

Produkcia biometánu digesciou mikrorias

G. Polakovičová, J. Mikulec, M. Banič, Ľ. Joríková
VÚRUP, a.s., Bratislava, Slovakia

MEMBER OF THE MOL GROUP



VÚRUP, a.s.

Cieľ prác

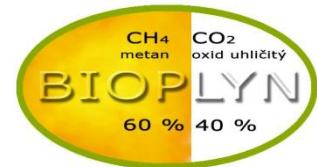
- Cieľom tejto časti výskumných prác bola **kultivácia selektovaných druhov rias a ich digestia na bioplyn.**
- Význam rias spočíva v ich schopnosti viazať a metabolizovať CO_2 (1 kg sušiny biomasy rias sa vytvorí využitím cca 1.83 kg CO_2).
- Výhodou navrhovaného prístupu je možnosť integrácie zachytávania CO_2 zo spaľovacích procesov a následné použitie biomasy na produkciu metánu.
- Zároveň sa pri procese rastu/kultivácie rias môžu využívať aj prebytočné živiny z procesu čistenia odpadových vôd. Takto produkty z rias získavajú prídavnú hodnotu.

Biomasa

sa stáva jedným z najperspektívnejších energonosičov budúcnosti.

Bioplyn

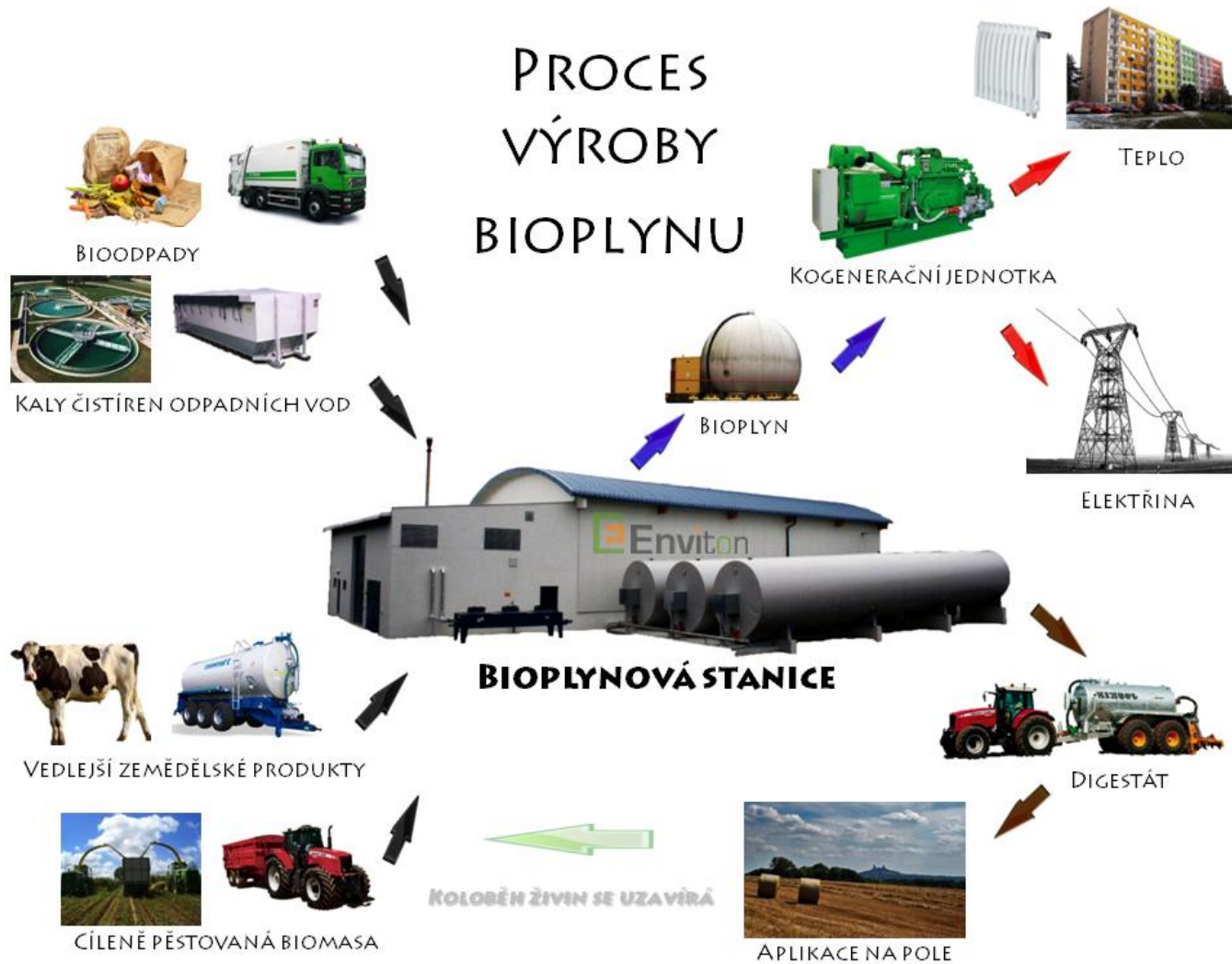
- Vzniká rozkladom organických látok bez prístupu vzduchu a svetla. Rozhodujúcu úlohu pritom zohrávajú metalové baktérie.
- V bioplynovej stanici (BPS) je možné vyrábať bioplyn pomocou rôznych baktérií, ale aj systematicky z rôzneho organického materiálu. Množstvo vyrobeného bioplynu, ale aj jeho zloženie závisia od kvality substrátu a jeho zloženia.



