

POROVNÁNÍ METOD PRO ODHAD PRODUKCE BIOPLYNU Z ROSTLINNÝCH SUBSTRÁTŮ

Jindřich Procházka, Michal Dohányos

VŠCHT Praha, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav technologie vody a prostředí; Technická 5, Praha 6, jindrich.prochazka@vscht.cz

Odhad potenciální výtěžnosti bioplynu na základě laboratorního experimentu je časově náročný. Tato práce porovnává několik nepřímých metod odhadu výtěžnosti bioplynu. Tyto metody jsou založeny na chemických analýzách. Použitím těchto metod se zkracuje doba stanovení z týdnů na hodiny.

Klíčová slova: bioplyn, rostlinné substráty, výtěžnost metanu

Došlo: 16. 2. 2011, přijato 11. 3. 2011

1. Úvod

Anaerobní fermentace je velice efektivním prostředkem zpracování odpadů, které jsou touto cestou přeměněny na energeticky hodnotný bioplyn. V současné době v České republice rychle narůstá počet bioplynových stanic, a to nejen těch, které zpracovávají odpady, ale i zemědělských bioplynových stanic, které dnes již co do počtu převládají [1]. Tato zařízení primárně využívají rostlinou hmotu cíleně pěstovanou za účelem produkce bioplynu. Pro provozovatele je velmi důležitá otázka potenciálu produkce bioplynu ze suroviny. Tato práce porovnává několik rostlinných substrátů a hledá dostupnou, přesnou a rychlou metodu pro odhad výtěžnosti bioplynu vhodnou právě pro rostlinné substráty.

2. Experimentální část

2.1. Biologická rozložitelnost a maximální výtěžnost metanu

V případě komplexních rostlinných substrátů nedokáží anaerobní bakterie využít veškerý jejich potenciál. Při bilanci je nutné vzít v potaz úroveň biologické rozložitelnosti. Fytomasa obsahuje několik základních komponent, jejichž biodegradabilita je různá. Hlavními složkami jsou především snadno rozložitelné polysacharidy, jako je např. škrob nebo hemicelulóza, dále jsou to obtížněji rozložitelné makromolekuly. Nejvýznamnějšími reprezentanty této skupiny je celulóza, anaerobně rozložitelná zhruba z více než 80 % [2] a lignin. Lignin je látka ve fermentorech prakticky nerozložitelná [3]. Obecně lze říci, že aromatické struktury jsou anaerobně velice obtížně degradovatelné [4]. Substrát je kromě produkce bioplynu dále využíván i na tvorbu nové biomasy. V případě anaerobních pochodů se obvykle jedná o 3 – 5 % z odstraněného substrátu [5]. Je tedy zřejmé, že nelze dosáhnout 100 % teoretické výtěžnosti metanu.

2.1.1 CHSK

Velmi vhodným a v anaerobních technologiích tradičně využívaným parametrem je chemická spotřeba kyslíku (CHSK). Největší výhodou tohoto parametru je

jeho snadná přepočitatelost na množství metanu. Při bilanci anaerobního rozkladu pomocí CHSK vycházíme ze vztahu 1. $CHSK_{odstraněná}$ vyjadřuje úbytek CHSK během fermentace. Protože oxid uhličitý není možné dále oxidovat, je veškerá odstraněná CHSK obsažená v bioplynu - v metanu a v nově syntetizované biomase. Vzhledem k tomu, že při metanogenezi je spotřeba CHSK na růst biomasy nízká, můžeme v určitém přiblížení pro bilanci použít vztah 2.

