

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI\*

## ANALIZA SUBSTRATÓW ORGANICZNYCH STOSOWANYCH W GOSPODARCE BIOGAZOWEJ

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Malejąca ilość paliw kopalnych i rosnąca emisja gazów cieplarnianych powodują, że poszukiwane są alternatywne źródła energii. W ostatnich latach można zauważyć szybki wzrost produkcji biogazu. Biogaz jest niekonwencjonalnym paliwem wytwarzanym z materii organicznej w warunkach beztlenowych w procesie fermentacji metanowej, którego głównym składnikiem jest metan. Dobór substratów tworzących mieszaninę fermentacyjną wymaga szczegółowej wiedzy o stosowanych substratach, ich składzie, wydajności i wzajemnym oddziaływaniu. W pracy przedstawiono porównanie i analizę wykorzystywanych obecnie substratów w gospodarce biogazowej.

*Słowa kluczowe:* biogaz, biometan, odpady organiczne

### 1. WPROWADZENIE

W związku z dążeniem do intensywniejszego wykorzystania odnawialnych źródeł energii oraz ograniczenia emisji gazów cieplarnianych i zmniejszenia zużycia kopalnych surowców energetycznych, coraz większe znaczenie ma produkcja i wykorzystywanie biogazu z substratów bogatych w substancje biogenne. Z punktu widzenia polityki energetycznej i proekologicznej wytwarzanie biogazu staje się coraz bardziej uzasadnione i opłacalne.

Obserwowany wzrost produkcji energii pochodzącej z biogazu należy tłumaczyć zmienionymi regulacjami administracyjnymi oraz rosnącym zapotrzebowaniem rynków energetycznych na odnawialną i czystą energię.

Biogaz to niekonwencjonalne paliwo produkowane z materii organicznej w warunkach beztlenowych w procesie fermentacji metanowej, którego głównym składnikiem jest metan [1–3]. W pierwszym etapie, (hydroliza) następuje rozkład złożonych związków organicznych (węglowodany, białka, tłuszcze) na proste związki organiczne (aminokwasy, cukier, kwasy tłuszczowe). Uczestniczące w tym procesie bakterie uwalniają enzymy, które rozkładają materiał na drodze reakcji biochemicznych. Powstające produkty pośrednie rozkładają się (zakwaszanie) na kwasy tłuszczowe, które zamieniają się w kwas octowy, wodór i dwutlenek węgla (acetogeneza), W ostatnim etapie (metanogeneza) z produktów acetogenezy powstaje metan [4].

Rozróżniamy mokrą (częściej stosowaną) i suchą metodę fermentacji. Jednoznaczny podział metod na fermentację mokrą i suchą z biologicznego punktu widzenia jest właściwie mylny, ponieważ bakterie biorące udział w procesie fermentacji zawsze potrzebują płynnego środowiska do przeżycia. W praktyce o fermentacji mokrej mówimy wtedy, gdy zawartość masy suchej w fermentorze wynosi od 12 do 15% i przy tej zawartości wody możliwe jest pompowanie materiału. Jeśli zawartość masy suchej wzrośnie powyżej 16%, to wsad fermentacyjny przeważnie traci zdolność do transportu za pomocą pomp i mówimy wtedy o fermentacji suchej.

Tabela 1. Średni skład biogazu wg. [2]

Table 1. Average biogas composition

Element składowy	Stężenie
Metan (CH <sub>4</sub> )	50 – 75% obj.
Dytlenek węgla (CO <sub>2</sub> )	25 – 45% obj.
Woda (H <sub>2</sub> O)	2 – 7% obj.
Siarkowodór (H <sub>2</sub> S)	20 – 20000 ppm
Azot (N <sub>2</sub> )	<2% obj.
Tlen (O <sub>2</sub> )	<2% obj.
Wodór (H <sub>2</sub> )	<1% obj.

Metan to związek chemiczny wykorzystywany jako gaz opałowy w przemyśle energetycznym, silnikach samochodowych oraz gospodarstwach domowych.

Biogaz w swym składzie zawiera 40 – 85% metanu, podczas gdy konwencjonalny gaz ziemny zawiera 90 – 91% metanu. Wartość opałowa metanu wynosi 39,7 MJ/m<sup>3</sup>, natomiast wartość opałowa biogazu z rozkładu biomasy zależy od jego składu i wynosi od 20 do 30 MJ/m<sup>3</sup>

Powstający w procesie fermentacji metanowej biogaz oprócz metanu i ditlenku węgla zawiera niewielkie ilości pary wodnej, siarkowodoru i innych związków.

Przed technicznym wykorzystaniem biogazu należy go odpowiednio oczyścić z pary wodnej i siarkowodoru, które działają korozyjnie [2]. Uzdatniony biogaz (biometan) zawiera 98 – 99% metanu i może być wykorzystywany w sieci gazowej lub po sprężeniu wykorzystywany jako paliwo do samochodów. Biogaz można wykorzystać też bezpośrednio do produkcji energii elektrycznej, energii cieplnej, napędów silników trakcyjnych i samochodowych oraz w różnych procesach technologicznych.

