacalne ekonomiczne jest ogromnym problemem dla firm i producentów rolnych. Podstawowym kryterium prawnym odnośnie zagospodarowania odpadów poprodukcyjnych dla firm jest ustawa o odpadach z dn. 27 kwietnia 2001 r. Określa ona, że odpady można unieszkodliwiać według listy procesów w załączniku nr 6 lub – co jest bardziej preferowane – odzyskiwać według działań wymienionych w załączniku 5.

Biogaz powstający w wyniku fermentacji beztlenowej składa się w głównej mierze z metanu (od 40% do 70%) i dwutlenku węgla (około 40 do 50%), ale zawiera także inne gazy, m. in. azot, siarkowodór, tlenek węgla, amoniak i tlen. Metan, główny składnik biogazu jest z punktu widzenia wpływu na efekt cieplarniany kilkadziesiąt razy bardziej szkodliwy niż CO₂. Do produkcji energii cieplnej lub elektrycznej może być wykorzystywany biogaz zawierający powyżej 40% metanu.

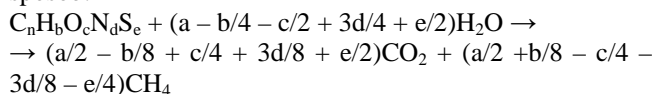
4. Ilościowy proces fermentacji

Fermentacja jest procesem biochemicznym z udziałem mikroorganizmów, w którym substancje organiczne przekształcane są w kilku fazach do metanu i dwutlenku węgla. Do przebiegu procesu fermentacji potrzebne są drobnoustroje i ich enzymy. Procesy fermentacji odbywają się w warunkach naturalnych od milionów lat oraz w warunkach sztucznych stworzonych przez człowieka. Ogólny przebieg procesu opisuje równanie [3]:



Powyższy wzór jednak nie obrazuje wszystkich pierwiastków występujących w materii organicznej. Nie uwzględnia on jeszcze dwóch podstawowych pierwiastków

(azotu i siarki) występujących w organizmach roślinnych, ważnych z punktu widzenia procesu fermentacji. W roku 1976 Boyle [4] uzupełnił opracowany przez Buswell i Mueller wzór o brakujące pierwiastki i schematycznie proces fermentacji można przedstawić w następujący sposób:



5. Badania nad wywarem gorzelnianym jako substratem do produkcji biogazu

Uzasadnieniem podjęcia tematu jest fakt, iż wywar gorzelniany jest jednym z trudniejszych odpadów do zagospodarowania, czy utylizacji (wywar melasowy). Polska jest jednym z największych producentów spirytusu na świecie, dlatego też ilości produkowanego wywaru idą w wielkości kilku milionów ton rocznie.

Producenci spirytusu ze względów ekonomicznych coraz częściej z wywaru zbożowego przechodzą na wywar melasowy, który w żaden sposób nie nadaje się na paszę i może być on tylko przeznaczony jako nawóz na pole. Jednak nawóz nie może być stosowany na rośliny przez cały rok, zatem producenci powinni być wyposażeni w zbiorniki, aby móc taki wywar zmagazynować, co z kolei generuje kolejne koszty związane z budową zbiorników. Ponadto dochodzi w Polsce okres grudzień-luty, kiedy jest kategoriyczny zakaz wywożenia jakichkolwiek odpadów na pola, jako nawozu. Zatem problem magazynowania odpadów z produkcji spirytusu jest poważny. Również w dużych ilościach produkowany spirytus jest przeznaczany na cele paliwowe jako dodatek do benzyn, zgodnie z zaleceniami Komisji Europejskiej. W związku z tym ilości wytwarzanego wywaru gorzelnianego co roku będą wzrastały, a problem jego zagospodarowania będzie narastał.