Vztah 1:

$$CHSK_{odstraněná} = CHSK_{bioplynu} + nové\ biomasy$$

Vztah 2:

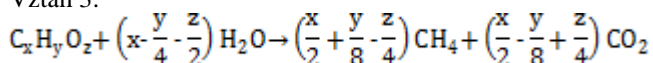
$$CHSK_{odstraněného\ substrátu} = CHSK_{metanu}$$

Rozložitelnost jednoduchých substrátů je podstatně vyšší než u komplikovaných struktur, proto odhad produkce metanu z CHSK je podstatně přesnější právě pro jednoduché materiály. U komplexních substrátů se potýkáme i s dalšími problémy. V první řadě je to nehomogenita, kdy například jednotlivé části rostlin mají různou CHSK a různou rozložitelnost. Dalším významným problémem je obtížnost stanovení hodnoty CHSK z komplikovaných a nehomogenních vzorků [6]. I přes uvedené limity stanovení je dnes metoda CHSK velmi rozšířená a zejména v oblasti čištění odpadních vod má prozatím nezastupitelnou úlohu [5].

2.2. Hmotově energetické bilance

Již ve třicátých letech minulého století byl Buswellem navržen výpočet teoretické produkce metanu z hmotově energetické bilance [7]. Pro tento výpočet je nutné znát prvkové složení substrátu. Výpočet vychází z množství vyměňovaných elektronů během anaerobních pochodů při procesu tvorby bioplynu [8]. S minimální chybou je možné výpočet zjednodušit na bilanci kyslíku, vodíku a uhlíku, viz rovnice 3; nebo TSK (teoretická spotřeba kyslíku – množství kyslíku nutné k úplné oxidaci substrátu), viz vztah 4.

Vztah 3:



Vztah 4:

$$CH_4 [Nm^3] = 350 \cdot TSK$$

Výpočet výtěžnosti metanu pomocí Buswellova vztahu je tedy podmíněn, buď znalostí elementárního složení v molárních procentech – tedy sumárního vzorce zkoumané biomasy, nebo znalostí hodnoty TSK (teoretické spotřeby kyslíku). Výpočet nezohledňuje biologickou rozložitelnost, která u různých substrátů může být velmi rozdílná a podobně jako výpočet z CHSK nezahrnuje ani spotřebu substrátu na růst nové biomasy.

2.3. Krmivářské analýzy

Tento Amonem navržený postup [9] odhadu výtěžnosti metanu má velkou výhodu ve snadné dostupnosti vstupních parametrů – především u zemědělských substrátů. Další výhodou je poměrně jednoduchý výpočet (rovnice 5). Rovnice má čtyři členy, které vyjadřují zisk bioplynu z různých součástí materiálu. První je obsah vlákniny – ten vyjadřuje zisk metanu z celulózy (F), následují tuky (L), bílkoviny (P) a bezdusíkaté látky (N). Každý člen, zjištěný příslušným stanovením, je násoben koeficientem. Tyto empirické koeficienty ($X_1 - X_4$) byly odvozeny experimentálně na základě poměrně velkého množství dat a zahrnují v sobě výtěžnost bioplynu korigovanou anaerobní rozložitelností. Pro každou skupinu substrátů (například kukuřičnou, nebo travní siláž) je nutné použít jiný koeficient. Vztah poskytuje přímo objem metanu přepočtený na normální podmínky (0 °C, 101,3 kPa, suchý plyn) a kg sušiny.

Vztah 5:

$$CH_4 = (X_1 \cdot P + X_2 \cdot L + X_3 \cdot F + X_4 \cdot N)$$

Zatím jsou k dispozici koeficienty pouze pro omezený okruh substrátů. Další nevýhodou je, jak připouští sám autor této metody, že přesnost výpočtu závisí i na historii porovnávaného materiálu. Jedná se tedy spíše o kvalifikovaný odhad než o výpočet založený na znalostech biochemických pochodů při anaerobní fermentaci.

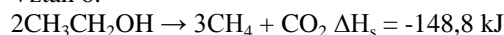
2.4. Spalná tepla

Další metodou, kterou je možné opět označit pouze za kvalifikovaný odhad, je výpočet ze spalného tepla. Spalné teplo je úměrné množství látek oxidovatelných kyslíkem a energetickému výtěžku této reakce. Teoreticky by mělo být úměrné teplu získanému spálením vzniklého metanu (to ale neznamená, že bude stejné). Zde se nabízí porovnání efektivity tvorby metanu s přímým spalováním biomasy. Ovšem při spalování biomasy je nutné odečíst teplo potřebné pro odpaření v substrátu obsažené vody – hovoříme pak o výhřevnosti.