Wydajność procesu otrzymywania metanu zależy od zawartości wody w podłożu fermentacyjnym, temperatury fermentowania, sposobu przygotowania i składu podłoża, stopienia rozkładu podłoża [2], a w szczególności od zawartości tłuszczów, białek i węglowodanów [5].

## 2. SUBSTRATY DO PRODUKCJI BIOGAZU

W procesie otrzymywania metanu substratem jest nazywany dowolny materiał organiczny nadający się do strawienia przez bakterie. Monosubstrat, to substancja, która może być fermentowana samodzielnie. Kosubstrat to substancja, która nie fermentuje samodzielnie, wymaga inokulacji i dodawana jest w odpowiedniej proporcji do mieszaniny fermentacyjnej.

Dobór substratów tworzących mieszaninę fermentacyjną wymaga szczegółowej wiedzy o stosowanych substratach, ich składzie i wzajemnym oddziaływaniu. Mieszanina fermentacyjna musi mieć określone podstawowe parametry takie jak zawartość suchej masy odpowiednio 12-15% przy fermentacji mokrej oraz 16-40% przy fermentacji suchej, temperaturę 35 do 40°C, odczyn pH 6,8 – 7,5, proporcje składników pokarmowych C:N:P:S 600:15:5:1, a także skład, który nie powoduje powstawania i kumulacji inhibitorów fermentacji. Zalecane obciążenie komory fermentacyjnej wynosi około 3 do 5 kg s.m./m<sup>3</sup> na dobę [6].

## 2.1. CHARAKTERYSTYKA SUBSTRATÓW

Analizując skład mieszaniny fermentacyjnej należy wyznaczyć najważniejsze jej właściwości takie jak sucha masa (s.m.), sucha masa organiczna (s.m.o.), składniki odżywcze (N, P, K), proporcję C/N oraz występujące substancje szkodliwe. Ponadto należy podać szacunkowe dane dotyczące ilości i jakości gazu otrzymywanego z danego substratu. Należy zauważyć że podawane dane nie są wartościami bezwzględными, ponieważ dostępne substraty mogą ulegać okresowym wahaniom jakościowym.

Dla właściwego wzrostu mikroorganizmów ważne jest zapewnienie odpowiedniego stężenia makro i mikroelementów, substancji niezbędnych do ich wzrostu (np. witaminy A, B, C, D, E i K stymulują wzrost metanogenów) oraz modyfikatorów w postaci kaolinitu, tlenków i hydroksytlenków. Mikroorganizmy wykazują dużą wrażliwość na obecność substancji toksycznych, co należy uwzględnić przy doborze kosubstratów. Dla celów projektowych istotne znaczenie ma szybkość biodegradacji, która zależy od ich składu chemicznego.

## 2.2. SKŁAD CHEMICZNY WYBRANYCH SUBSTRATÓW

Do produkcji biogazu pochodzenia rolnego wykorzystuje się najczęściej odpady z hodowli i chowu zwierząt (obornik, gnojowica), biomasę z celowych upraw polowych w postaci kiszonek, odpady i produkty uboczne z rolnictwa (słoma, nieużyteczne liście lub korzenie warzyw i inne), odpady czy produkty uboczne z przetwórstwa rolno-spożywczego (wysłodki buraczane, drożdże odpadowe z gorzelnii, młóto z browarów, wytloki z przetwórnii owoców, chłodni, wytwórni soków itp., makuchy oraz śruty poekstrakcyjne z wytwórni olejów, odpady z rzeźni). Zawartość wody w biomacie roślinnej waha się od 10% (słoma owsiana) do ponad 80% w przypadku zielonki buraka cukrowego [7].

Dla wywaru gorzelnianego sucha masa wynosi 110–190 g/dm<sup>3</sup> [8]. Udział substancji organicznych liczonych na jednostkę suchej masy powinien mieścić się w przedziale od 70 do 95% w zależności od rodzaju substratu. Substraty, dla których stężenie suchej masy organicznej jest mniejsze niż 60%, są mało przydatne do produkcji biogazu.

Podstawowymi składnikami biomasy są węglowodany, białka i tłuszcze, których udział jest zmienny. Ponadto, występuje lignina, co wynika z obecności materiałów włóknistych, zwłaszcza w masie roślinnej. Podatność na biodegradację maleje w szeregu: cukry, białka, tłuszcze, hemicelulozy, lignina. W warunkach beztlenowych, węglowodany i białka są szybko degradowane. Utlenianie tłuszczów zachodzi wolniej z uwagi na ich niską biodostępność [9]. Materiały włókniste: celuloza, hemiceluloza oraz lignina charakteryzują się zdecydowanie mniejszą podatnością na rozkład biologiczny z powodu złożonej struktury chemicznej [10]. Lignina ulega rozkładowi w niewielkim stopniu [11]. Z powodu małej szybkości hydrolizy materiałów włóknistych konieczny jest długi czas zatrzymania substratu wynoszący powyżej 20 dni [12].