W przypadku bioetanolu problem zagospodarowania odpadów istnieje już teraz i stanowi drugą (poza wysokimi cenami surowców) główną bolączkę branży. W Polsce istnieje prawie 250 gorzeln rolniczych wytwarzających etanol. Niektóre z nich wdrożyły systemy odwadniania wywarów i wytwarzania z nich paszy, ale dotyczy to tylko gorzeln pracujących na zbożach i kukurydzy, natomiast nie da się wytwarzać paszy z wywarów powstających na bazie odpadów przemysłowych jak np. melasa. Znakomita większość gorzeln balansuje więc na granicy prawa (a w zasadzie je łamie) wylewając po prostu wywar na pola. O ile wylanie wywaru poprodukcyjnego na pole jest działaniem dozwolonym prawnie (odzysk metodą R10), to jednak może on odbywać się tylko w określonych porach roku, z całkowitym wyłączeniem okresu grudzień-luty.

Problem zagospodarowania odpadów jest bardzo poważny i można go przeprowadzić głównie w dwojaki sposób: po pierwsze poprzez ich utylizację lub po drugie poprzez ich odzysk. Sposób drugi z ekonomicznego punktu widzenia jest znacznie bardziej uzasadniony. Rząd Polski i Ministerstwo Rolnictwa podkreśla, że wykorzystanie odchodów zwierzęcych, produktów ubocznych i pozostałości rolnictwa oraz przemysłu rolno-spożywczego i biopaliwowego jest priorytetem w działaniach rządu, który w najbliższych miesiącach przyjmie program „Innowacyjna Energetyka. Rolnictwo Energetyczne”. Jego część przygotował resort rolnictwa w formie dokumentu

„Założenia programu budowy biogazowni rolniczych”. Program ma stwarzać przyjazne warunki i usuwać zbędne bariery ograniczające możliwość inwestowania.

Z tych zapisów widać, że w Polsce powstanie spora liczba biogazowni, którą ocenia się nawet na 2700 dużych i średnich instalacji. Inwestorzy, którzy będą chcieli budować biogazownie będą poszukiwać sprawdzonych technologii wytwarzania biogazu. Poza tym będą chcieli mieć dużą zawartość metanu w biogazie, zatem istnieje duża potrzeba opracowania odpowiednich optymalnych mieszanin, będących wsadem w biogazowniach.

Aktualnie istnieje szereg wyników badań opisujących efektywność wytwarzania biogazu z tradycyjnych substratów, czyli gnojowicy i ścieków [5], a także na typowych surowcach roślinnych jak kiszonki, zwłaszcza kukurydzy, mieszane z gnojowicą [8, 9]. Jednak wciąż brak jest badań wskazujących na efektywność i opłacalność wytwarzania metanu produkowanego na bazie wywaru gorzelnianego.

6. Uzasadnienie podjęcia tematu

W związku z potrzebą optymalizacji procesów pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych istotne jest badanie substratów dla procesów fermentacji. Ich właściwy dobór ilościowy i jakościowy jest niezwykle istotny dla potrzeb wydajnej pracy biogazowni. Raz przebadane substraty podlegają nieustannym zmianom pod względem fizycznym i chemicznym, a sektor zajmujący się biogazowaniem poszukuje coraz to nowych i bardziej wydajnych substratów procesu fermentacji metanowej. Zmiany potencjału biogazowego powodowane są impulsami dotyczącymi czynników pogodowych, nawozowych oraz ochrony roślin w zakresie karencji po zastosowaniu środków chemicznych. Należałoby także dodać wpływ działalności przemysłu przetwórczego, który

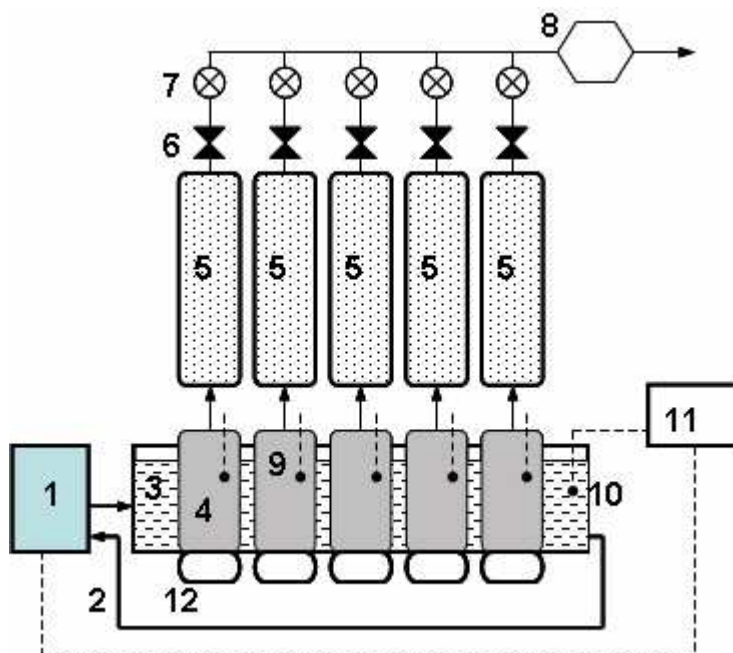
może bezpośrednio ingerować we właściwości odpadów. [6]