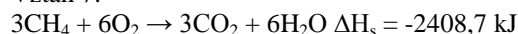
Bohužel 100% transformací substrátu na bioplyn a následným spálením bioplynu nedostaneme stejné

množství energie, jako přímým spálením původního substrátu. Mechanismus obou pochodů je mírně odlišný. Při tvorbě bioplynu bakterie spotřebují část energie pro svoje životní funkce [10], viz rovnice 6 – 8 (vycházejí ze standartních slučovacíh entalpií pro ideální plyn a teplotu 25 °C a vyjadřují energetické výtěžky reakcí vztažené na 2 moly etanolu) [11]. Při spálení vzniklého metanu je energetický výtěžek nižší právě o spotřebu bakterií.

Vztah 6:



Vztah 7:



Vztah 8:



Energetická ztráta anaerobní fermentací je závislá na druhu substrátu a mechanismu jakým jej bakterie metabolizují. Např. u etanolu činí ztráta 6 %, u glukózy dokonce 11 %.

Proto nelze předpokládat, že by hodnota spalného tepla substrátu přímo poskytovala údaje o produkci metanu. Ovšem u chemicky podobných substrátů je teoreticky možné předpokládat korelaci mezi spalným teplem a produkcí bioplynu.

Výhodou stanovení spalného tepla je jeho jednoduhost a relativní dostupnost.

3. Metodika

3.1. Stanovení CHSK

Stanovení CHSK je založeno na oxidaci vzorku pomocí dichromanu v kyselém prostředí a s přítomností katalyzátoru [12].

3.2. Elementární analýza

Pro kompletní prvkové složení byla provedena dvě stanovení: rentgenová difrakční analýza a organická elementární analýza. Zatímco rentgenová fluorescenční analýza poskytuje především informace o mikroelementech, druhým stanovením je určeno množství dusíku, vodíku, uhlíku a síry. Obě metody jsou plně instrumentální a byly provedeny centrální laboratoří VŠCHT. Protože ani jedna použitá metoda neposkytuje přímou informaci o obsahu kyslíku, byl podíl tohoto prvku určen jako zbytek do sta procent.

3.3. Spalná tepla

Hodnoty spalných tepel byly získány pomocí kalorimetru IKA C2000 se samostatným chladičem vody KV500. Jedná se opět o plně instrumentální metodu.

3.4. Stanovení sušiny

Sušina a organická sušina byla stanovena podle metodiky Horákové [12] jako specifický podíl zbytku

vzorku po sušení při 105 °C do konstantní hmotnosti a jako ztráta žiháním při 550 °C.

3.5. Krmivářské analýzy

Obsah vlákniny, tuků, bílkovin a bezdusíkatých látek byl stanoven v komerční laboratoři [13].

3.6. Stanovení výtěžnosti bioplynu

Výtěžnost bioplynu, respektive metanu, byla stanovena při 35 °C a jako inokulum posloužila anaerobní biomasa z bioplynové stanice v Třeboni, jejíž parametry jsou uvedeny v tabulce č. 1. Testy byly nasazeny se zatížením biomasy 0,3 g/g (CHSK substrátu/ organická sušina inokula). Endogenní produkce anaerobních bakterií byla odečtena [14].

