

PRODUCTION OF BIOGAS FROM TREATED AND UNTREATED CRUDE GLYCEROL IN A STIRRED ANAEROBIC REACTOR

Produkcia bioplynu z upraveného a neupraveného surového glycerínu v miešanom anaeróbnom reaktore

Miroslav Hutňan, Nina Kolesárová, Igor Bodík

*Oddelenie chemického a environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Radlinského 9,812
37 Bratislava, miroslav.hutnan@stuba.sk*

Received October 11, 2012, Accepted December 15 2012

Abstract

The contribution summarizes the results of anaerobic treatment of crude glycerol from biodiesel production in laboratory mixed reactors. Stable operation with high specific biogas production was achieved during the processing of both acidulated and non-acidulated crude glycerol in laboratory mixed reactors inoculated with suspended biomass at organic loading rates up to 4 kg/m³.d. It was demonstrated that the long-term anaerobic treatment of crude glycerol as a single substrate is feasible. Except for nitrogen, and in some cases phosphorus, it is not necessary to supply any other nutrients. Co-fermentation of crude glycerol with washing water from biodiesel production was also tested in laboratory reactor. However, washing water was shown to be a problematic substrate and it is not suitable for anaerobic processing without pre-treatment.

Key words: anaerobic degradation; biogas; g-phase; by-product.

Abstrakt

Príspevok prezentuje výsledky anaeróbného spracovania surového glycerínu, vedľajšieho produktu výroby bionafty, v laboratórnych miešaných reaktoroch. Pri spracovaní acidulovaného a neacidulovaného glycerínu v miešaných reaktoroch inokulovaných suspendovaným kalom bola dosiahnutá stabilná prevádzka s vysokými špecifickými produkciami bioplynu pri objemovom zaťažení do 4 kg/m³.d. Bolo preukázané, že dlhodobé anaeróbné spracovanie surového glycerínu ako jediného substrátu je možné, pričom okrem dusíka, a prípadne fosforu, nie je nutné pridávať žiadne ďalšie nutrienty. V laboratórnom miešanom reaktore bola testovaná aj kofermentácia g-fázy s pracou vodou. Pracia voda sa však prejavila ako problematický substrát a pre svoje inhibičné vplyvy zjavne nie je vhodná pre anaeróbné spracovanie bez predúpravy.

KLúčové slová: anaeróbná degradácia; bioplyn; g-fáza; vedľajší produkt.

1. Úvod

Keďže zásoby ropy sú limitované a nerovnomerne rozložené, bude v blízkej budúcnosti nutné riešiť vhodné alternatívy jej nahradenia. Vývoj náhrady nafty je v európskom kontexte obzvlášť dôležitý, ak prihliadneme na skutočnosť, že EÚ je v súčasnosti čistým dovozcom nafty, zatiaľ čo benzín vyváža. EÚ podporuje využívanie biopalív s cieľom zredukovať emisie skleníkových plynov, urýchliť dekarbonizáciu palív v doprave, zväčšiť rôznorodosť a rozmanitosť zdrojov zásobovania palivami, poskytnúť nové možnosti príjmov vo vidieckych oblastiach a vyvinúť dlhodobé náhrady za fosílnu ropu.

Popredným kandidátom ako alternatíva naftového paliva je bionafta. Bionafta je ekologické alternatívne palivo pre dieselové motory na báze metylesterov nenasýtených mastných kyselín rastlinného pôvodu (tzv. MERO). Vyrába sa transesterifikáciou olejov a tukov. Najčastejšie sa jedná o rastlinné oleje, esterifikované pomocou metanolu s použitím zásaditého katalyzátora.

Ako vedľajší produkt výroby bionafty vzniká surový glycerín, ktorého vrstva sa po esterifikácii oddelí od vrstvy bionafty. Oddelená fáza sa nazýva aj g-fáza. Zloženie g-fázy nie je konštantné a závisí od použitých surovín a podmienok transesterifikácie. Surový glycerín, ktorý vznikne po transesterifikácii gravitačným oddelením od metylesterov, obsahuje asi 55 až 60 % glycerínu, 14 až 16 % alkálií najmä vo forme alkalických mydiel a hydroxidov,

18 až 20 % metylesterov, 10 až 12 % metanolu, 2 až 3 % vody a ďalšie zložky [1,2]. Podiel g-fázy predstavuje asi 16 až 18 % hm. z hmotnosti vstupného oleja. Táto surovina môže byť ďalej upravovaná a dočisťovaná. Purifikačný proces sa obvykle začína neutralizáciou minerálnymi kyselinami (najčastejšie kyselinou fosforečnou alebo chlorovodíkovou), pri ktorej sa oddelia vyššie mastné kyseliny (tzv. acidulácia). Následne sa odstráni voda a metanol a vznikne surový glycerín s obsahom glycerínu približne 80-88 %. Sofistikovanejšími procesmi sa môže surový glycerín ďalej destilovať a purifikovať na čistotu vyše 99 % a využívať v kozmetickom a farmaceutickom priemysle [3,4]. Zvyšujúca sa produkcia a spotreba bionafty znamená aj zvýšenú produkciu g-fázy. Pre nadbytok surového glycerínu na trhu a v snahe zvýšiť konkurencie schopnosť bionafty sa hľadajú rôzne alternatívy na zhodnotenie tohto vedľajšieho produktu. Skúmajú sa možnosti ako spaľovanie, kompostovanie, výroba krmiva pre zvieratá, termo-chemická premena a biologická konverzia [5-8].

Vzhľadom na vysoký obsah organických látok a vysoký energetický obsah je jednou z možností využitia g-fázy jej anaeróbny rozklad a produkcia metánu. Okrem výroby bioplynu patrí medzi výhody napríklad nízka potreba živín, úspora energie, jednoduchá obsluha, malá produkcia kalu, veľmi dobrá stabilizácia odpadu. Surový glycerín je pomerne ľahko rozložiteľný, môže byť bez problémov dlhodobo skladovaný a má vysoký obsah organických látok a vysoký energetický obsah, čo z neho robí vhodný substrát na anaeróbnú degradáciu.

V posledných rokoch sa viacero výskumných kolektívov zameralo na možnosť anaeróbného spracovania g-fázy s cieľom produkcie bioplynu [9-12]. Surový glycerín bol výnimočne použitý aj ako samostatný substrát, ale v prevažnej miere ako ko-substrát pri spracovaní rôznych druhov odpadov, kalov a energetických plodín. Z našich skúseností vyplýva, že tam, kde sa g-fáza produkuje, nie je často k dispozícii iný vhodný ko-substrát. Preto bolo ťažisko výskumu zamerané na anaeróbné spracovanie g-fázy ako jediného substrátu.