Celem pracy jest więc przeprowadzenie analizy substratów oraz samego procesu fermentacji metanowej z zastosowaniem biofermentora wielokomorowego. Praca obejmuje określenie wydajności produkcji biogazu z wywaru gorzelnianego i innych substratów, przy zastosowaniu analizy ilościowej i jakościowej produktów fermentacji [6].

7. Założenia badawcze

Dla realizacji założeń celu pracy przeprowadzone zostały badania efektywności wytwarzania biogazu na bazie wywaru gorzelnianego zbożowego i melasowego, kiszonki z kukurydzy wraz z dodatkiem materiałów płynnych – gnojowica, w proporcjach pozwalających na uzyskanie poziomu suchej masy ok. 9%, który jest optymalny dla przebiegu metanizacji [6].

Do tego celu został użyty, zbudowany w 2007 r. w IIR biofermentor [7], zmodernizowany i rozbudowany w 2008 r. (w ramach projektu MNiSW nr N N313 050036) (rys. 1). Do celów realizacji pracy, dla zwiększenia wydajności doświadczeń oraz dla celów statystycznych biofermentor został zmodyfikowany i rozbudowany z istniejących obecnie trzech 20-litrowych komór do dziesięciu 2-litrowych. Biofermentor został wyposażony w kompleksowy system monitoringu zmian parametrów w komorze (temperatura, pH, konduktywność) oraz podłączony do zestawu analizatorów składu gazu (metan, amoniak, dwutlenek węgla, siarkowodór i tlenu). W celu zachowania optymalnej temperatury fermentacji komory biofermentora zostały wyposażone w system ogrzewania, gdyż wg danych literaturowych optymalna temperatura dla produkcji biogazu to 37-40°C [8].



Rys. 1. Schemat fermentora do badań produkcji biogazu: Schemat biofermentora (sekcja 5-komorowa): 1. Ogrzewacz wody z regulatorem temperatury, 2. Izolowane przewody cieczy ogrzewającej, 3. Płaszcz wodny o temp. 36-38°C, 4. Biofermentor z wsadem o pojemności 2 dm³, 5. Zbiornik na biogaz, 6. Zawory odcinające, 7. Przepływomierze gazowe, 8. Analizatory gazowe(CH₄, CO₂, NH₃, H₂S), 9. Sensory pH, 10. Sensor temperatury, 11. Centrala sterująco-rejestrująca, 12. Mieszadła magnetyczne wsadu

Fig. 1. Fermentor pattern for investigations of production of biogas: 1. Heater of water with regulator of temperature, 2. Incommunicado lines of liquid calefaction, 3. Water jacket at 36-38 °C, 4. Biofermentor with batch of capacity 2 dm³, 5. Biogas reservoir, 6. Cutting off bolts, 7 Gas flow meters, 8. Anticipatory gas CH₄, CO₂, NH₃, H₂S, 9. Sensors pH, 10. Sensor of temperature, 11. Headquarters steering – recording, 12. Magnetic stirrers of batch