### 2.3. NAJCZĘŚCIEJ STOSOWANE SUBSTRATY DO PRODUKCJI BIOGAZU

Substraty do otrzymywania biogazu można podzielić według cech funkcjonalnych na substraty rozcieńczające, zagęszczające, zwiększające wydajność, stabilizujące i utylizacyjne.

Przy podziale według cech technologicznych można wyróżnić substraty inokulujące, adhezyjne, łatwe i trudne do fermentacji oraz niebezpieczne (inhibicyjne).

Najczęściej stosowany podział dotyczy pochodzenia danego substratu. W tym wypadku można podzielić substraty na rolnicze (odpady hodowlane i rośliny energetyczne), odpady z przemysłu spożywczego, osady ściekowe i odpady komunalne.

#### 2.3.1. Odpady hodowlane

Podstawowym substratem do produkcji biogazu w rolnictwie jest gnojowica i obornik [13]. Gnojowicę stanowi mieszanina odchodów zwierzęcych oraz wody, natomiast obornik to ściółka zmieszana z odchodami zwierzęcymi. Stężenie substancji organicznych zawartych w gnojowicy i oborniku jest zmienne w zależności od sposobu karmienia oraz ilości zużywanej ściółki i wody.

Substancje organiczne różnią się szybkością rozkładu i ilością biogazu powstałego w wyniku rozkładu biomasy.

Ilość otrzymanego biogazu z gnojowicy bydła jest mniejsza niż w przypadku gnojowicy świń. W przypadku bydła niestrawione resztki pokarmu ulegają wstępnej fermentacji już w żołądku co powoduje, że gnojowica bydłowa jest uboższa w metan. W związku z tym fermentacja samej gnojowicy jest nieefektywna.

Tabela 2. Produktywność biogazu z odchodów zwierzęcych (s.m. - sucha masa, s.m.o. - sucha masa organiczna, DJP - duże jednostki przeliczeniowe inwentarza, odpowiada krowie o masie 500kg [14].

Table 2. Biogas productivity from animal excrement (DM - dry matter, DM - dry organic matter, DJP - large livestock conversion units, corresponds to a cow weighing 500 kg.

Parametr	Jednostka	Bydło		Trzoda chlewna		Drób	
		Obornik	Gnojowica	Obornik	Gnojowica	Obornik	Gnojowica
s.m.	t s.m./t odpadów	0,237	0,095	0,238	0,066	0,303	0,15
s.m.o.	t s.m.o./t s.m.	0,764	0,774	0,799	0,761	0,727	0,756
s.m.o./DJP	kg s.m.o. / DJP/d	3 - 5,4 Średnio: 3,3		2,5 - 4 Średnio: 4,2		5,5 - 10 Średnio: 7,78	
Produkcja biogazu	m <sup>3</sup> /t s.m.o.	249,4	225,5	228,0	301,0	230,0	320,0
Produkcja biogazu	m <sup>3</sup> /DJP/d	1,5-2,9 Średnio: 2,9		0,56 - 1,5 Średnio: 1,03		0,6 - 1,25 Średnio: 0,93	

Cennym składnikiem powstałym w wyniku fermentacji metanowej jest poferment [15,16]. Jest to pozostałość po produkcji biogazu z różnych surowców lub odpadów organicznych. Przeważnie są to: biomasa roślinna (kiszonka kukurydzy, zbóż), odpady z przemysłu rolno-spożywczego, nawozy naturalne (gnojowica, pomiot, obornik).

Pozostałości po fermentacji cechują się dobrą wartością nawozową, zbliżoną do nawozów naturalnych. Poferment ma porównywalną do gnojowicy zawartość suchej masy - ok. 4 g/kg świeżej masy (gnojowica 5-9,5). Zależnie od rodzaju substratów zawiera on - w porównaniu z gnojowicą - większą ilość azotu (3-5 g·N/kg świeżej masy, gnojowica - średnio 3,1) i potasu (3,5-5,5 g K<sub>2</sub>O/kg świeżej masy, a gnojowica - średnio 2,4). Zawartość fosforu jest porównywalna do średniej wartości tego pierwiastka (1-1,5 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/kg świeżej masy, w gnojowicy średnio 1,4), jaką spotkamy w gnojowicy. Produkty te różni natomiast natężenie emisji odorów, które dla pofermentu jest mniejsze nawet o 80% przy właściwie przeprowadzonej fermentacji.

W wyniku procesu fermentacji zniszczeniu ulegają nasiona chwastów, które dostały się do komory fermentacyjnej wraz z substratami roślinnymi, co w przypadku użycia pofermentu jako nawozu zapobiega rozsiewaniu się chwastów, a co za tym idzie zmniejsza ilości zużywanych środków ochrony roślin.