Tabulka 1 Parametry inokula (H – homogenizovaný vzorek, F – fugát vzorku)

sušič- na	organická sušina	amoniakální dusík	CHSK H	CHS K F	pH
g/l	% sušiny	g/l	g/l	g/l	
15,8	57,2	1,9	19,9	1,66	7,9

3.7. Výsledky a diskuze

V práci byly porovnávány sacharidické substráty – 3 druhy kukuřičné siláže, travní siláž, ječný šrot a glukóza. Kukuřičná siláž A pocházela ze zásob bioplynové

stanice Třeboň a byla vyrobena z hybridu Atletico. Siláže B a C byly připraveny na Jihočeské univerzitě, siláž B byla vyrobena z hybridu Atletico, siláž C pak z LG 2280. Byly provedeny analýzy CHSK, elementární analýza, stanovení spalného tepla, sušin a laboratorní test výtěžnosti metanu.

3.8. CHSK

Pro jednoduché substráty, jako je například glukóza, poskytuje CHSK velmi přesný odhad produkce bioplynu (tabulka 2, obrázek 1). S rostoucí komplexností substrátu a zřejmě i podílem ligninu klesá biologická rozložitelnost a zvyšuje se chyba výpočtu z CHSK. V případě ječného šrotu byla chyba metody 9 %, u kukuřice se pohybovala mezi 11 a 19 %. Ovšem pro travní siláž byly zjištěny hodnoty až 55 %. Data získaná výpočtem z CHSK byla vždy vyšší než hodnoty stanovené pomocí testu výtěžnosti metanu. To je způsobeno poměrně velkou citlivostí stanovení CHSK s dichromanem, který za podmínek metody oxiduje i látky biologicky nerozložitelné. Například lignin má nenulovou hodnotu CHSK [15], ale protože není v anaerobním prostředí biologicky rozložitelný, je jeho příspěvek k množství vzniklého metanu nulový a vzniká tak disproporce mezi vypočteným a reálně získaným množstvím metanu.

Tabulka 2 Výsledky vybraných analýz zkoumaných substrátů

	sušiny		CHSK	spalná tepla	výtěžnost metanu	TSK (g/g)
vzorek	sušina g/g	org. sušina % sušiny	g CHSK/g čerstvé hmoty	kJ/g sušiny	ml/g (CH ₄ /sušina)	TSK/sušina
kukuřičná siláž A	32	96	0,44	18,5	400	1,25
travní siláž	36	90	0,61	19,6	390	1,48
ječný šrot	89	85	1,05	18,6	380	1,31
kukuřičná siláž B	28	90	0,39	16,4	434	1,34
kukuřičná siláž C	29	90	0,38	16,2	400	1,33
glukóza	91	100	0,93	15,5	355	0,97

3.9. Hmotově energetické bilance

Protože hmotově energetické bilance elementárního složení substrátu jsou velmi blízké stanovení CHSK, jsou i vypočtená data podobná těm z předchozí metody. Podstatný rozdíl je v analyzovaném vzorku – při CHSK bylo použito čerstvých substrátů, ale elementární složení bylo stanoveno ze sušiny. Dalším rozdílem je, že při oxidaci dichromanem jsou oxidovány i elementy, které nepřispívají k produkci bioplynu, typicky síra. Při výpočtu z Buswellova vztahu byla použita pouze bilance kyslíku, vodíku a uhlíku.

Výsledky hmotově energetických bilancí poskytují opět nadhodnocené výsledky. Maximální odchylka od experimentálních hodnot byla zjištěna v případě travní siláže. Oproti 55 % z výpočtu z CHSK byla odchylka nižší, ale zjištěná hodnota byla stále o 32 % vyšší než údaj zjištěný experimentálně. Pro kukuřičné siláže se chyba stanovení pohybovala mezi 9 až 16 %, což je srovnatelné s chybou metody pomocí CHSK. V případě kukuřičného šrotu byla chyba stanovení 21 % a u glukózy jako jediného substrátu poskytla metoda podhodnocené výsledky.