8. Zasada działania biofermentora i metodyka badawcza

Ogólna zasada działania biofermentora polega na tym, że w komorach o pojemności 2 dm³ umieszczone są próbki substratów organicznych, a wskutek odcięcia od dostępu tlenu i dodatku zaszczerki fermentacyjnej odwzorowane są warunki fermentacji panujące we wnętrzu komory fermentacyjnej biogazowni. Szklane zbiorniki (komory) z próbkami umieszczone są w wodzie o regulowanej temperaturze, co przyspiesza proces fermentacji i pomaga odwzorować rzeczywiste warunki panujące w biogazowni. Wytwarzający się w poszczególnych komorach biogaz jest odprowadzany do cylindrycznych zbiorników magazynująco-wyrównawczych, wypełnionych cieczą. Mieszanina o identycznym składzie znajduje się w dwóch

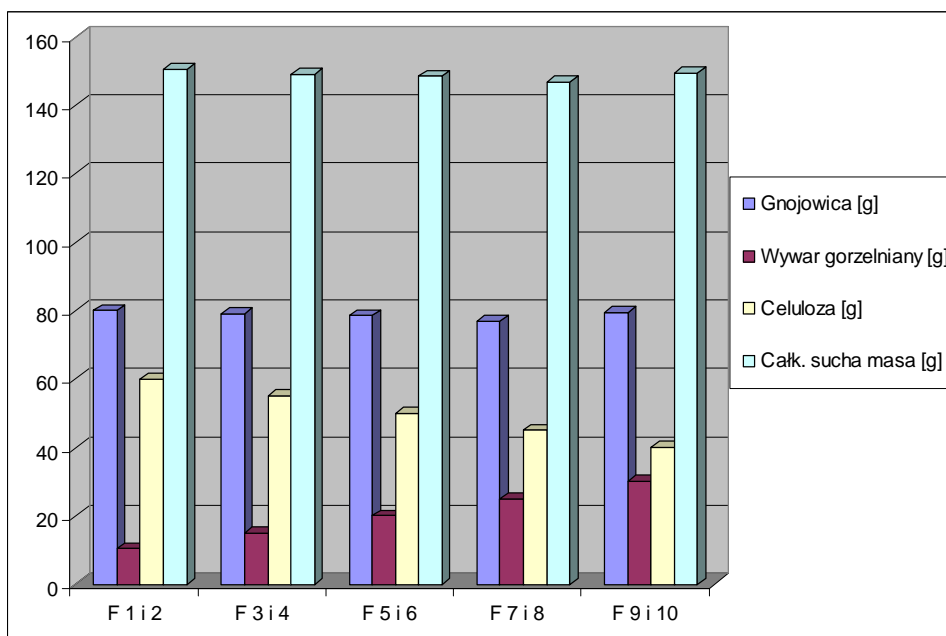
biofermentorach w celu zwiększenia poprawności wyników [6].

9. Wyniki badań

W wyniku przeprowadzonych badań substratów w okresie 30 dni stwierdzono następujący efekt przydatności do biogazowania wywaru gorzelnianego z gnojowicą, celulozą, kiszonką z kukurydzy i gliceryną.

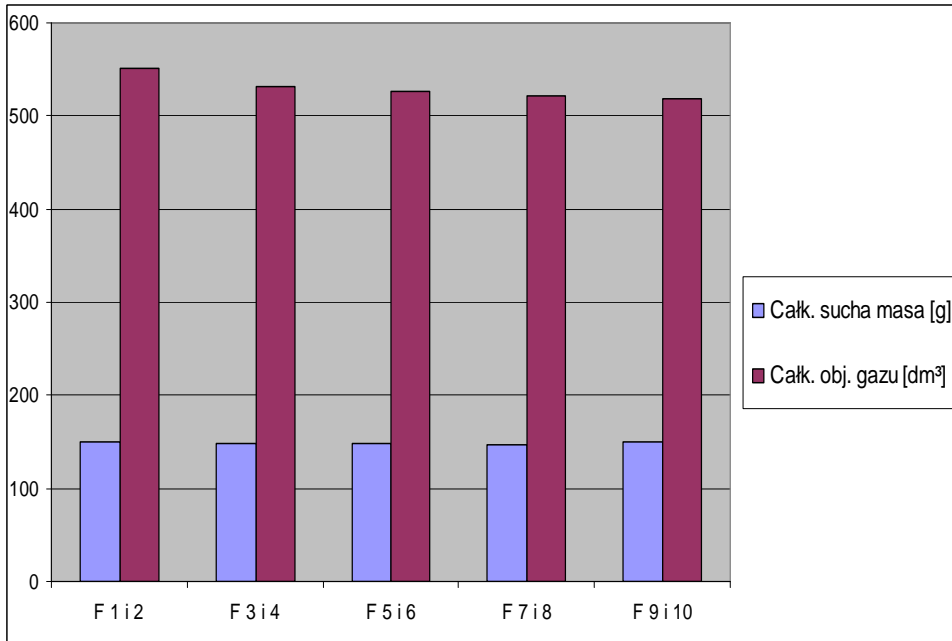
Na rys. 2 i 5 przedstawiono skład mieszaniny w poszczególnych biofermentorach, natomiast na rys. 3 i 6 przedstawiono wpływ ilości suchej masy na ilość wyprodukowanego biogazu, a na rys. 4 i 7 przedstawiono wpływ składu mieszaniny na produkcję metanu i dwutlenku węgla.