### 2.3.2. Rośliny energetyczne

W ostatnich latach rośnie tendencja do zwiększania się powierzchni upraw roślin przeznaczonych do fermentacji [17].

Do produkcji kiszonek, oprócz powszechnie stosowanej kukurydzy, stosuje się również słonecznik, trawy oraz sorgo. Najczęściej stosowaną rośliną energetyczną jest kukurydza (90% udziału w rynku niemieckim). Wynika to głównie z wysokiej wydajności produkcji biogazu z kukurydzy w porównaniu z innymi roślinami, mniejszych kosztów produkcji rolnej w porównaniu z innymi uprawami, względnie prostej technologii uprawy i zbioru oraz łatwego długookresowego magazynowania.

Z przedstawionych danych wynika, że produkcja metanu z biomasy jest zróżnicowana. Najwyższą stwierdzono dla słomy kukurydzy (650 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/t s.m.), zaś najniższy dla lucerny siewnej (400 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> /t s.m.).

Do produkcji biogazu wykorzystuje się w postaci upraw celowych lub odpadów także inne rośliny takie jak żyto, pszenicę, owies, jęczmień, rzepak, dynię, ziemniaki, bób, groch, kalarepę buraki pastewne, buraki cukrowe, cebulę, gorczycę, kapustę, kalafior czy koniczynę. Stosuje się także osobno lub w całości: owoce, bulwy, liście, nasiona, słomę, kiszonki. Ze względów ekonomicznych do

fermentacji metanowej wykorzystuje się w pierwszej kolejności odpowiednie odpady organiczne, a dopiero w następnej kolejności uprawy celowe.

Tabela 3. Uzyski metanu z biomasy w przeliczeniu na suchą masę [17].  
Table 3. Methane yields from biomass per dry mass.

Nazwa substratu	Produkcja CH <sub>4</sub> m <sup>3</sup> /t s.m.
Kukurydza	410
Burak cukrowy korzenie	425
Burak cukrowy liście	450
Ziemniak bulwy	418
Ziemniak łęty	550
Słoma żytnia	450
Słoma kukurydzy	650
Lucerna	400
Trawa łąkowa	600

### 2.3.3. Odpady przemysłu spożywczego

Do produkcji biogazu można wykorzystać wiele produktów ubocznych i odpadów z przemysłu spożywczego.

Można tu wymienić takie produkty jak: wywar gorzelniany, wysłodki i melasę buraczną, pulpę ziemniaczaną, obierki ziemniaczane i odpady ziemniaków, wyluki z owoców, pestki, otręby, odpady z młyna, śruty poekstrakcyjne, odpady owoców, warzyw, kawy, herbaty i tytoniu. Ponadto bardzo cenne są: maślanka, serwatka, gliceryna powstająca przy produkcji estrów metylowych z olejów roślinnych, tłuszcze posmażalnicze, tłuszcze odpadowe, odpady z rzeźni czy pozostałości z zakładów zbiorowego żywienia [18].

Bardzo korzystne i racjonalne jest łączenie biogazowni oraz browarów i gorzelnii. Z jednej strony browar lub gorzelnia jest dostawcą podstawowego



kosubstratu do produkcji biogazu, a z drugiej strony odbiorcą ciepła z biogazowni, co zwiększa efektywność inwestycji.

Podczas przetwarzania w zakładach mleczarskich surowców pochodzenia rolniczego, jako odpad, powstaje serwatka. Jest to złożona mieszanina wielu wartościowych składników: węglowodanów (zwłaszcza laktozy), białek, tłuszczu, kwasów organicznych, witamin i soli mineralnych. Aż 80-90% mleka wykorzystywanego do produkcji opuszcza ten proces jako serwatka, która jest wartościowym substratem fermentacyjnym. Szacuje się, że w Polsce powstaje blisko 2 mln m<sup>3</sup> serwatki rocznie, z której w procesie fermentacji metanowej można uzyskać około 198-560 GWh/rok.

Ogólnie w sektorze rolno-spożywczym w Polsce powstaje rocznie około 590 tysięcy ton odpadów z przetwórstwa mięsa oraz ponad 377 tysięcy ton z przetwórstwa owoców i warzyw. Po przeliczeniu na suchą masę organiczną oraz uwzględniając ich produktywność w wytwarzaniu biogazu rocznie można uzyskać ok. 60 mln m<sup>3</sup> biogazu.

#### 2.3.4. Osady ściekowe

W procesie oczyszczania ścieków jednym z produktów są osady ściekowe, które mogą różnić się znacznie składem chemicznym w zależności od właściwości, pochodzenia ścieków i technologii ich oczyszczania. Skład osadów zależy także od struktury społecznej ludności oraz charakteru geograficznego danego obszaru czy miejscowości.

Tabela 4. Odpady przemysłu spożywczego jako substrat do biogazowni [18].

Table 4. Food industry waste as a substrate for biogas plants.