Tabulka 4 Porovnání stanovení výtěžnosti metanu (Nml – objem v ml suchého plynu při 0 °C a 101,325 kPa)

vzorek	výtěžnost CH ₄ dle použité metody (Nml)				
	Experiment	CHSK	Buswell	Spalná tepla	Amon
kukuřičná siláž A	400	475	437	516	351
travní siláž	390	590	517	547	234
ječný šrot	380	413	460	520	162
kukuřičná siláž B	434	481	469	458	
kukuřičná siláž C	400	457	467	452	
glukóza	355	358	340	434	

3.10. Krmivářské analýzy

V tabulce 4 jsou uvedené výsledky analýz a příslušné koeficienty pro porovnávané substráty. Dosazením dat z tabulky 4 do rovnice 5 získáme teoretickou hodnotu produkce metanu.

Tabulka 4 Vstupní hodnoty a koeficienty pro výpočet podle Amona

vzorek	% v sušině				koeficienty			
	XF	XP	XL	XX	XF	XP	XL	XX
kukuřičná siláž A	15,9	9,8	2,4	67,8	4,5	15,3	28,4	1,1
travní siláž	33,0	10,5	3,3	46,0	1,5	2,2	31,4	1,9
ječný šrot	15,6	9,9	1,2	53,3	3,8	5,9	0,0	1,4

Vypočtené hodnoty jsou uvedené v tabulce 3 a na obrázku 1. Výtěžnosti metanu určené na základě Amónova postupu jsou značně podhodnocené. Důvodem může být skutečnost, že použité koeficienty byly odvozeny na základě provozních zkušeností na bioplynových stanicích v Rakousku. Jedním z faktorů tedy může být rozdílnost podmínek, za kterých byla metoda vypracována – tedy kontinuální provoz - a batch experimentu, se kterým jsou v této práci data porovnávána. Jak sám autor postupu připouští, je metoda závislá i na podmínkách skladování a lokalitě, kde byl substrát vypěstován.

Tuto metodu lze s relativně malou chybou, 13 %, použít pro kukuřičnou siláž. Výsledky podhodnocené o 40 % v případě travní siláže, respektive 58 % pro ječný šrot, činí tuto metodu v podmínkách testu nepoužitelnou. Nicméně princip metody se zdá být správný a v případě substrátů, pro které byly výpočtové koeficienty odvozeny na základě velkého množství dat, např.:

Vztah 9:

$$\text{výtěžek metanu ze substrátu} = \frac{\text{výtěžnost bioplynu z glukózy}}{\text{spalné teplo glukózy}} \cdot \text{spalné teplo substrátu}$$

kukuřičné siláže, tomu nasvědčují i zjištěné hodnoty. Ale v případě méně frekventovaných a tedy i méně zkoumaných substrátů je metoda značně nepřesná. Pro správnější výsledky výpočtu pro další materiály je nutné provést dostatečné množství experimentů a na jejich základě navrhnout lepší koeficienty.