Doterajšie skúsenosti s anaeróbnym spracovaním surového glycerínu naznačili určité špecifické požiadavky a inhibičné vplyvy, ktoré je nutné zohľadniť. Problémy spôsobuje vysoká koncentrácia anorganických solí v g-fáze, ktoré pochádzajú z katalyzátora z výroby bionafty. Tieto soli sa môžu akumulovať v reaktore a negatívne vplyvať na aktivitu metanogénnych mikroorganizmov. Inhibičný vplyv solí sa vzhľadom na nízku koncentráciu nemusí prejaviť pri jednorazových vsádzkových experimentoch [13-15]. Zabrániť inhibícii je možné nariadením solí v g-fáze pomocou väčšieho množstva vody [16,17] alebo vďaka kofermentácii malého podielu surového glycerínu s inými substrátmi [11,18,19]. V niektorých prípadoch boli soli pred anaeróbnym spracovaním g-fázy odstránené pomocou predúpravy [20]. Keďže akumulácia solí z g-fázy v reaktore je postupná a závisí od zloženia surového glycerínu aj od zaťaženia reaktora, nemusí sa prejaviť inhibičný vplyv ani po niekoľkých mesiacoch prevádzky [10]. Pri postupnej aklimatizácii mikroorganizmov môže biomasa tolerovať aj relatívne vysoké koncentrácie.

Špecifickou požiadavkou je v prípade spracovania g-fázy nutnosť pridávania nutrientov (najmä amoniakálneho dusíka), pretože ich koncentrácia v substráte nie je dostačujúca. Pri všetkých spomínaných štúdiách, zameraných na samostatné spracovanie g-fázy, boli nutrienty (dusík, fosfor, v niektorých prípadoch aj mikronutrienty) pridávané. V prípade kofermentácie boli nutrienty dodávané vďaka ko-substrátom [9,19,21].

Ďalší potenciálny vedľajší produkt z výroby bionafty predstavuje odpadová voda, ktorá je produkovaná pri prepieraní surovej bionafty. Pri bežnom spôsobe výroby (alkalicky katalyzovaná transesterifikácia) vzniká na 100 litrov bionafty okolo 20 litrov praciej vody (prípadne viac, pokiaľ je použitá predúprava kyselinou). Pracná voda je olejnatá, mydlovitá kvapalina. Obsahuje najmä nezanedbateľné množstvá metanolu, glycerínu a mydiel. Nachádzajú sa v nej tiež metylestery naviazané na mydlá, hydroxid sodný alebo draselný z katalyzátora, sodné alebo draselné soli a stopové množstvá mono-, di- a triglyceridov naviazaných na mydlá. V prípade kyslo-zásaditého procesu môže obsahovať aj sodné alebo draselné sulfáty.

2. Použité materiály a metódy

Dlhodobé anaeróbné spracovanie surového glycerínu bolo sledované v laboratórnych miešaných reaktoroch s celkovým objemom 5 L a pracovným objemom 4 L, ktoré pracovali so suspendovanou biomasou. Reaktory boli inokulované pomocou 2 L anaeróbné stabilizovaného kalu z komunálnej čistiarne odpadových vôd (ČOV) a prevádzkované pri mezofilných podmienkach (37°C). Koncentrácia kalu bola 20,6 g/L, so SŽ 49,6 %. Vzhľadom na to, že reaktory boli na pracovný objem 4 L doplnené vodovodnou vodou, koncentrácia kalu pri nábehu bola 10,3 g/L.

Pri experimentoch anaeróbnej degradácie surového glycerínu v miešaných reaktoroch boli použité dve rôzne g-fázy, ktorých vybrané charakteristiky sú uvedené v tab. 1. Prvá g-fáza bola gravitačne oddelená od surovej bionafty bez ďalšej úpravy a obsah glycerínu v nej dosahoval približne 55 %. G-fáza 2 bola vo výrobnom procese upravená pomocou acidulácie a obsah glycerínu v nej bol okolo 80 %.

Tab. 1 Vybrané charakteristiky dvoch druhov surového glycerínu, ktoré boli použité ako substrát v miešaných reaktoroch

Parameter	CHSK (g/L)	N _{celk} (mg/L)	P _{celk} (mg/L)	pH	Hustota (kg/m ³)	RAS (g/L)
G-fáza 1	1 600	2 060	720	10,4	1 052	21,3
Pracia voda	1 200	1 413	2 920	2,95	1 180	19,9

Pri dlhodobom spracovaní g-fázy 2 bola ako ko-substrát použitá pracia voda z výroby bionafty. Základné parametre tohto materiálu sú uvedené v tab. 2.

Tab. 2 Vybrané charakteristiky pracej vody, ktoré bola použitá ako ko-substrát v miešanom reaktore

Parameter	CHSK (g/L)	N _{celk} (mg/L)	P _{celk} (mg/L)	pH	RAS (g/L)
G-fáza 1	114	544	2 994	1,8	16,5

Počas prevádzky laboratórnych modelov boli sledované parametre ako rozpustená CHSK (chemická spotreba kyslíka), koncentrácia NMK (nižších mastných kyselín), RAS (rozpustených anorganických solí), N-NH₄, P-PO₄, pH a množstvo a zloženie vyprodukovaného bioplynu. Analytické stanovenia boli vykonávané vo filtrovanej vzorke kalovej vody podľa štandardných metód [22]. Pri stanovení obsahu celkových NMK sme využili trojbodovú titráciu podľa Kappa [23]. Koncentrácia nižších mastných kyselín je vyjadrená ako ekvivalent kyseliny octovej. Zloženie bioplynu bolo stanovované pomocou analyzátoru GA 2000 Plus (Geotechnical Instruments, UK).

3. Anaeróbne spracovanie surového glycerínu

Na predbežné posúdenie ich anaeróbnej rozložiteľnosti boli uskutočnené kinetické testy metanogénnej aktivity. Pri kinetickom teste bol použitý anaeróbne stabilizovaný kal z komunálnej ČOV, do ktorého bol pridaný surový glycerín. V prípade použitia g-fázy 1 bola čistá produkcia metánu (po odpočítaní endogénnej produkcie kalu zo slepého pokusu) 490 mL na 1 mL g-fázy, čo je 77,2 % z vypočítanej teoretickej produkcie. Nameraná maximálna špecifická metanogénna aktivita bola 343,5 mg CHSK CH₄ / g SŽ .d. Pri acidulovanej g-fáze 2 bola produkcia metánu počas testu 425 mL na 1 mL g-fázy. Rozložilo sa viac ako 90 % organických látok a maximálna špecifická metanogénna aktivita bola 120,5 mg CHSK CH₄ / g SŽ .d. Napriek tomu, že pri testoch anaeróbnej rozložiteľnosti bol použitý neadaptovaný anaeróbny kal, boli pri oboch druhoch surového glycerínu dosiahnuté vysoké hodnoty stupňa anaeróbnej rozložiteľnosti a maximálnej špecifickej metanogénnej aktivity. Na základe týchto výsledkov môžeme konštatovať, že g-fáza je anaeróbne veľmi dobre rozložiteľná.

