

Biologie anaerobního procesu

Tomáš Rosenberg



Anaerobní procesy

Biologické transformace probíhající za nepřístupu vzduchu, biologickým přeměnám podléhají jak organické, tak anorganické látky, probíhá vždy ve vodním prostředí

V technologii se jedná o aplikaci běžných přírodních procesů v intenzifikované – člověkem zlepšené formě



Mechanismus anaerobního rozkladu

Za nepřístupu vzduchu, vždy ve vodním prostředí.

Provádí široká skupina mikroorganismů, urychlení procesu – zvýšená teplota, je možné zpracovat i materiály s vysokou vlhkostí

- **Hydrolýza**
 - **Acidogeneze**
 - **Acetogeneze**
 - **Methanogeneze**

90 % energie ze substrátu je zachováno ve formě bioplynu, vlastní spotřeba energie je malá: cca 5% teplo, 5% růst biomasy

aerobní proces (kompostování, ČOV): 60% energie do tepla, zbytek na růst biomasy

Mechanismus anaerobního rozkladu - hydrolýza

První fáze rozkladu – **jediná probíhá vně buněk** extracelulárními enzymy.

Při hydrolýze dochází k destrukci makromolekulárních rozpuštěných i nerozpuštěných organických látek na monomery a dále na ve vodě rozpustné látky, které jsou schopny transportu skrze buněčné membrány do buněk, dále vzniká H₂ a CO₂.

Organismy jsou relativně odolné vůči změnám prostředí a vyznačují se rychlým růstem s generační dobou okolo třiceti minut až hodin.

Příklady: *Streptococcae*, *Enterobactericeae* a rody *Bacteroides*, *Clostridium*, *Butylvibrio* a *Eubacterium*.

Mechanismus anaerobního rozkladu - hydrolýza

Optimum pro hydrolýzu:

35 – 60°C

pH 5,5 – 6,5

Využití – intenzifikované oddělené hydrolýzní reaktory



Rychlost hydrolýzy – limitující v případě zpracování špatně rozložitelných tuhých materiálů

Mechanismus anaerobního rozkladu - acidogeneze

Produkty hydrolýzy procházejí dovnitř buněk a jsou rozkládány na **nižší mastné kyseliny, jednoduché alkoholy, CO₂ a H₂.**

Proces probíhá relativně rychle, růstová rychlost mikroorganismů je relativně vysoká. Mikroorganismy tohoto stupně jsou opět odolné.

Proces je samoregulován – inhibován vysokou koncentrací vodíku případně některých mastných kyselin (v koncentracích, které ovšem dávno inhibují methanogenezi)



Mechanismus anaerobního rozkladu - acetogeneze

Při acetogenezi dochází k oxidaci produktů acidogeneze na **vodík, oxid uhličitý a kyselinu octovou**.

Při tomto procesu vzniká stejně jako při acidogenezi vodík, který proces inhibuje. Produkty acidogeneze jsou také oxidovány na kyselinu octovou a oxid uhličitý denitrifikačními a sulfátredukujícími bakteriemi.

Kyselina octová CH_3COOH – nejdůležitější meziprodukt

Ze zástupců můžeme zmínit podle *Syntrophobacter wolinii*.

Mechanismus anaerobního rozkladu - methanogeneze

Finální stadium anaerobního rozkladu - dochází k tvorbě methanu a oxidu uhličitého z přítomných methanogenních substrátů:

- vodík + CO₂
- kyselina octová

Zhruba 70 % methanu v bioplynu vzniká z kyseliny octové

Druhou skupinou jsou hydrogenotrofní methanogeny, které využívají vodík a oxid uhličitý (cca 30% methanu).

Methanogenům mohou výrazně konkurovat denitrifikační a sulfátredukující bakterie – odebírají substrát.

Faktory ovlivňující anaerobní proces

Základní fyzikálně chemické faktory ovlivňující methanizaci jsou

- teplota
- pH
- koncentrace nižších mastných kyselin (NMK)
- složení substrátu
- přítomnost toxických a inhibičně působících látek

Mezi provozní parametry můžeme jmenovat např.

- typ míchání
- způsob dávkování
- homogenita substrátu.

Faktory ovlivňující anaerobní proces - teplota

Teplota významně ovlivňuje průběh všech biochemických procesů.

(v chemii platí pro jednoduché reakce van't Hoffovo pravidlo - při zvýšení teploty systému o 10 °C se rychlost reakce zvýší 1,5 až 3 krát).