Substráty

- odpady zo živočíšnej výroby - močovka, hnoj, trus.
- organické zvyšky a odpady
- špeciálne pestované energetické plodiny, napr. kukurica zvyšujú množstvo vyrobeného bioplynu
-riasa

PROCES VÝROBY BIOPLYNU



Experimenty

- Experimenty sa skladali z troch častí: kultivácie rias, zberu riasy a digescie rias na bioplyn. Na skúšky sa použili dva kmene riasy:
Chlorella vulgaris (CHV) (získaná komerčne ako suchá biomasa z AV ČR v Třeboni, Česká republika)
Chlorella sorokiniana (CHS), SHIHIRA et Krauss (SAG 211-8k, CCAP 211/8k, UTEX 1230).
Živné pôdy všeobecne pozostávali zo zmesi chemických solí a vody. Na pestovanie rias bola použitá štandardizovaná kultivačná pôda BBM_{dn} (s dvojnásobným obsahom dusičnanov) a médium BG11.

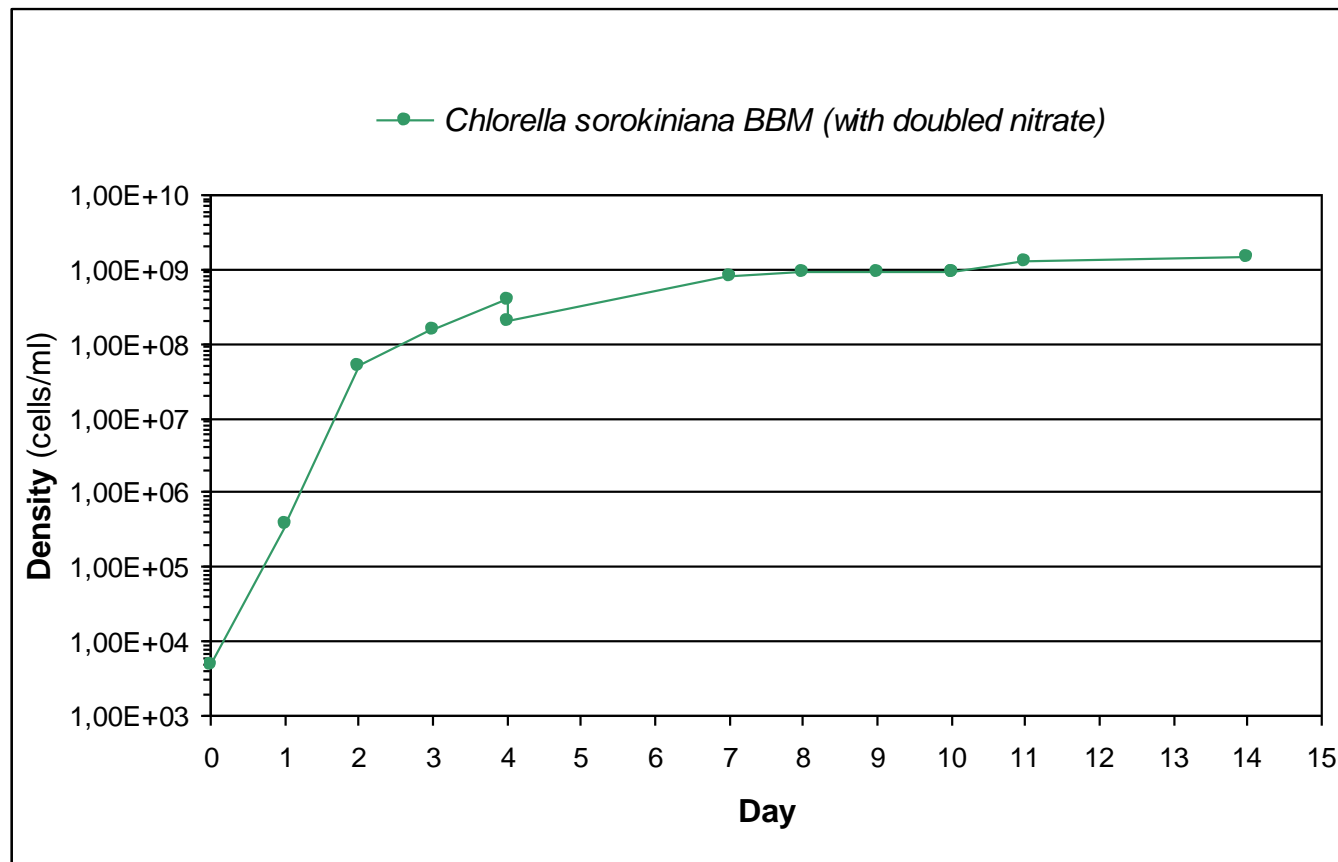
Kultivácia a zber mikroriasy - 1

- Kmeň rias *Chlorella sorokiniana* bol kultivovaný v doskovom fotobioreaktore, pomocou rastového média BBMdn, s počiatočnou koncentráciou biomasy na úrovni 5×10^3 buniek / ml. Teplota bola udržiavaná na 30°C pomocou externého ohrevu.
- Celá kultúra rias vo vnútornom paneli (pracovný objem 22 litrov) bola nepretržite prevzdušňovaná pomocou kompresora vzduchu a prefiltrovaný vzduch sa miešal s CO_2 (3% v / v). Panel bol priebežne osvetlený žiarivkami na oboch stranách PBR, priemerná svietivosť bola 17000 luxov. Počas kultivácie rias boli sledované nasledovné parametre: hustota buniek, rastová rýchlosť, pH, teplota, rozpustený kyslík, fosforečnany (PO_4^{3-}), dusičnany (NO_3^-), anorganický uhlík, hmotnosť suchej biomasy a elementárne zloženie suchej biomasy (biogénne prvky N, C, H a S).