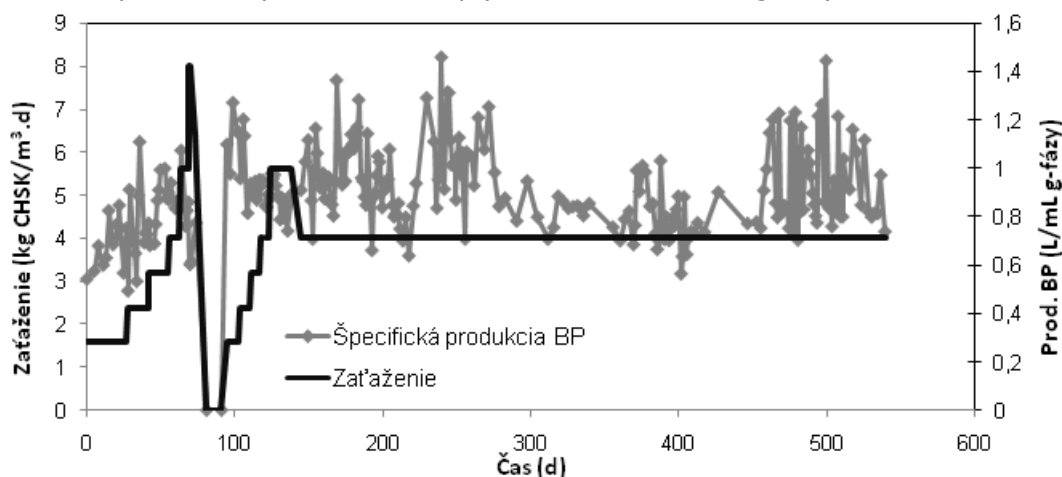
Doterajšie skúsenosti s anaeróbnym spracovaním surového glycerínu naznačili určité špecifické požiadavky a inhibičné vplyvy, ktoré je nutné zohľadniť. Problémy spôsobuje vysoká koncentrácia rozpustených anorganických solí (RAS) v g-fáze, ktoré pochádzajú z katalyzátora z výroby bionafty. Tieto soli sa môžu akumulovať v reaktore a negatívne vplývať na aktivitu metanogénnych mikroorganizmov. Keďže akumulácia solí z g-fázy v reaktore je postupná a závisí od zloženia surového glycerínu aj od zaťaženia reaktora, nemusí sa prejaviť inhibičný vplyv ani po niekoľkých mesiacoch prevádzky. Pri postupnej aklimatizácii mikroorganizmov môže biomasa tolerovať aj relatívne vysoké koncentrácie. Špecifickou požiadavkou je v prípade spracovania g-fázy nutnosť pridávania nutričov (najmä amoniakálneho dusíka), pretože ich koncentrácia v substráte nie je dostatočná.

3.1 Spracovanie neupravenej g-fázy v miešanom reaktore

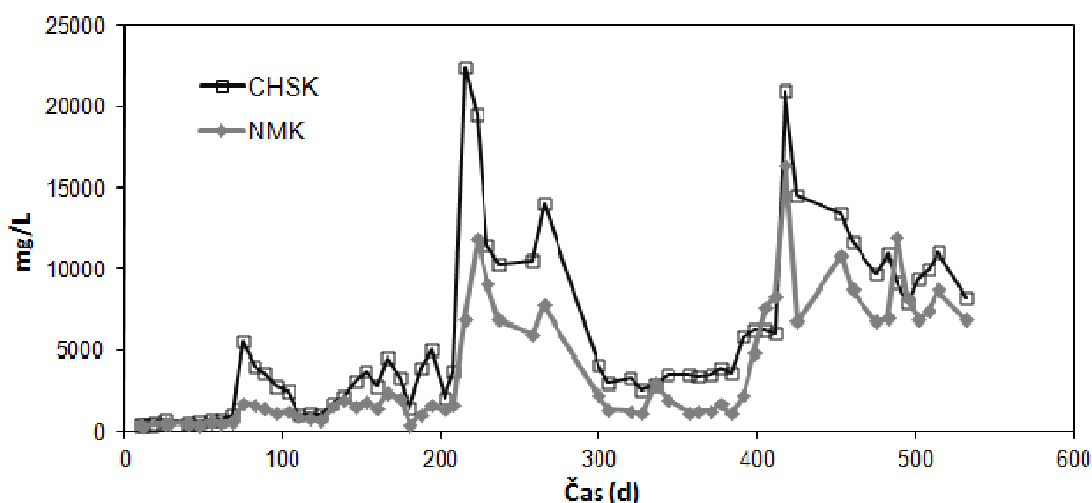
V prvom miešanom laboratórnom reaktore bol ako substrát použitý neupravený surový glycerín (g-fáza 1). Vzhľadom na to, že obsahoval vyššie mastné kyseliny, jeho CHSK bola vyššia (1600 g/L) než v prípade g-fázy 2 (1200 g/L). Prevádzka laboratórneho reaktora sa začala s dávkou 4 mL g-fázy 1, čo predstavovalo objemové zaťaženie 1,6 kg/m³.d

(CHSK). Táto dávka bola postupne zvyšovaná a maximálne zaťaženie dosiahlo $8,0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$. Priebeh objemového zaťaženia a špecifickej produkcie bioplynu je na obr. 1.