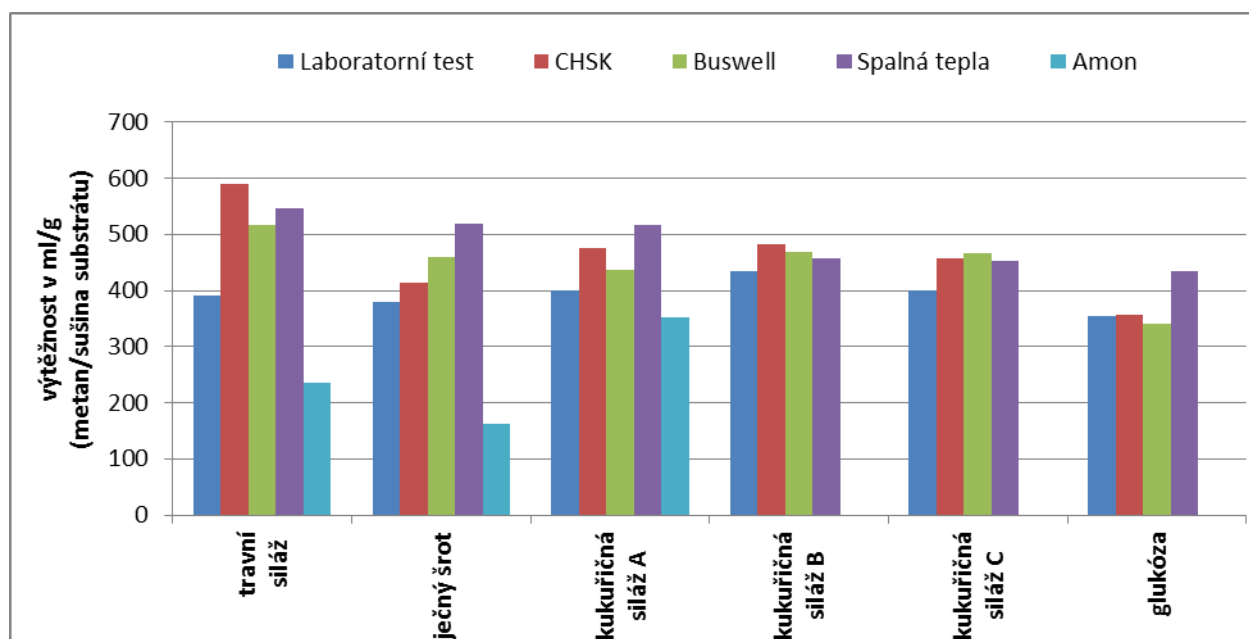
3.11. Spalná tepla

Protože v experimentu byly použity pouze rostlinné, tedy sacharidické, substráty, použili jsme určité zjednodušení výpočtu, které je vyjádřeno vztahem 9. Prakticky to znamená, že spalná tepla byla vztažena ke glukóze jako standardu. Takto vypočtené hodnoty produkce metanu byly až o 40 %, v průměru pak o 25 % vyšší, než hodnoty zjištěné laboratorním testem. Metoda tedy není vhodná pro odhad potenciální produkce bioplynu. Zjištěná nadhodnocená data však neznamenají, že spalování těchto substrátů je nutně vždy efektivnější než anaerobní fermentace. Při výpočtu výhřevnosti materiálu je totiž potřeba odečíst ztrátu tepla na odpaření vody a reálná výhřevnost je potom podstatně nižší.

Pro lepší ilustraci výhodnosti anaerobního procesu oproti prostému spalování biomasy jsou v tabulce 5 uvedeny hodnoty výhřevnosti – tedy energetického zisku ze spálení substrátu (výhřevnost na rozdíl od spalného tepla zahrnuje i energii potřebnou na odpaření vody) a výhřevnost vzniklého bioplynu. Výhřevnost bioplynu byla určena na základě laboratorního testu výtěžnosti bioplynu. Podle očekávání bylo zjištěno, že anaerobní fermentace je výhodnější pro materiály s nízkým podílem sušiny, jako jsou např. kukuřičné siláže. Naproti tomu ječný šrot, jenž obsahoval pouze 11 % vody, je možné energeticky lépe zhodnotit přímým spalováním, než metanizací

Tabulka 5 Zisk energie spálením čerstvého substrátu a zisk energie spálením vzniklého bioplynu

	spalná tepla	sušina	spalné teplo	výhřevnost	výhřevnost bioplynu
	kJ/g sušiny	%	kJ/kg substrátu	MJ/kg substrátu	MJ/kg substrátu
kukuřičná siláž A	18,5	32,0	5,9	3,7	4,6
travní siláž	19,6	36,4	7,1	5,0	5,1
ječný šrot	18,6	88,9	16,6	16,2	12,1
kukuřičná siláž B	16,4	28,0	4,6	2,2	4,4
kukuřičná siláž C	16,2	29,0	4,7	2,4	4,2
glukoza	15,5	91,0	14,1	13,8	11,6