Nazwa substratu	Zawartość suchej masy w 1 t substratu	Zawartość suchej masy organicznej w zawartości suchej masy	Produkcja metanu z 1 t s.m.o.
	% wsadu	% s.m.o.	m <sup>3</sup> /t s.m.o.
<i>Osady poflotacyjne z rzeźni</i>	14,6	90,6	<b>680,0</b>
<i>Zawartość żołądków</i>	15,0	84,0	<b>264,0</b>
<i>Odseparowana tkanka tłuszczowa</i>	34,3	49,1	<b>700,0</b>
<i>Odpady i resztki owoców</i>	45,0	61,5	<b>400,0</b>
<i>Odpady i pozostałości warzyw</i>	13,6	80,2	<b>370,0</b>
<i>Melasa</i>	81,7	92,5	<b>301,6</b>
<i>Wysłodziny browarnicze</i>	20,5	81,2	<b>545,1</b>
<i>Wywar pogorzelniany ziemniaczany</i>	13,6	89,5	<b>387,7</b>
<i>Gliceryna</i>	84,0	91,5	<b>1196,0</b>
<i>Odpady z produkcji oleju</i>	78,8	97,0	<b>600,0</b>
<i>Serwatka</i>	5,4	86,0	<b>383,3</b>
<i>Odpady z produkcji serów</i>	79,3	94,0	<b>610,2</b>
<i>Odpady piekarnicze</i>	87,7	97,1	<b>403,4</b>

RLM aglomeracji to parametr określający ładunek zanieczyszczeń odprowadzanych we wszystkich rodzajach ścieków powstających na terenie aglomeracji; RLM aglomeracji uwzględnia ścieki pochodzące od stałych

mieszkańców aglomeracji (w przeliczeniu: 1 RLM aglomeracji = 1 stały mieszkaniec aglomeracji)

Tabela 5. Prognoza produkcji biogazu w oczyszczalniach ścieków [19].

Table 5. Forecast of biogas production in sewage treatment plants.

Wielkość aglomeracji	Liczba oczyszczalni ścieków (prognoza na rok 2015)	RLM obsługiwanych siecią kanalizacyjną (prognoza na rok 2015) w:		Ilość oczyszczonych ścieków	Ilość powstającego biogazu	Średnia ilość biogazu powstającego na jednej oczyszczalni	
		[RLM]	[%]			[m <sup>3</sup> /rok]	[m <sup>3</sup> /h]
≥ 100 000	136	21 274754	56	1 553,1	232 958 556	1 712 931	196
15000+100000	402	12 164969	32	888,0	133 206 411	331 359	38
2000+15 000	991	4 574 718	12	250,5	37 569 872	37 911	4
Łącznie	1 529	38 014441	100	2691,6	403 734 838	-	-

Początkowo osad poddaje się fermentacji z udziałem tlenu [19], aby unieszkodliwić niebezpieczne mikroorganizmy oraz substancje organiczne. Następnie fermentację prowadzi się w warunkach beztlenowych. Po fermentacji zawartość substancji organicznych zmniejsza się mniej więcej o 30%. Zmniejsza się również zawartość wody w osadzie, co powodując wzrost masy substancji stałej w osadzie do 6÷7%. Zawartości siarczków i substancji ziemistych humusowych nadaje osadom ściekowym czarną barwę. Produktem ubocznym w procesie fermentacji beztlenowej jest powstający biogazu. Powstawanie biogazu powoduje zmniejszenie ilości substancji organicznych w osadzie oraz obniżenie wartości opałowej osadu.

Oczyszczalnie biologiczne, które stosowane są w oczyszczalniach ścieków komunalnych i częściowo w oczyszczalniach przemysłowych, są praktycznie najlepiej dostosowane do bezpośredniej produkcji biogazu. W wielu średnich i dużych oczyszczalniach ścieków fermentacja w komorach fermentacyjnych wykorzystywana jest w celu zagospodarowywania osadów ściekowych.

Wielkość oczyszczalni ścieków oraz liczba mieszkańców jaką obsługuje oczyszczalnia decyduje o potencjale oraz sposobie wykorzystania biogazu

w oczyszczalniach. Ma to bezpośredni wpływ na ilość, skład wytwarzanego biogazu oraz na ilość odbieranej energii cieplnej i elektrycznej.

### 2.3.5. Odpady komunalne

Segregowane odpady takie jak resztki żywności, odpady z restauracji i zakładów zbiorowego żywienia czy odpady zielone mogą być użyte do produkcji biogazu [20].

W krajach europejskich wykorzystywanie organicznych odpadów komunalnych do produkcji biogazu jest szeroko stosowane. Doświadczenia takich krajów jak Niemcy i Francja wskazują, że jest to właściwy kierunek dla gmin o charakterze miejskim, które prowadzą gospodarkę odpadami komunalnymi. Wyprodukowany biogaz można wykorzystać do produkcji energii lub oczyszczony wykorzystać do produkcji paliwa (biometanu) do transportu miejskiego.