Počas úvodných 70 dní prevádzky anaeróbného reaktora, kedy postupne vzrástlo objemové zaťaženie na $5,6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$, rástla aj špecifická produkcia bioplynu. Tento nárast je možné vysvetliť postupnou adaptáciou anaeróbnej biomasy na daný substrát a zlepšenou homogenizáciou obsahu reaktora vplyvom zvýšenej produkcie bioplynu. V tomto období vykazoval anaeróbný reaktor výborné parametre. Okrem vysokej špecifickej produkcie bioplynu naznačovali dobrú činnosť aj nízke koncentrácie rozpustenej CHSK a NMK (obr. 2) a stabilné pH v reaktore (obr. 3). Na základe týchto parametrov a v snahe o rýchlejšie dosiahnutie maximálneho objemového zaťaženia sme pristúpili k väčšiemu zvýšeniu dávky g-fázy. Cieľom bolo tiež odsimulovať vplyv skokového zvýšenia zaťaženia. Reakciou bol prudký nárast koncentrácie CHSK aj NMK v kalovej vode a pokles pH pod hodnotu 6. Podstatne sa znížila aj produkcia bioplynu a ani úprava pH pomocou NaHCO_3 situáciu podstatne nezlepšila. S touto šokovou zmenou sa anaeróbný reaktor vysporiadaval takmer 3 týždne, pričom prvý týždeň nebol dávkovaný do reaktora žiaden substrát a potom bola dávka znovu postupne zvyšovaná. Vyššie špecifické produkcie bioplynu v období dní 81-111 prevádzky reaktora súvisia so zásobou CHSK v reaktore po šokovej zmene. Koncentrácie CHSK a NMK sa postupne znížili a do 139-teho dňa prevádzky sme zvýšili postupne objemové zaťaženie na $5,6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$. Hoci sa pri tomto zaťažení koncentrácie CHSK a NMK výrazne nezvýšili, produkcia bioplynu poklesla. Preto sme znížili objemové zaťaženie na $4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ a toto zaťaženie zotrvalo po zvyšok prevádzky. Pri tomto objemovom zaťažení vykazoval reaktor 65 dní stabilnú prevádzku so špecifickou produkciou bioplynu $0,98 \text{ L}$ na 1 mL g-fázy.



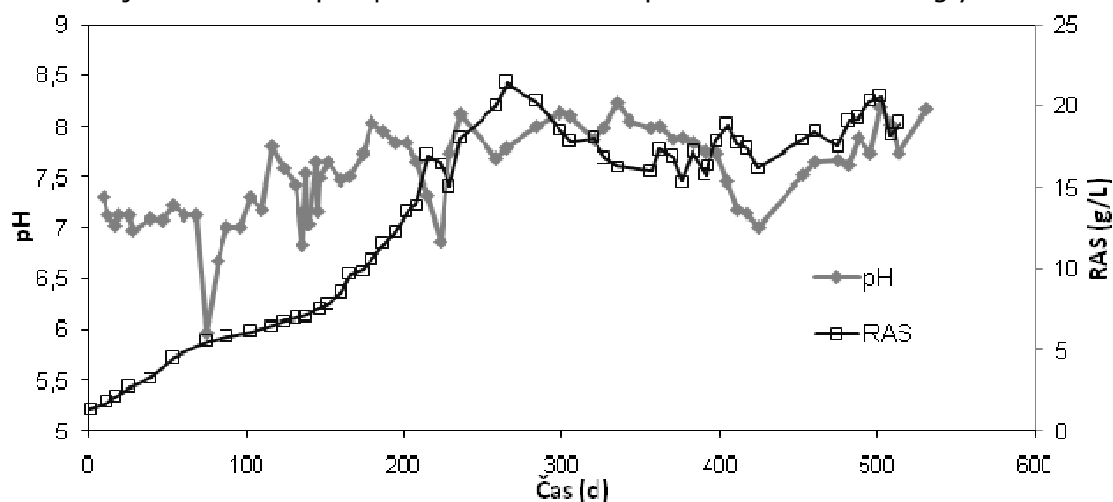
Obr. 1 Zaťaženie a špecifická produkcia bioplynu pri spracovaní neacidulovanej g- fázy v miešanom laboratórnom reaktore so suspendovanou biomasou



Obr. 2 Priebeh koncentrácií CHSK a NMK pri spracovaní neacidulovanej g- fázy v miešanom laboratórnom reaktore

Po približne 200 dňoch prevádzky začali znovu prudko rásť koncentrácie CHSK a NMK a pokleslo pH aj špecifická produkcia bioplynu, čo signalizovalo inhibíciu procesov anaeróbnej degradácie. Vzhľadom na to, že použitá g-fáza obsahovala $21,3 \text{ g/L}$ RAS, tie sa postupne

akumulovali v reaktore. Pri koncentrácii okolo 10-12 g/L nemali soli negatívny vplyv na činnosť reaktora, avšak rapidný nárast ich koncentrácie okolo dňa 200 (viď obr. 3) bol pravdepodobne dôvodom zhoršenia parametrov procesu. Preto sme začali pri dávkovaní riediť g-fázu 1:1 s vodovodnou vodou. Keď sa koncentrácia RAS stabilizovala, procesy anaeróbnej degradácie opäť prebiehali v poriadku. Od 410-teho dňa prevádzky boli koncentrácie CHSK a NMK v reaktore zvýšené, čo však nespôsobilo dlhodobejšie zhoršenie produkcie bioplynu. Zvýšenie CHSK a NMK môže súvisieť s opätovným miernym nárastom koncentrácie RAS v kalovej vode. Priemerná špecifická produkcia bioplynu za celú prevádzku anaeróbneho reaktora bola 0,9 L na 1 mL g- fázy. Priemerná koncentrácia metánu v bioplyne bola 61,1 % a 38,6 % tvoril oxid uhličitý. Vzhľadom na charakter surového glycerínu, ktorý obsahuje minimálne množstvá síry a bielkovín, v bioplyne nebol nameraný žiadny sulfán. Toto je ďalší fakt v prospech anaeróbneho spracovania surového glycerínu.



Obr. 3 Priebiech pH a koncentrácie RAS v reaktore pri spracovaní neacidulovanej g- fázy v miešanom laboratórnom reaktore

Napriek vysokému pH použitej g-fázy nebolo potrebné hodnotu pH v anaeróbnom reaktore upravovať s výnimkou reakcie na šokovú zmenu v období po 70-tom dni, kedy bolo pH upravované pomocou NaHCO_3 na hodnotu 7. V ostatnom období prevádzky anaeróbneho reaktora sa hodnota pH pohybovala v hodnotách vhodných pre dobrý priebeh metanizácie (obr. 3).