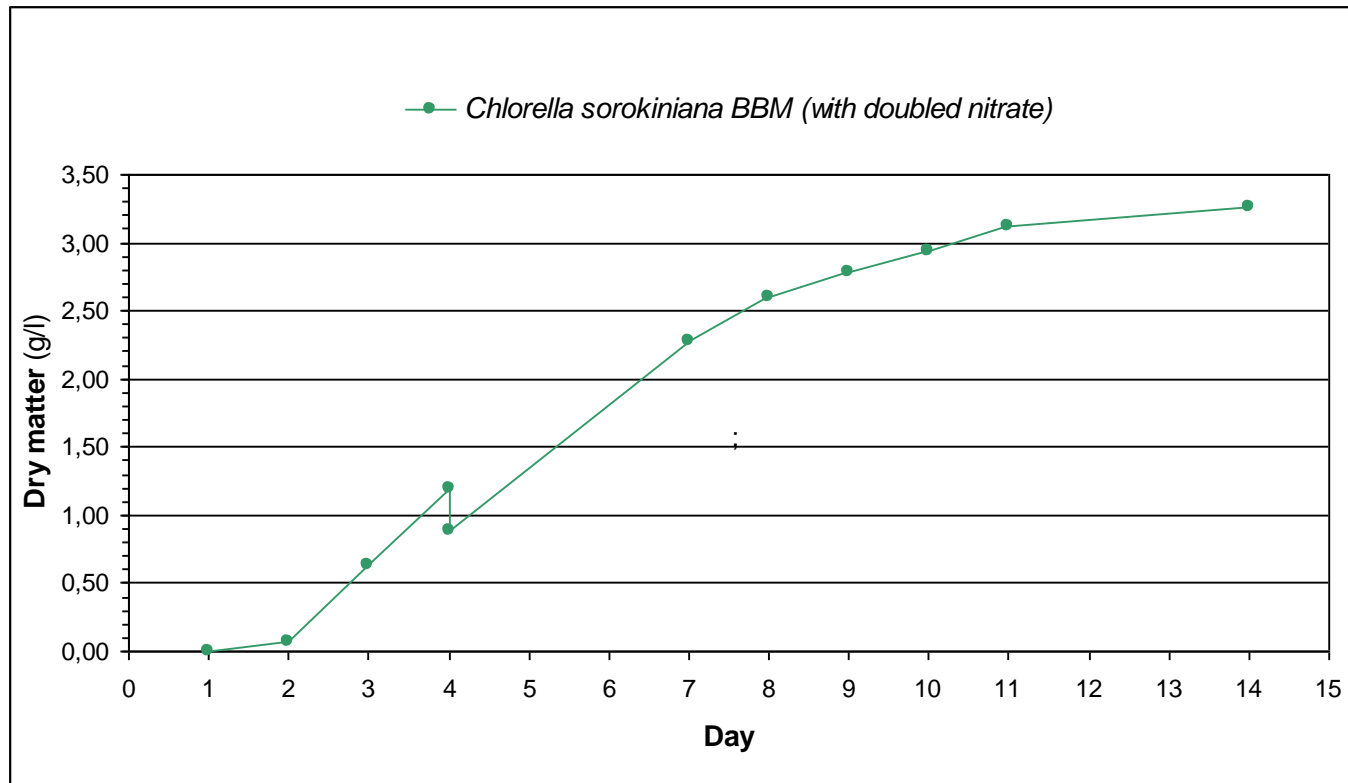
Kultivácia a zber mikroriasy - 2

- Kultivácia prebiehala 14 dní, počas ktorých bolo v 4. a 10. deň pridané čerstvé médium (o objeme 4 l) v dôsledku odberu vzoriek.
- Po kultivácii boli riasy usadené pomocou flokulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, resp. odstredením (4000 ot / min, 10 min). Sedimentácia bola vykonaná zvýšením pH na 11 s KOH.
- V druhej fáze testov boli použité organické flokulanty Sokoflok a Kuriflock.
- Zahustená riasa (pasta) sa vysušila v sušiarňi pri teplote 105°C . Pred extrakciou sušených rias sa dezintegrovala na laboratórnom mlynčeku Polymix 10 fi. Kinematic. Extrakcia sa vykonáva v analyzátore 2055 Tecator Avanti pri teplote 130°C po dobu jednej hodiny. Celkové lipidy boli stanovené gravimetricky.

Rastová krivka (hustota buniek) z kmeňa rias *Chlorella sorokiniana*



Sušiny biomasy rias *Chlorella sorokiniana* kmeňa



Výsledky – kultivácia rias

- Pri daných testovacích podmienkach sa dosiahol nárast biomasy na úrovni 3.30 g/l.
- Obsah lipidov bol 18.63 hm% na sušinu, celkový obsah uhl'ohydrátov 7.66 hm% na sušinu.
- Celkové lipidy vyextrahované s chloroformom obsahovali 20.66 hm%. nasýtených TAG (C16: 0 = 17.85 hm%.) a 77.78 hm%. nenasýtených TAG (C18: 2 n-6 = 36.08 hm%, C18: 3 n-3-11, 63 hm%).
- Elementárne zloženie vysušenej riasy po chemickej flokulácii s $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ bolo nasledovné (v hm%.): N-6.00, C - 38.40 H - 7.48, S - 2.04. Vyšší podiel síry bol spôsobený zvyškami z flokulantu.
- V porovnávacej riase *Chlorella vulgaris*, bolo stanovených 7.92% hm. celkových cukrov a 10.41% hm. lipidov. Lipidy obsahovali 17.15 hm%. nasýtených TAG (C16: 0 = 15.66% hm.) a 79.75 hm%. nenasýtených TAG (C18: 2 n-6 = 24.18 hm%, C18: 3 n-3 to 19, 91 hm%).