9.1. Doświadczenie A

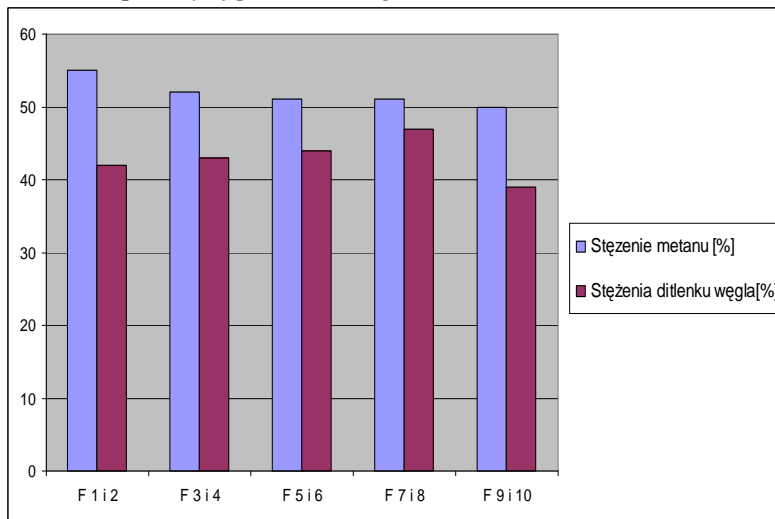


Rys. 2. Skład mieszanin wykorzystanych w badaniach

Fig 2. Mixture composition used in the tests

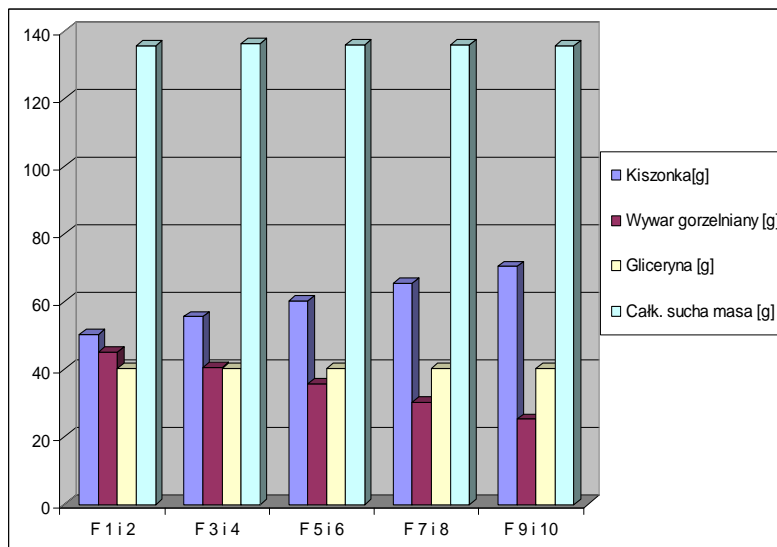


Rys. 3. Wpływ suchej masy na ilość wyprodukowanego biogazu
 Fig. 3. Influence of dry mass on the quantity of produced biogas