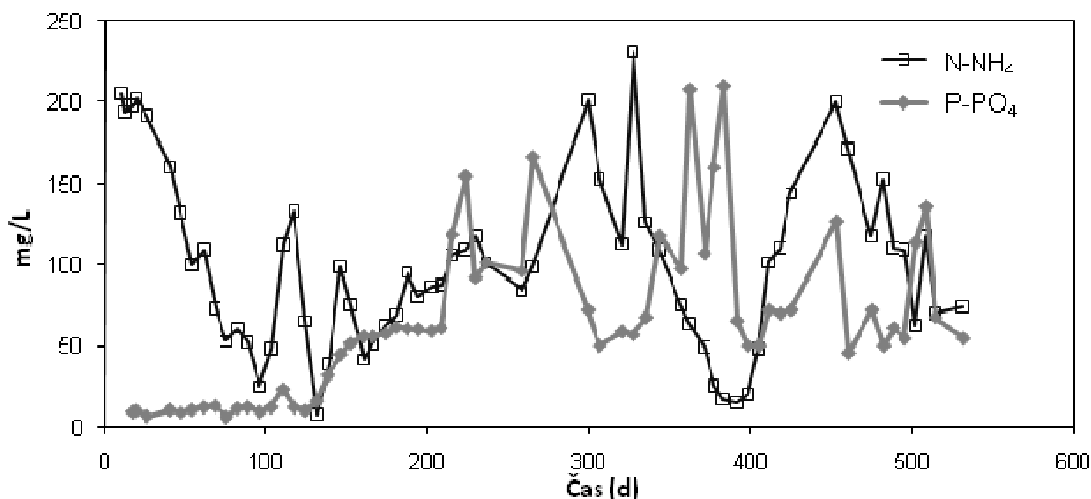
Na obr. 4 vidieť priebeh koncentrácií N-NH_4 a P-PO_4 vo filtrovanej vzorke kalovej vody z reaktora pri spracovaní neupravenej g-fázy. Koncentrácia N-NH_4 v reaktore počas počiatočných 100 dní prevádzky postupne klesala, keďže amoniakálny dusík, pridaný do reaktora spolu s kalom pri inokulácii, sa postupne spotrebovával. Vzhľadom na nedostatočný pomer nutričov v použitej g-fáze ($\text{CHSK:N:P} = 500:0,65:0,23$) sme do reaktora dávkovali N-NH_4 (vo forme roztoku NH_4Cl) a P-PO_4 (vo forme roztoku KH_2PO_4). S dávkovaním nutričov sme začali po cca 100 dňoch prevádzky anaeróbneho reaktora a ich meranie v kalovej vode už potom bolo len orientačné, aby sme kontrolovali, či ich je dostatok. Dusík bol dávkaný jeden až dvakrát za týždeň v množstve 100 mg N-NH_4 . Priemerná dávka dusíka tvorila 2 g/L g-fázy. Na dodané množstvo CHSK bol pomer dodaného dusíka 500:0,63, čo spolu s dusíkom prítomným v g-fáze predstavuje dostatočný pomer $\text{CHSK:N} = 500:1,28$. Fosfor bol dávkaný len dvakrát (po 20 mg P-PO_4), potom sa jeho koncentrácia ustálila. Prevádzka reaktora ukázala, že množstvo fosforu v použitej g-fáze je pre jej anaeróbný rozklad dostatočné.

Za celú dobu prevádzky reaktora nebol z neho odoberaný žiadny prebytočný kal. Jediný kal, ktorý sa z reaktora odoberal bolo množstvo potrebné na analýzy v objeme maximálne 50 mL za týždeň. Pre takéto množstvo odobraného kalu vychádza vek kalu vyše 550 dní. Špecifická produkcia kalu bola 0,087 g/mL g-fázy, čo zodpovedá 0,055 g/g privedenej CHSK. Z jedného m^3 g-fázy teda môžeme očakávať produkciu približne 87 kg prebytočného kalu.

Za 540 dní prevádzky laboratórneho modelu vzrástla koncentrácia kalu v reaktore z 10,3 g/L na 40 g/L. Reálna koncentrácia, ktorú je možné v miešanom reaktore dosiahnuť pri ešte efektívnom miešaní kalu je cca 70 g/L. Je zrejmé, že pri takejto koncentrácii kalu by bolo možné dosiahnuť vyššie objemové zaťaženie, ako sme dosiahli počas prevádzky

laboratórneho reaktora. Za reálne objemové zaťaženie pri koncentrácii kalu 70 g/L považujeme 6 kg/m³.d (CHSK).

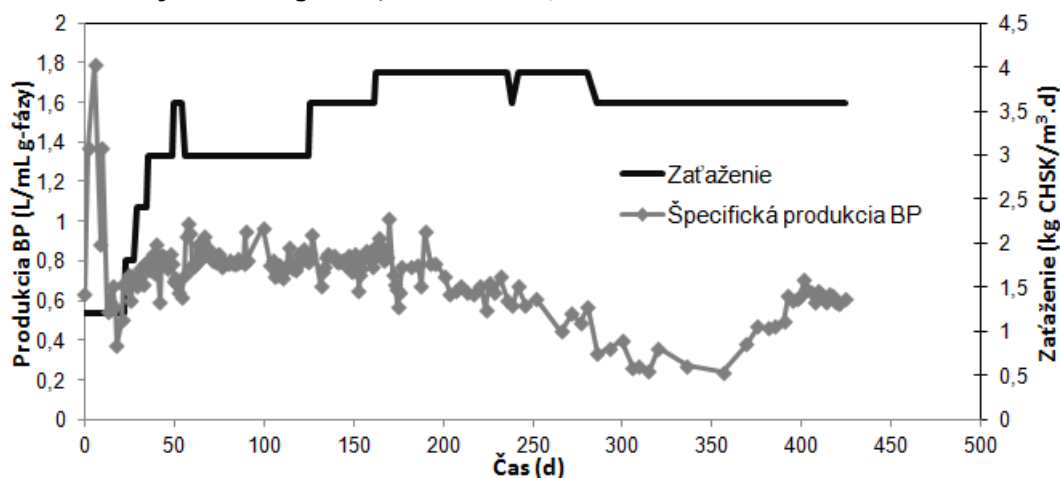
Napriek tomu, že pri dostatočnej adaptácii sa dá očakávať efektívny rozklad g-fázy aj pri vyšších koncentráciách RAS, pre optimálnu prevádzku miešaného anaeróbného reaktora na spracovanie g-fázy odporúčame udržiavať koncentráciu RAS na hodnotách do 10 g/L. Pri predpokladanom zaťažení 6 kg/m³.d by však po asi 4 mesiacoch prevádzky prekročila koncentrácia solí v reaktore 10 g/L a ďalšia akumulácia by mohla mať inhibičný vplyv. Aby bola udržiavaná koncentrácia RAS do 10 g/L, bolo by potrebné riediť g-fázu vodou v pomere 1:2. Takéto riedenie vodou znamená ohrievanie väčšieho množstva prítoku do reaktora a väčšie objemové množstvo spracovaného prebytočného kalu. Pri energetickom obsahu g-fázy však toto zvýšenie objemu substrátu resp. prebytočného kalu spôsobeného riedením nepredstavuje výrazné zvýšenie prevádzkových nákladov. Napriek riedeniu by hydraulická zdržná doba v reaktore bola stále okolo 130 dní.