Zloženie riasy

- Zloženie mastných kyselín vo vzorkách extrahovaných lipidov bol hodnotený podľa normy STN EN 5509 a STN EN 14103.
- Pripravené metylestery mastných kyselín C₈-C₂₄ boli separované pomocou kapilárnej plynovej chromatografie s vysokým rozlíšením, na 100 m dlhej kolóne s polárnou stacionárnou fázou CP-Sil 88.
- Stanovenie celkových sacharidov bolo vykonané Anthrónovou metódou

Vplyv živného média na rast a zloženie tukov

- Významný rozdiel bol pozorovaný za použitia dvoch rôznych rastových médií.
Médium BG11 produkovalo nižšie výnosy biomasy, avšak s vyšším podielom celkových lipidov.
- Obsah celkových cukrov bol vyšší.
Obsah nasýtených a nenasýtených mastných kyselín sa výrazne menil pri zmene podmienok kultivácie.
Bola pozorovaná veľmi vysoká koncentrácia nasýtených triacylglyceridov, najmä kyseliny palmitovej pri kultivácii s BG11 médiom.

Anaeróbna digestcia

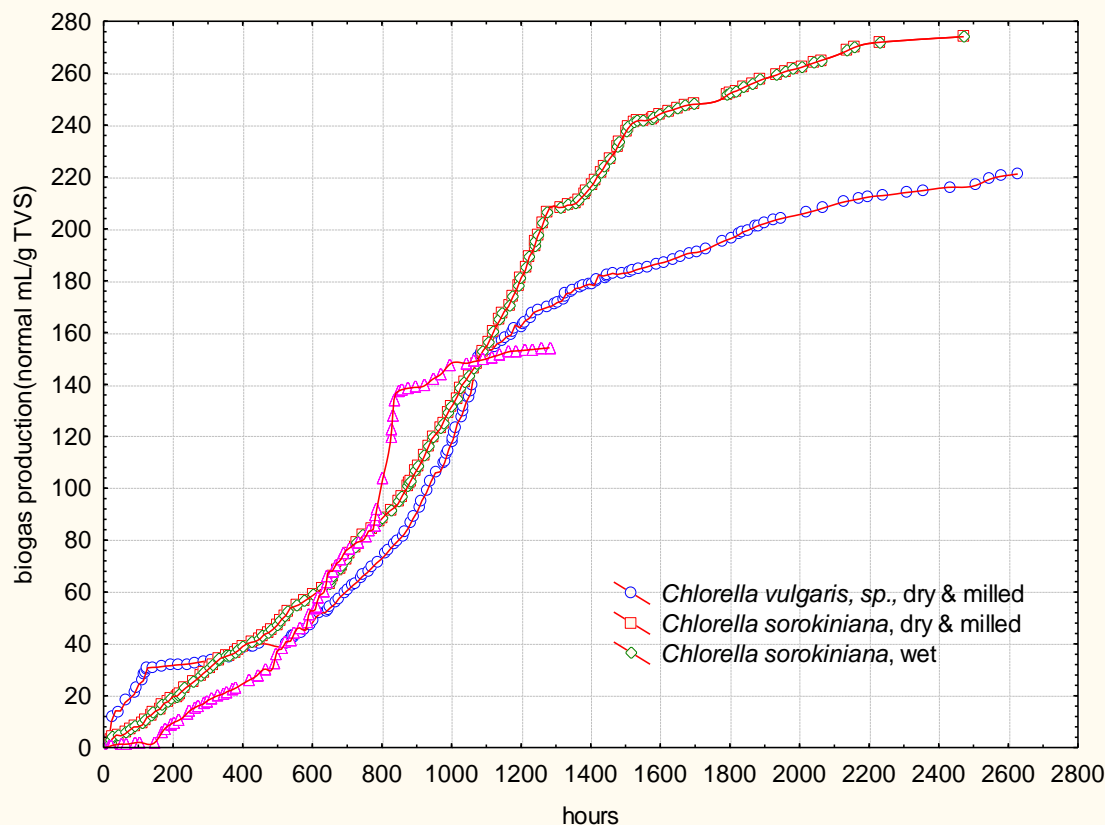
- Reaktor /Digester (sklenený valec o objeme 1 liter)
- Permanentné miešanie bolo zabezpečené pomocou magnetického miešadla. Teplota bola udržiavaná na 40-41°C vo vodnom kúpeli.
- Reaktor sa naplnil s inokulom z bioplynovej stanice (v ktorej sa ako organický substrát používala kukurica). Pridalo sa Shelton médium obsahujúce živiny a stopové prvky, demineralizovaná voda a zahustená suspenzia rias, alebo vysušené riasy, silikónový olej ako odpeňovacie činidlo a CaCO_3 .
- Objem bioplynu sa meral pomocou objemu tekutiny vytlačenej produkovaným bioplynom, následne bol prepočítaný na normalizované podmienky. Produkcia bioplynu sa vyjadruje ako množstvo normalizovaného plynu mL na gram žíhateľných celkových látok (273K, 1013 mbar).
- Zloženie bioplynu sa stanovilo plynovou chromatografiou a /alebo analyzátorom GA2000.
- V pravidelných intervaloch sa stanovovali celkové latky (TS), celkové žíhateľné latky (TVS), pH, CHSK_5 .