Tabela 6. Charakterystyka surowców pochodzących z odpadów komunalnych [20].

Table 6. Characteristics of raw materials derived from municipal waste.

Nazwa substratu	Zawartość suchej masy w 1 t substratu [% wsadu]	Zawartość suchej masy organicznej w zawartości suchej masy [% s.m.o.]	Produkcja metanu z 1 t s.m.o. [m <sup>3</sup> /t s.m.o.]
Odpady organiczne komunalne	60,3	55,0	396,8
Odpady kuchenne i przeterminowane artykuły żywnościowe	18,9	71,9	530,0
Zieleń miejska	23,2	88,2	489,7

## 2.4. INHIBITORY FERMENTACJI

Są to substancje dostające się do fermentatora z dodanym podłożem lub powstające jako produkty pośrednie, które już w niewielkich ilościach działają toksycznie na bakterie i zakłócają proces rozkładu. Najczęściej występujące inhibitory fermentacji to antybiotyki, środki dezynfekujące lub rozpuszczalniki, środki chwastobójcze, sole lub metale ciężkie (w wysokich stężeniach), siarkowodór. Amoniak ( $\text{NH}_3$ ) (nawet w niewielkich stężeniach) działa szkodliwie na bakterie, reaguje przy tym z wodą tworząc jon amonowy i jon  $\text{OH}^-$ . Oznacza to, że przy zwiększonym odczynie zasadowym pH, a więc przy podniesionym stężeniu jonów  $\text{OH}^-$  równowaga się przesuwa i wzrasta stężenie amoniaku. Podczas gdy amoniak służy większości bakteriom jako źródło azotu, to już w niewielkich stężeniach (od 0,15 g/l) działa hamująco na rozwój mikroorganizmów [6]. Ponadto wysokie stężenie łączne  $\text{NH}_3$  i  $\text{NH}_4^+$  od 3000 mg/l może prowadzić do zahamowania procesu produkcji biogazu [21].

Tabela 7. Inhibitory fermentacji.

Table 7. Fermentation inhibitors.

inhibitor	stężenie
sód	między 6 a 30 g/l (w przystosowanych kulturach do 60 g/l)
potas	od 3 g/l
wapń	od 2,8 g/l $\text{CaCl}_2$
magnez	od 2,4 g/l $\text{MgCl}_2$
jon amonowy	2,7 – 10 g/l
amoniak	od 0,15 g/l
siarka	od 50 mg/l $\text{H}_2\text{S}$ , 100 mg/l $\text{S}^{2-}$ , 160 mg/l $\text{Na}_2\text{S}$ (w przystosowanych kulturach do 600 mg/l $\text{Na}_2\text{S}$ i 1000 mg/l $\text{H}_2\text{S}$ )
metale ciężkie	<i>jako wolne jony:</i> od 10mg/l Ni, od 40 mg/l Cu, od 130 mg/l Cr, od 340 mg/l Pb, od 400 mg/l Zn <i>w formie węglanowej:</i> od 160 mg/l Zn, od 170 mg/l Cu, od 180 mg/l Cd, od 530 mg/l $\text{Cr}^{3+}$ , od 1750 mg/l Fe <i>metale ciężkie mogą być wyłapywane i neutralizowane przez siarczki</i>
rozgałęzione kwasy tłuszczowe	kwasy izomasłowy: działa hamująco już od 50 mg/l

### 3. UZYSK METANU

Ilość biogazu, jaką możemy uzyskać w procesie fermentacji zależy od składu substratów. Do poszczególnych grup substancji możemy przyporządkować charakterystyczne uzyski gazu oraz zawartości metanu, wynikające z różnych względnych zawartości węgla.

Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta również szybkość procesów rozkładu. Jest to możliwe tylko w ograniczonej mierze, ponieważ po przekroczeniu maksymalnej temperatury bakterie ulegają degradacji. Zawartość substancji suchej w fermentatorze (zawartość s.m.) może wpływać na uzysk gazu ze względu na dwie rzeczy. Po pierwsze bakterie przy wysokich zawartościach s.m. mogą mieć problemy z dotarciem do części podłoża lub mogą powodować tylko częściowy rozkład. Przy bardzo wysokich zawartościach suchej masy wynoszącej od 40% i więcej, może nawet dojść do całkowitego przerwania procesu fermentacji z powodu braku wody potrzebnej do wzrostu komórek.

Tabela 8. Uzysk biogazu i zawartość metanu w zależności od fermentujących składników.