Obr. 4 Priebeh koncentrácií N-NH₄ a P-PO₄ pri spracovaní neupravenej g-fázy v miešanom laboratórnom reaktore

3.2. Spracovanie upravenej g-fázy v miešanom reaktore

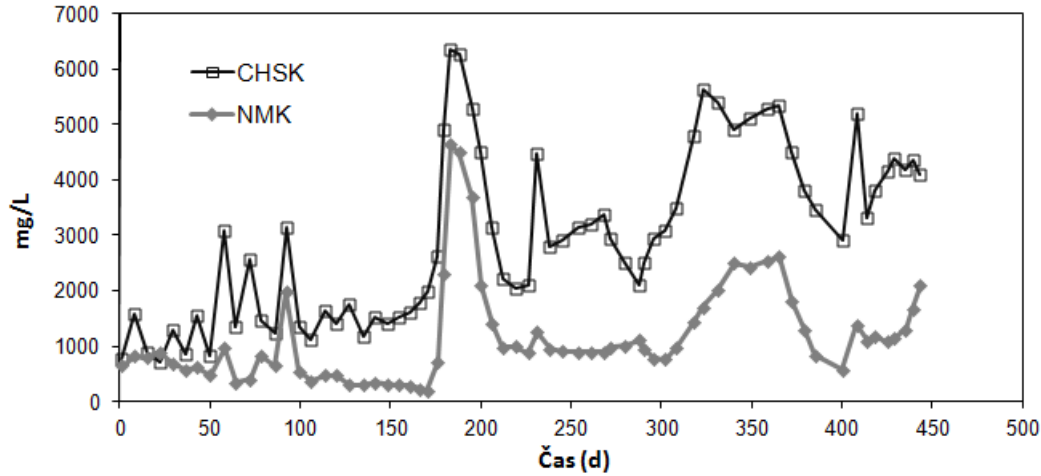
V druhom miešanom reaktore bol ako substrát použitý surový glycerín po úprave aciduláciou (g-fáza 2). Prevádzka laboratórneho modelu začala s dávkou g-fázy 4 mL, čo zodpovedalo objemovému zaťaženiu 1,2 kg/m³.d (CHSK). Táto dávka bola postupne zvyšovaná na 12 mL, čo predstavovalo objemové zaťaženie 3,6 kg/m³.d. Priebeh objemového zaťaženia a špecifickej produkcie bioplynu je na obr. 5. V období dní 164-280 prevádzky anaeróbného reaktora bola dávkovaná okrem g-fázy aj pracia voda z výroby bionafty (viď tab. 2), a to v rovnakom objeme ako g-fáza, teda 12 mL/d.



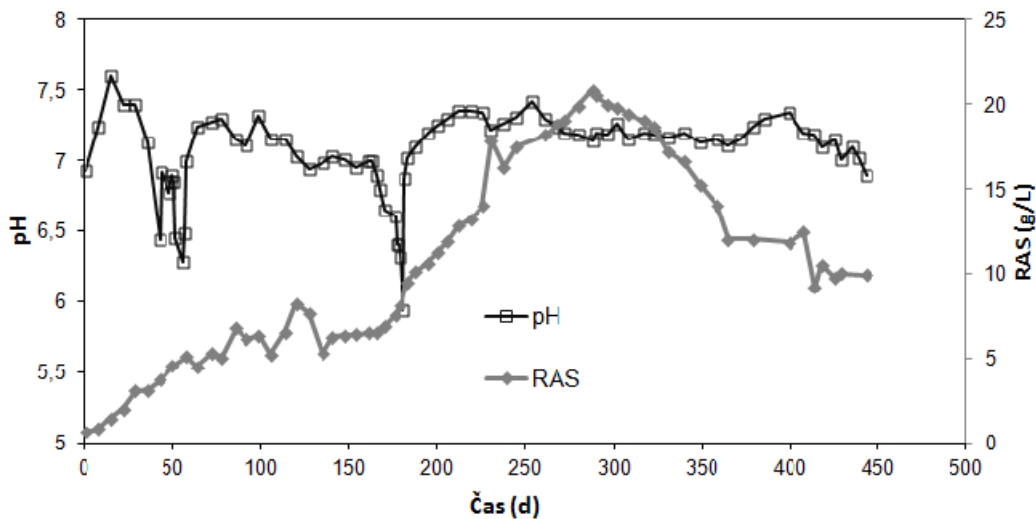
Obr. 5 Zaťaženie a špecifická produkcia bioplynu pri spracovaní acidulovanej g-fázy v miešanom laboratórnom reaktore so suspendovanou biomasou

Úvodné vysoké špecifické produkcie bioplynu, dosiahnuté pri zaťažení 1,2 kg/m³.d, boli spôsobené tým, že zo začiatku prevádzky reaktora nebola g-fáza dávkovaná denne. Množstvo vzniknutého bioplynu z jednej dávky zodpovedalo aj štvordennej produkcii. Až

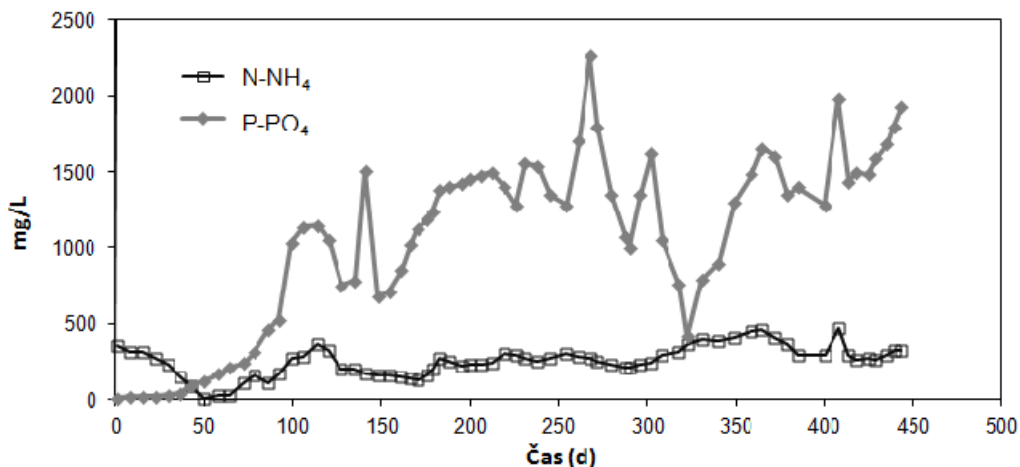
postupne sa činnosť reaktora zlepšila tak, že bolo možné g-fázu dávkovať denne. Pri dennom dávkovaní bola potom špecifická produkcia pri zaťažení $1,2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ $0,56 \text{ L/mL}$ g-fázy. Pri zvyšovaní zaťaženia až do $3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ špecifická produkcia bioplynu rástla, čo bolo rovnako ako pri predchádzajúcom experimente zrejme spôsobené postupnou adaptáciou biomasy a zlepšenou homogenizáciou obsahu reaktora vplyvom zvýšenej produkcie bioplynu. Stablnú prevádzku reaktora indikovali v tomto období aj sledované parametre procesu, ktorých priebeh znázorňujú obr. 6-8.