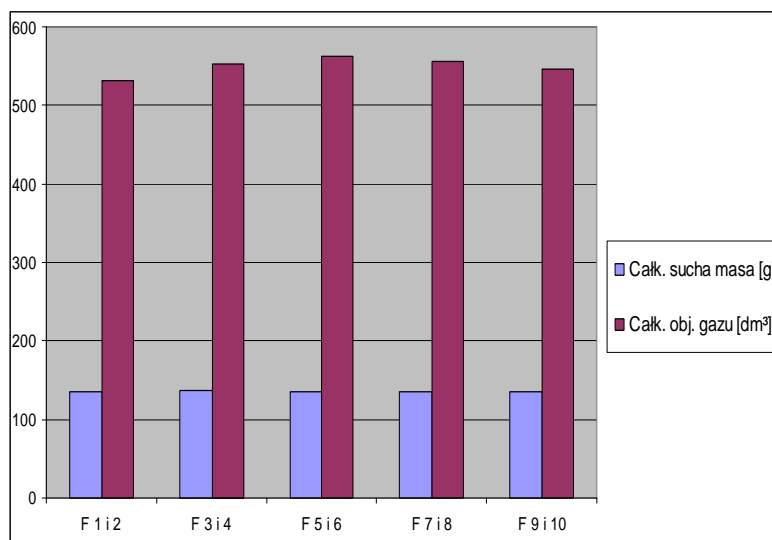


Rys. 4. Wpływ składu mieszaniny na produkcję metanu i dwutlenku węgla
 Fig. 4. Influence of mixture composition on the production of methane and carbon dioxide

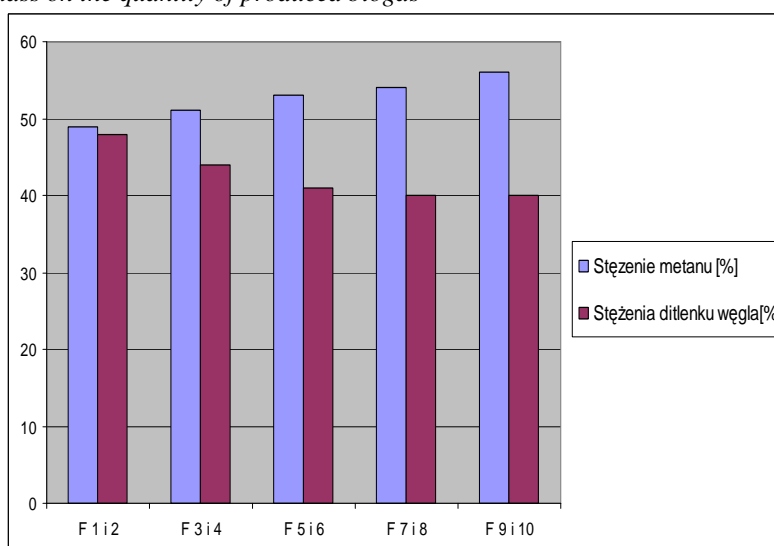
9.2. Doświadczenie B



Rys. 5. Skład mieszanin wykorzystanych w badaniach
 Fig. 5. Mixture composition used in the tests



Rys. 6. Wpływ suchej masy na ilość wyprodukowanego biogazu
 Fig. 6. Influence of dry mass on the quantity of produced biogas



Rys. 7. Wpływ składu mieszaniny na produkcję metanu i dwutlenku węgla
 Fig. 7. Influence of mixture composition on the production of methane and carbon dioxide