Digescia rias

- Na digesciu rias boli vybrané tri vzorky rias.
- Vysušená a dezintegrovaná riasa *CHV* bola použitá pre porovnanie. Pre ostatné skúšky sme zvolili riasy *CHS*, ktoré v predchádzajúcich kultivácie mali vyšší obsah lipidov.
- Vzhľadom k tomu, že zber a sušenie sú energeticky náročné v jednom teste, sa použila mokrá riasa flokulovaná s $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, a na druhej skúške sa použila vysušená a dezintegrovaná riasa.
- Najvyššie výnosy bioplynu a metánu boli dosiahnuté v prípade použitia suchej a pomletej riasy *CHS*.
- V porovnaní s riasou *CHV* bol výtťažok bioplynu vyšší a je v korelácii vyšším obsahom tukov.
- V prípade mokrej riasy *CHS* bol pozorovaný najnižší výnos bioplynu. Jedným z možných vysvetlení je inhibícia s Al^{3+} iónmi a NH_3 .

Porovnanie kumulovanej tvorby bioplynu mL/g TVS

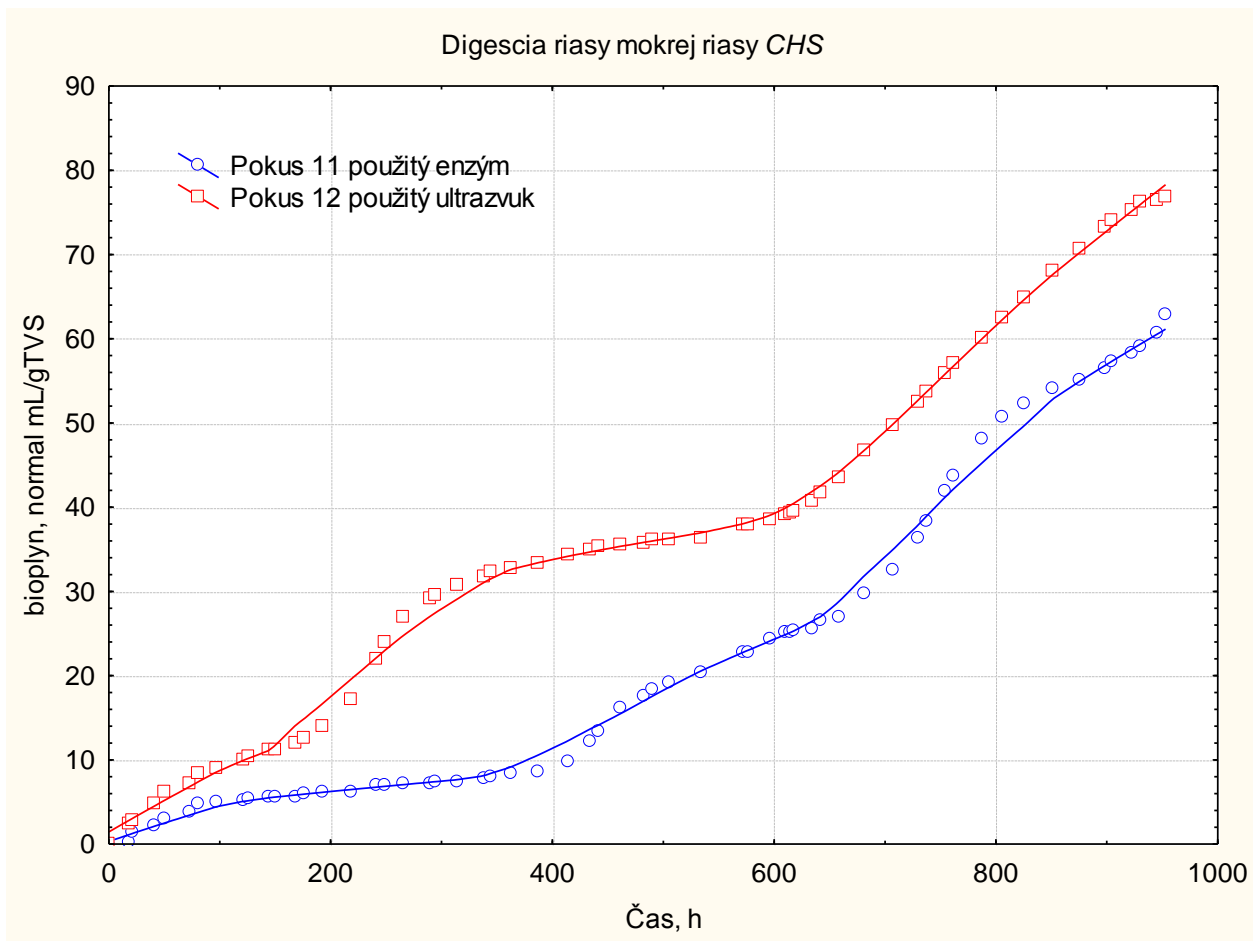
Riasa	Celkový výťažok bioplynu	Výťažok metánu
<i>Chlorella vulgaris</i> , sp., sušená a pomletá	221.1	189.0
<i>Chlorella sorokiniana</i> , vlhká	119.1	98.2
<i>Chlorella sorokiniana</i> , sušená a pomletá	274.1	234.2