Obr. 6 Priebeh koncentrácií CHSK a NMK pri spracovaní acidulovanej g-fázy v miešanom laboratórnem reaktore



Obr. 7 Priebeh pH a koncentrácie RAS pri spracovaní acidulovanej g-fázy v miešanom laboratórnem reaktore



Obr. 8 Priebeh koncentrácií N-NH_4 a P-PO_4 pri spracovaní acidulovanej g-fázy v miešanom laboratórnem reaktore

Po zvýšení zaťaženia po 50-tich dňoch prevádzky na $3,6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ sa činnosť reaktora začala zhoršovať. Nárast koncentrácie CHSK a NMK (obr. 6) a pokles pH (obr. 7) aj špecifickej produkcie bioplynu signalizovali preťaženie reaktora. Preto sme zaťaženie znovu znížili na $3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$. Pokles pH bol v reaktore pozorovaný už približne v 40. deň prevádzky reaktora, ale tento pokles bol spôsobený postupným dávkovaním g-fázy s nízkym pH a nebol spojený so zhoršením iných parametrov (CHSK, NMK, produkcia bioplynu). Hodnotu pH sme upravili jednorazovou dávkou 2 g NaHCO_3 . Po poklese hodnoty pH v dôsledku preťaženia reaktora sme ju tiež upravovali dávkovaním NaHCO_3 , pričom bolo nadávkované spolu 6 g . Po návrate na zaťaženie $3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ reaktor vykazoval počas vyše 100 dní stabilnú prevádzku, a to aj napriek ďalšiemu zvýšeniu zaťaženia na $3,6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$. Priemerná špecifická produkcia bioplynu v tomto období bola $0,81 \text{ L na mL g-fázy}$. Táto špecifická produkcia bola nižšia než špecifická produkcia, ktorá bola pri stabilnej prevádzke dosiahnutá pri spracovaní neupravenej g-fázy ($0,98 \text{ L na 1 mL g-fázy}$). Dôvodom tohto rozdielu bola nižšia CHSK g-fázy upravenej aciduláciou. Po prepočte na gram CHSK a na normálne podmienky (teplota 0°C , tlak 101 kPa) sú špecifické produkcie bioplynu $0,54 \text{ L/g CHSK}$ pre g-fázu 1 a $0,60 \text{ L/g CHSK}$ pre g-fázu 2. Priemerná koncentrácia metánu v bioplyne pri spracovaní acidulovanej g-fázy bola $57,5 \%$ (pri neacidulovanej g-fáze bola $61,1 \%$). V bioplyne bolo ďalej namerané priemerne $42,3 \%$ CO_2 , 30 ppm H_2 a $9 \text{ ppm H}_2\text{S}$. Priemerné špecifické produkcie metánu teda boli $0,33 \text{ L/g CHSK}$ pre g-fázu 1 a $0,35 \text{ L/g CHSK}$ pre g-fázu 2.

Priebeh koncentrácií N-NH_4 a P-PO_4 vo filtrovanej vzorke kalovej vody z reaktora pri spracovaní upravenej g-fázy je zobrazený na obr. 8. Vzhľadom na to, že pomer CHSK:N:P v g-fáze 2 bol $500:0,59:1,2$, je zrejmé, že fosfor bol obsiahnutý v postačujúcom množstve a nebolo potrebné ho pridávať. Jeho koncentrácie boli podstatne vyššie než pri neupravovanej g-fáze. Súvisí to s procesom úpravy, kde sa používa na aciduláciu kyselina fosforečná.

Na začiatku prevádzky bol v reaktore N-NH_4 z kalovej vody kalu, ktorý sme použili na inokuláciu pri nábehu anaeróbného reaktora. Po 50-tich dňoch jeho koncentrácia klesla pod 10 mg/L , preto sme začali dusík dávkovať. N-NH_4 bol dávkovaný jeden až dvakrát za týždeň v množstve $2 \text{ ml } 26 \%$ -ného NH_4OH . Túto formu N-NH_4 sme zvolili z dôvodu nízkeho pH g-fázy. Použitím NH_4OH bolo jednak do reaktora dodávané potrebné množstvo dusíka a jednak bola upravovaná hodnota pH. Priemerná dávka dusíka pri spracovaní g-fázy 2 bola $2,64 \text{ g/L}$ surového glycerínu. Na dodané množstvo CHSK bol pomer dodaného dusíka $500:1,11$, čo spolu s dusíkom prítomným v g-fáze predstavuje dostatočný pomer CHSK:N= $500:1,7$.

Za 443 dní prevádzky laboratórneho modelu vzrástla koncentrácia kalu v reaktore z $10,3 \text{ g/L}$ na 39 g/L . Ak znovu predpokladáme koncentráciu v reálnych podmienkach cca 70 g/L , bude možné dosiahnuť vyššie objemové zaťaženie okolo $6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ (CHSK). Rovnako ako pri spracovaní neacidulovanej g-fázy nebol za celú dobu prevádzky reaktora odoberaný prebytočný kal, okrem množstva potrebného na analýzy (maximálne 50 mL za týždeň). Vek kalu bol teda tiež vyše 550 dní. Špecifická produkcia kalu bola $0,082 \text{ g/mL g-fázy}$, čo zodpovedá $0,068 \text{ g/g}$ privedenej CHSK. Z jedného m^3 g-fázy teda môžeme očakávať produkciu približne 82 kg prebytočného kalu.