W doświadczeniu A zawartość gnojowicy była na bardzo zbliżonym poziomie we wszystkich fermentorach. Natomiast zmieniała się ilość wywaru gorzelnianego: od 10 g w fermentorach F1 i F2 do 30 g w fermentorach F9 i F10 ze stopniowaniem co 5 g, podobnie jak celulozy - od 40 g w fermentorach F9 i F10 do 60 g w fermentorach F1 i F2. Sucha masa wynosiła we wszystkich fermentorach około 150 g. Otrzymany gaz zawierał wystarczającą procentową zawartość metanu niezbędną do spalania. Stężenie metanu było na poziomie od 50% w fermentorach F9 i F10 gdzie największa była ilość wywaru gorzelnianego, a najmniejsza ilość gliceryny. Jednak procentowa zawartość metanu w otrzymanym biogazie przedłożyła się na ilość całej objętości gazu, gdyż największa objętość biogazu powstała w fermentorach F1 i F2, a najmniejsza objętość powstała w fermentorach F9 i F10, gdzie z kolei stężenie metanu w biogazie było największe. Z punktu widzenia technologicznego mieszanina biogazu zawierająca więcej

metanu jest bardziej opłacalna, gdyż wymaga ona mniejsze zbiorniki na magazynowanie i jest łatwiejsza do spalania.

W doświadczeniu B gliceryna była na stałym poziomie, natomiast zmianie ulegała ilość kiszonki od 50 g w fermentorach F1 i F2 do 70 g w fermentorach F9 i F10, podobnie jak wywaru gorzelnianego: od 25 g w fermentorach F9 i F10 do 45 g w fermentorach F1 i F2, ze stopniowaniem w obu przypadkach co 5 g. Sucha masa była na poziomie około 135 g. Doświadczenie to wykazało, że ilość otrzymanego biogazu nie przedkłada się na jego kaloryczność, podobnie jak w doświadczeniu A. Przy tak dobranych mieszaninach największą ilość biogazu otrzymano w fermentorach F5 i F6 o zawartości metanu 53%, natomiast najbardziej kaloryczny był biogaz z fermentorów F9 i F10 gdzie ilość metanu była na poziomie 56%.

10. Wnioski

1. Wywar gorzelniany nadaje się, jako substrat do biogazowania.
2. Procentowy udział wyprodukowanego metanu w biogazie jest wystarczający, aby mógł zasilać silnik spalinowy w celu produkcji prądu.
3. Objętość wyprodukowanego biogazu jest zbliżona do ilości otrzymywanego biogazu z klasycznej mieszanki gnojowicy i kiszonki.
4. Dodatek gliceryny nie wpłynął znacząco na podniesienie kaloryczności otrzymywanego biogazu z wywaru gorzelnianego.

11. Literatura

- [1] GUS: Ochrona środowiska, Warszawa: Wyd. GUS, 2004.
- [2] Dyrektywa 2001/77/WE.
- [3] Buswell A.M., Mueller H.F.: Mechanism of methane formation. *Ind. Eng. Chem.*, 1952, 44, 550.
- [4] Boyle W.C.: Energy recovery from sanitary landfills – a review, p. 125 in H.G. Schlegel, J. Barnea (Eds): *Microbial Energy Conversion*. Ericg Goetze KG, Göttingen, 1976.
- [5] Pavlostathis S.G., Gossett J.M.: A kinetic model for anaerobic digestion of biological sludge. *Biotech. Bioeng.*, 1986, 28, 1519-1530.
- [6] Pilarski K., Adamski M.: Perspektywy wytwarzania biogazu przy uwzględnieniu mechanizmów reakcji w zakresie analizy ilościowej i jakościowej procesów fermentacji. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*, 2009, Vol. 54(1), s. 81-86.
- [7] Dach J., Jędrus A., Kowalik I.: Biofermentor do badań procesów rozkładu płynnych odpadów organicznych. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*, 2004, Vol. 49(4), s. 10-13.
- [8] Amon T., Amon B., Kryvoruchko V., Zollitsch W., Mayer K., Gruber L.: Biogas production from maize and dairy cattle manure – influence of biomass composition on the methane yield. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2007, 118, 173–182.
- [9] Kauter D., Claupein W.: Cropping Systems for Energy Supply with Catch Crops and Energy Maize in Central Europe: Principles and Agronomic Problems. In: *Proceedings of the Second World Biomass Conference “Biomass for Energy, Industry and Climate Protection” Rome, Italy. 2004, 10-14. May 2004: 417-420.*

Niniejsza praca została wykonana w ramach projektu badawczego MNiSW nr N N313 050036 "Technologie odzysku odpadów z wytwarzania biopaliw ciekłych i gazowych".