**Obr. 1** Porovnání metod odhadu výtěžnosti metanu

4. Závěr

Metoda výpočtu podle Amona není zatím natolik propracovaná, aby poskytovala relevantní výsledky. Odhad výtěžnosti pomocí spalných tepel je velmi nepřesný. Výpočty z CHSK a z Buswellova vztahu jsou si principiálně blízké a tomu odpovídají i výsledky, které tyto metody generují. Laboratorní test výtěžnosti metanu v sobě zahrnuje aspekty stejných biochemických procesů, jaké probíhají i v bioplynových stanicích, proto lze předpokládat, že data získaná tímto testem nejvíce odpovídají realitě. Nevýhodou těchto testů je velká časová náročnost. Pokud je potřeba získat rámcovou představu o potenciálu výtěžnosti metanu ze substrátu v kratším časovém horizontu, lze na základě provedených experimentů doporučit metodu CHSK, která poskytuje nejsprávnější data při nízké náročnosti provedení.

Použitá literatura

1. CzBA. [cited 2011 14.2.2011]; Available from: <http://www.czba.cz/>.
2. Ress, B., et al., *Testing Anaerobic Biodegradability of Polymers in a Laboratory-Scale Simulated Landfill*. Environmental Science & Technology, 1998. **32**(6): p. 821-827.
3. Odier, E. and B. Monties, *Absence of microbial mineralization of lignin in anaerobic enrichment cultures*. Applied and Environmental Microbiology, 1983. **46**(3): p. 661-665.
4. Straka, F., et al., *Bioplyn*. 2006, Praha: GAS s.r.o.
5. Dohányos, M., et al., *Anaerobní čistírenské technologie*. 2000, Brno: NOEL.
6. Raposo, F., et al., *Quality improvement in determination of chemical oxygen demand in samples considered difficult to analyze, through participation in proficiency-testing schemes*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2010. **29**(9): p. 1082-1091.

7. Buswell, A.M., *Anaerobic fermentation*. Div. State Water Survey, 1936. **32**.
8. Klimiuk, E., et al., *Theoretical and observed biogas production from plant biomass of different fibre contents*. Bioresource Technology, 2010. **101**(24): p. 9527-9535.
9. Amon, T., et al., *Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations*. Bioresource Technology, 2007. **98**: p. 3204-3212.
10. Hill, D.T., *A COMPREHENSIVE DYNAMIC-MODEL FOR ANIMAL WASTE METHANOGENESIS*. Transactions of the Asae, 1982. **25**(5): p. 1374-1380.
11. Jahoda, M., O. Holeček, and L. Schreiberová. *E-tabulky*. 2010 7. 3. 2010; Available from: http://www.vscht.cz/uchi/e_tabulky/index.html.
12. Horáková, M., *Analytika vody*. 2003, Praha: VŠCHT.
13. Naumann, K. and R. Bassler, *Methodenbuch. Band III. Die chemische Untersuchung von Futtermitteln, fifth ed.* VDLUFA-Verlag. 2004, Darmstadt, Germany.
14. Koubová, J. and P. Jeníček, *Aktivita anaerobní biomasy jako nástroj pro hodnocení BPS*, in *Výstavba a provoz bioplynových stanic*. 2009, ČOV s.r.o.: Třeboň. p. 89-96.
15. Nada, A.A.M.A., H. Abou-Youssef, and S.E.M. El-Gohary, *Phenol formaldehyde resin*

modification with lignin. Polymer - Plastics Technology and Engineering, 2003. **42**(4): p. 689-699.

Poděkování

Příspěvek byl vypracován za podpory MZe QI92A286/2008 "Zvýšení produkce bioplynu z rostlinné biomasy použitím anaerobních hub" a Výzkumného záměru MŠMT 6046137308: Studium chemických a biologických procesů pro ochranu životního prostředí.

Comparison of methods for estimation of biogas production from phytomass

Jindřich Procházka, Michal Dohányos (Department of Water Technology and Environmental Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague)

Estimated potential yield of biogas at a laboratory experiments is time-consuming. This paper compares several indirect methods for estimating the yield of biogas. These methods are based on chemical analysis. By using these methods shortens the duration of assay from weeks to hours. COD was chosen as the most appropriate method for screening evaluation of biogas yield from plants substrates.