Proces digescie rias

- Bol pozorovaný exponenciálny trend tvorby bioplynu pre všetky testované riasy.
- Maximálny celkový výnos metánu bol v prípade suchej a pomletej riasy *CHS*.
- Mechanické narušenie bunkových stien rias má pozitívny vplyv na proces, prejavilo sa v rýchlejšom procese acidogenézy a vyššiou produkciou biometánu.
- Významný technologický parameter je pH, ktorá musí byť riadená. Na začiatku digescie bolo pH v rozmedzí 6,5 až 7,2, postupne zvýšilo až na hodnoty 8,1 až 8,3, ktoré zostali po celú dobu digescie.
- Na potlačenie tvorby peny, ktorá sa ukázala po 6 dňoch, sa osvedčil prídavok silikónového odpeňovača.
- Prítomnosť bielkovín spôsobil formáciu značného množstva NH_3 a H_2S .
- V prípade suchej a dezintegrovanej riasy *CHS* koncentrácia NH_3 bola 5 krát nižšia, čo malo pozitívny vplyv na priebeh digescie a výťažok bioplynu.

Skúšky digescie *CHS* s použitím enzýmu a ultrazvuku



Závery - 1

- Kombinácia kultivácie rias a tvorby bioplynu (metán) je považovaná za jeden z perspektívnych ekologicky prijateľných variantov pre vytvorenie trvalo obnoviteľného zdroja čistej energie pre priemyselnú a ľudskú spotrebu.
- Metán a energia vyrobená v anaeróbných fermentačných zariadeniach môžu byť využité ako náhrada za fosílnu energiu. Uhlík je biologicky odbúrateľný materiál, riasy sú neoddeliteľnou súčasťou uhlíkového cyklu, čo znižuje emisie skleníkových plynov.
- Integrácia technológie kultivácie rias s využitím odpadového CO₂ a procesu digescie riasy majú veľké environmentálne a ekonomické dimenzie.

Závery - 2

- Pre výrobu biometánu sú vhodné riasy, ktoré produkujú vyšší podiel na celkových lipidov.
- Zloženie acylov v lipidoch je veľmi ovplyvnené zložením rastového média a spôsobom kultivácie rias.
- Potenciálny toxický účinok na metanogénne baktérie majú vysoké koncentrácie NH_3 v prípade anaeróbnej digescie rias s vyšším obsahom proteínov. Problém je riešiteľný prídavkom látok, ktoré ho viažu.
- Pri použití mokrej riasy je výhodné použiť metódy rozrušenia bunkovej steny riasy.

Pod'akovanie

Práca bola podporená agentúrou pre výskum a vývoj v rámci zmluvy č APVV-0665-10.

Ďakujem vám za pozornosť!