Table 8. Biogas yield and methane content depending on the fermenting ingredients

	<b>uzysk biogazu</b> [l/kg s.m.o.]	<b>zawartość metanu</b> [% obj.]
przyswajalne białko (RP)	600 – 700	70 – 75
przyswajalny tłuszcz (RL)	1.000 – 1.250	68 – 73
przyswajalne węglowodany (RF + NfE)	700 - 800	50 – 55

### WNIOSKI

Wykorzystanie odpadów oraz odnawialnych źródeł energii do produkcji biogazu jest korzystne z punktu widzenia gospodarki odpadami oraz pozwala na ograniczenie emisji gazów cieplarnianych, a w szczególności pozwala na:

- zmniejszenie zużycia kopalnych surowców energetycznych;

- zmniejszenie emisji związków powstających podczas spalania nieodnawialnych surowców energetycznych;
- poprawę warunków nawożenia pól uprawnych odpadami pochodzącymi z biogazowni w porównaniu z nie przefermentowaną gnojowicą;
- zniszczenie nasion chwastów, a co za tym idzie zmniejszenie ilości używanych środków ochrony roślin;
- eliminację patogenów dzięki procesowi higienizacji;
- redukcję odorów w pofermencie o ponad 80%;
- zmniejszenie zanieczyszczania wód gruntowych i powierzchniowych;
- redukcję emisji gazów cieplarnianych powstałych w wyniku niekontrolowanej fermentacji biomasy (podtlenku azotu oraz metanu).

Ostateczna ilość metanu dająca się uzyskać z poszczególnych substratów jest określona poprzez zawartość białek, tłuszczu i węglowodanów. O stabilnym przebiegu procesu decyduje stosunek zawartości węgla i azotu (C/N) w stosowanej mieszance fermentacyjnej. Jeśli ten stosunek jest za wysoki (dużo C i mało N), nie może dojść do całkowitej przemiany węgla, a tym samym nie można uzyskać optymalnej ilości metanu. W odwrotnym przypadku, przy nadmiarze azotu może dojść do powstania amoniaku ( $\text{NH}_3$ ), który już w niewielkich stężeniach hamuje wzrost bakterii i może doprowadzić nawet do zniszczenia całej populacji. Do prawidłowego przebiegu procesu stosunek C/N musi pozostawać w zakresie 10 – 30, aby bakterie otrzymywały dostateczną porcję substancji pokarmowych. Optymalny stosunek zawartości węgla, azotu, fosforu i siarki (C:N:P:S) powinien wynosić 600:15:5:1.

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] C. Bumharter, D. Bolonio, I. Amez, M.J. García Martínez, M.F. Ortega, New opportunities for the European Biogas industry: A review on current installation development, production potentials and yield improvements for manure and agricultural waste mixtures, *Journal of Cleaner Production*. 388 (2023) 135867. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.135867>.
- [2] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer, eds., *Energie aus Biomasse*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-85095-3>.

- 
- [3] S. Schattner, A. Gronauer, Methangärung verschiedener Substrate – Kenntnisstand und offene Fragen, in: *Energetische Nutzung von Biogas: Stand Der Technik Und Optimierungspotenzial*, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., Weimar, 2000: pp. 28–38. <https://mediathek.fnr.de/tagungsbeitraege/bioenergie/band-15-energetische-nutzung-von-biogas-stand-der-technik-und-optimierungspotenzial.html>.
- [4] E. Leca, B. Zennaro, J. Hamelin, H. Carrère, C. Sambusiti, Use of additives to improve collective biogas plant performances: A comprehensive review, *Biotechnology Advances*. 65 (2023) 108129. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2023.108129>.
- [5] DWA, Merkblatt DWA-M 363 Herkunft und Verwertung von Biogas, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall, 2022. <https://www.lehmanns.de/shop/naturwissenschaften/58762550-9783968621630-merkblatt-dwa-m-363-herkunft-und-verwertung-von-biogas> (accessed November 9, 2023).
- [6] R. Braun, *Biogas — Methangärung organischer Abfallstoffe*, Springer, Vienna, 1982. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-8675-6>.
- [7] A. Lehtomäki, S. Huttunen, T.M. Lehtinen, J.A. Rintala, Anaerobic digestion of grass silage in batch leach bed processes for methane production, *Bioresour Technol*. 99 (2008) 3267–3278. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.072>.
- [8] S. Mohana, B.K. Acharya, D. Madamwar, Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications, *Journal of Hazardous Materials*. 163 (2009) 12–25. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.079>.
- [9] R. Steffen, O. Szolar, R. Braun, Feedstocks for anaerobic digestion, Institute of Agrobiotechnology Tulin, University of Agricultural Sciences, Vienna. (1998). <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=bd8871a108e5c24a870c54317f9397e520d2c721> (accessed November 13, 2023).
- [10] M. Myint, N. Nirmalakhandan, R.E. Speece, Anaerobic fermentation of cattle manure: Modeling of hydrolysis and acidogenesis, *Water Research*. 41 (2007) 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.026>.
- [11] J.-J. Ko, Y. Shimizu, K. Ikeda, S.-K. Kim, C.-H. Park, S. Matsui, Biodegradation of high molecular weight lignin under sulfate reducing conditions: Lignin degradability and degradation by-products, *Bioresource Technology*. 100 (2009) 1622–1627. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.029>.
- [12] D. Deublein, A. Steinhauser, *Biogas from Waste and Renewable Resources*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.Kg, Weinheim, 2011. <https://doi.org/10.1002/9783527632794>.