Ako už bolo spomenuté, v období dní 164-280 prevádzky reaktora bola dávkovaná okrem g-fázy aj pracná voda, v rovnakom množstve ako g-fáza. Z tab. 2 je zrejmé, že vzhľadom na CHSK 114 g/L nepredstavoval jej prídavok k surovému glycerínu významné zvýšenie zaťaženia, avšak jej veľmi nízke pH a pomerne vysoká koncentrácia RAS spôsobovali problém pri jej kofermentácii s g-fázou. Vplyvom dávkovania pracej vody najprv mierne pokleslo pH (obr. 7). Po približne 10 dňoch došlo k prudkému nárastu CHSK a NMK (obr. 6) v kalovej vode, čo bolo nasledované ďalším poklesom pH v reaktore. Na úpravu pH bolo postupne pridané 9 g NaHCO_3 a $5,68 \text{ g NaOH}$. Aj keď sa parametre kalovej vody v anaeróbnom reaktore ustálili, dávkovanie pracej vody malo negatívny vplyv na špecifickú produkciu bioplynu. Tá počas kofermentácie postupne klesala, ako vidieť na obr. 5, a až po približne 100 dňoch od skončenia dávkovania pracej vody sa podarilo dosiahnuť pôvodné produkcie. Po dávkovaní pracej vody sa zmenila aj konzistencia kalu. Stal sa viskóznejší a zhoršila sa aj jeho filtrovateľnosť. Dôvodom inhibície anaeróbných procesov pri dávkovaní pracej vody mohla byť aj rýchlejšia akumulácia RAS, ktoré kvôli jej pridávaniu prekročili 20 g/L . Z pokusu pridávania pracej vody vyplýva, že vo forme, v ktorej je produkovaná, nie je príliš vhodná na anaeróbnu degradáciu. Je to problematický substrát na mikrobiologické spracovanie a má výrazné inhibičné vplyvy. Pred takýmto spracovaním sa odporúča predchádzajúca úprava pH pracej vody, jej nariedenie, prípadne úprava pomocou koagulácie a podobne.

4. Záver

Vďaka popísaným experimentom bolo preukázané, že dlhodobé anaeróbne spracovanie surového glycerínu ako jediného substrátu je možné, pričom okrem dusíka, a prípadne fosforu, nie je nutné pridávať žiadne ďalšie nutrienty. Spracovanie neacidulovanej aj acidulovanej g-fázy v laboratórnych miešaných reaktoroch inokulovaných suspendovaným kalom viedlo k stabilnej prevádzke s vysokými špecifickými produkciami bioplynu pri objemovom zaťažení do 4 kg/m³.d (CHSK).

Z dôvodu obsahu rozpustených anorganických solí je potrebné g-fázu na vstupe riediť vodou, aby sa predišlo ich akumulácii a inhibícii činnosti reaktora. Pri anaeróbnej degradácii kyslých druhov g-fáz je potrebné udržiavať pH v oblasti optimálnej pre správnu činnosť metanogénnych mikroorganizmov napríklad pomocou dávkovania NaHCO₃ alebo NH₄OH.

V laboratórnom miešanom reaktore so suspendovanou biomasou bola testovaná aj kofermentácia g-fázy s pracou vodou. Pracia voda sa však prejavila ako problematický substrát na anaeróbnú degradáciu. Spôsobovala pokles pH v reaktore, zníženie produkcie bioplynu a pre svoje inhibičné vplyvy zjavne nie je vhodná pre anaeróbne spracovanie bez predúpravy.

PodĎakovanie

Tento článok vznikol vďaka podpore v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt Dobudovanie Národného centra pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie, ITMS 26240120028, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Použitá literatúra

- [1] Kocsisová, T., Cvengros, J.: *Petroleum & Coal* 2006, 48(2), 1.
- [2] Thompson, J., He, B.: *Applied Eng.. Agri..* 2006, 22(2), 261.
- [3] Hasheminejad, M., Tabatabaei, M., Mansourpanah, Y., Khatami, M., Javani, A.: *Upstream and downstream strategies to economize biodiesel production; Biores. Technol.* 2011, 102(2), 461.
- [4] Singhabhandhu, A., Tezuka, T.: *Energy* 2010,35(6), 2493.
- [5] Nitayavardhana, S., Khanal, S.K.: *Biores. Technol.* 2011, 102(10), 5808.
- [6] Valliyappan, T., Bakhshi, N.N., Dalai, A.K.: *Biores. Technol.* 2008, 99(10), 4476.
- [7] Feng, Y., Yang, Q., Wang, X., Liu, Y., Lee, H., Ren, N.: *Biores. Technol.* 2011, 102(1), 411.
- [8] Chatzifragkou, A., Makri, A., Belka, A., Bellou, S., Mavrou, M., Mastoridou, M., Mystrioti, P., Onjaro B., Aggelis, G., Papanikolaou, S.: *Energy* 2011, 36(2), 1097.
- [9] Fountoulakis, M.S., Manios, T.: *Biores. Technol.* 2009, 100(12), 3043.
- [10] Hutňan, M., Kolesárová, N., Bodík, I., Špalková, V., Lazor, M.: In: *Proceedings of 36th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering. Tatranské Matliare May 25-29, 2009*, 156-1.
- [11] Ma, J., Van Wambeke, M., Carballa, M., Verstraete, W.: *Biotechnol. Lett.* 2008, 30(5), 861.
- [12] Siles, J. A., Martín, M. A., Chica, A. F., Martín, A.: *Anaerobic co-digestion of glycerol and wastewater derived from biodiesel manufacturing; Biores. Technol.* 2010, 101(16), 6315.
- [13] Álvarez, J.A., Otero, L., Lema, J.M.: *A methodology for optimizing feed composition for anaerobic co-digestion; Biores. Technol.* 2010, 101(4), 1153.
- [14] Astals, S., Ariso, M., Galí, A., Mata-Alvarez, J.: *Co-digestion of pig manure and glycerine: Experimental and modelling study; J. Env. Manag.* 2011, 92(4), 1091.
- [15] Castrillón, L., Fernández-Nava, Y., Ormaechea, P., Marañón, E.: *Biores. Technol.* 2011, 102(17), 7845.
- [16] Yang, Y., Tsukahara, K., Sawayama, S.: *Process Biochem.* 2008, 43(4), 362.
- [17] Viana, M.B.: *"Produção de biogás a partir do glicerol oriundo de biodiesel"; Diplomová práca, University of São Paulo*, 2011.
- [18] Fountoulakis, M.S., Petousi, I., Manios, T.: *Waste Manag.* 2010, 30(10), 1849.
- [19] Astals, S., Nolla-Ardévol, V., Mata-Alvarez, J.: *Biores. Technol.* 2012, 110(April), 63.
- [20] López, J., Santos, M., Pérez, A., Martín, A.: *Biores. Technol.* 2009, 100(23), 5609.
- [21] Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Bodiroza, V., Potsch, E., Zollitsch, W.: *International Congress Series* 2006, 1293(April), 217.
- [22] Horáková, M.: *Analytika vody, STNL Praha*, 2007.
- [23] Kapp H.: *Schlammfaulung mit hohem Feststoffgehalt. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 86, Oldenbourg Verlag, Munchen*, 1984.