- [13] Substraty do produkcji biogazu - odpady hodowlane (część 3/5), OZE Odnawialne Źródła Energii. (n.d.). <https://www.odnawialne-firmy.pl/wiadomosci/pokaz/111,substraty-do-produkcji-biogazu-odpady-hodowlane-czesc-35> (accessed November 3, 2023).
- [14] B. Eder, A. Krieg, Biogas-Praxis: Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit, Umwelt, Staufen bei Freiburg, 2012.
- [15] M. Tyszka, Poferment - nawóz czy odpad? - Nawożenie, [www.farmer.pl](http://www.farmer.pl). (2015). <https://www.farmer.pl/produkcja-roslinna/nawozy/poferment-nawoz-czy-odpad,57951.html> (accessed November 3, 2023).
- [16] P. Ochal, Poferment z biogazowni rolniczej jako nawóz, Nawozy.Eu. (n.d.). <https://nawozy.eu> (accessed November 3, 2023).
- [17] Substraty do produkcji biogazu - rośliny energetyczne (część 5/5), OZE Odnawialne Źródła Energii. (n.d.). <https://www.odnawialne-firmy.pl/wiadomosci/pokaz/120,substraty-do-produkcji-biogazu-rosliny-energetyczne-czesc-55> (accessed November 3, 2023).
- [18] Substraty do produkcji biogazu - odpady przemysłu spożywczego (część 1/5), OZE Odnawialne Źródła Energii. (n.d.). <https://www.odnawialne-firmy.pl/wiadomosci/pokaz/106,substraty-do-produkcji-biogazu-odpady-przemyslu-spozywczego-czesc-15> (accessed November 3, 2023).
- [19] Substraty do produkcji biogazu - osady ściekowe (część 2/5), OZE Odnawialne Źródła Energii. (n.d.). <https://www.odnawialne-firmy.pl/wiadomosci/pokaz/110,substraty-do-produkcji-biogazu-osady-sciekowe-czesc-25> (accessed November 3, 2023).
- [20] Substraty do produkcji biogazu - odpady komunalne (część 4/5), OZE Odnawialne Źródła Energii. (n.d.). <https://www.odnawialne-firmy.pl/wiadomosci/pokaz/117,substraty-do-produkcji-biogazu-odpady-komunalne-czesc-45> (accessed November 3, 2023).
- [21] A. Wellinger, U. Baserga, W. Edelmann, K. Egger, B. Seiler, Biogas-Handbuch. Grundlagen, Planung, Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen, Wirtz, Aarau, 1991.

---

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOMBROSKI

## ANALYSIS OF CURRENTLY USED FEEDSTOCKS IN BIOGAS ECONOMY

The increasing energy demands together with flue gas emissions resulting from conventional energy sources accelerates the research for renewable energy and technologies such as anaerobic digestion (AD) to limit the environmental damage [1].

Anaerobic digestion process depends on a four biological steps (hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis, and methanogenesis). involving different microbial species such as bacteria and archaea [4].

The stability of the AD process as well as the biogas yields depends on the characteristics of the available feedstocks, C/N ratio, biodegradability, nutrient content or buffering capacity. Generally this process depends on several relevant parameters: feedstock type and its composition, organic loading rate, fermentation temperature, pH, hydraulic retention time and carbon to nitrogen ratio. Methane yields and process stability can be impacted by different shortcomings such as low biodegradation, lag-phase, foam formation, over-acidification and high apparent viscosity or inhibitory elements. In this work the main feedstocks were compared and analyzed.

Traditionally agricultural and animal waste (manure, slurry) are used as the main type of feedstock. The mono-substrates or co-substrates may be used in biogas production. The co-substrates digestion is applied when two or more substrates are used depending on the local wastes, nutritional imbalance or other important parameters depending on the variability among feedstocks such as slaughter waste, blood waste, seafood by-products, mix of bio-waste, sewage, municipal wastes and industry wastes. The following tables (Table 2-6) summarize the main characteristics of different feedstocks used and their biogas yields. Because of the variability among feedstocks used, different troubleshooting may occur and need to be watched by the operators of biogas plants. These overall issues are summarized below in table.

The analysis shows that carbon-nitrogen ratio (C/N) is the most important factor to produce a biomethane. The (C/N) ratio is also important in the quantity of biogas production, even low deviations may cause pH changes to either volatile fatty acid

or dangerous ammonia accumulation. It was found that systems containing less than 50% manure show different pH correlations and reduced C/N ratio. Any changes in pH may cause inhibition in biogas production as microbial performance reduces. The low C/N ratio of 15–25 is vital for good performance, whilst especially manure-heavy digestions perform better under higher pH conditions.

The existing potential of converting waste streams into biogas production is not sufficiently exploited.

*Keywords:* biogas, biomethan, feedstock

*Received:* 21.11.2023

*Accepted:* 7.12.2023