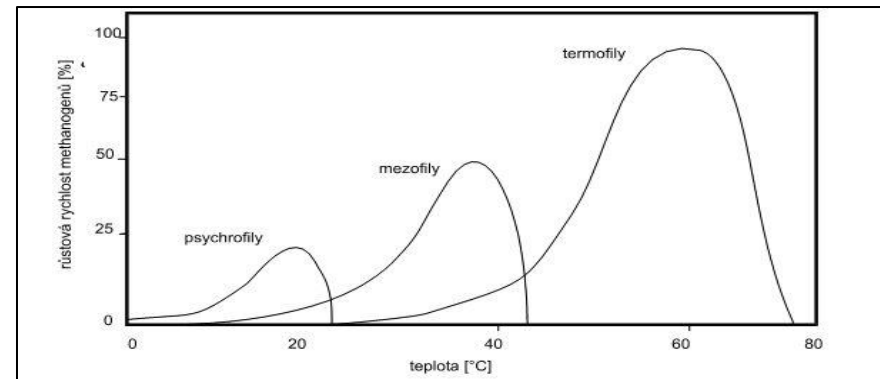
Se změnou teploty dochází ke změnám zastoupení jednotlivých druhů organismů. Dále dochází při vyšší teplotě k zvýšení rozpustnosti některých organických látek, což je přínosné pro související transportní jevy.

kryofilní (0 - 7 °C)

psychofilní (5 - 27 °C)

mezofilní (27 - 40 °C)

termofilní (45 - 60 °C)



Faktory ovlivňující anaerobní proces - pH

Optimální pH pro methanogenezi v literatuře 6,5 - 7,5.

Reálně 7,3 – 8,5

Acidogenům naopak vyhovují nižší hodnoty pH okolo 5,7. Pro udržení pH v požadovaném rozmezí je potřeba dostatečná tlumivá kapacita, která je dána především systémem $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-$ a s NH_4^+ jako majoritním kationtem, dále fosfáty, silikáty aj.

Hodnotu pH nejvíce ovlivňuje produkce a koncentrace nižších mastných kyselin.

pH silně ovlivňuje inhibiční působení většiny nejčastějších inhibitorů NH_3 , H_2S , NMK

Faktory ovlivňující anaerobní proces – koncentrace NMK

Nižší mastné kyseliny jsou nejdůležitějším meziproduktem anaerobního rozkladu organických látek.

Při methanizaci jsou přítomny zejména kyseliny octová, propionová, máselná, mléčná, při vyšším zatížení valerová a kapronová. Koncentrace těchto kyselin závisí na druhu substrátu a průběhu anaerobního procesu.

Je prokázáno, že inhibičně působí pouze volné formy (ne soli kyselin), a to již od koncentrací 40 - 60 mg.l⁻¹. V neutrálním či vyšším pH probíhá methanizace až do koncentrace těchto kyselin cca 10 g.l⁻¹.

Faktory ovlivňující anaerobní proces – složení substrátu

Složení substrátu se výrazně podílí na podílu jednotlivých druhů organismů. Pro dobrý průběh anaerobního rozkladu je důležité, aby substrát měl vyvážený poměr zdrojů uhlíku, makronutrientů i mikronutrientů.

Důležité poměry: **C : O** (oxidační číslo) **C : N**

C : O ovlivňuje obsah methanu ve výsledném bioplynu

C : N ovlivňuje základní stabilitu reakční hmoty a případně i inhibici

Obsah S: výskyt H₂S v bioplynu

Vysoký obsah N: otrava procesu amoniakem

Faktory ovlivňující anaerobní proces – složení substrátu

Výtěžnost methanu závisí kromě vlastní anaerobní rozložitelnosti a obsahu organické hmoty (sušiny) především na jeho oxidačním stupni. Měřítkem oxidačního stupně je průměrné oxidační číslo uhlíkového atomu (POXČ). Čím je toto oxidační číslo nižší, tím je výtěžnost methanu vyšší.

látká	hodnota POXČ
CO ₂	+4
CH ₄	-4

POXČ je přímo úměrné **CHSK** **POXČ = (4 - 1,5 x CHSK) / C_{org}**

Dále platí **CHSKsubstrátu = CHSKmethanu**

1kgCHSK = 0,37 m³ CH₄

Faktory ovlivňující anaerobní proces – složení substrátu

Pokud jsou v molekule organické látky přítomny další prvky, které mohou být v oxidačně redukčních reakcích akceptorem volných elektronů, dochází ke snížení množství elektronů volných pro tvorbu methanu. Dochází tak ke snížení výtěžnosti methanu. Takto působí především kyslík, dusík a síra.

Látka	Sumární vzorec	C	H	O	Mr	TSK (g/kg)	Produkce methanu	% methanu	Produkce bioplynu (m ³ /t)
Methanol	C1H4O1	1	4	1	32	1500,0	563,8	87,4	644,7
Ethanol	C2H6O1	2	6	1	46	2087,0	784,4	87,4	896,9
Kyselina octová	C2H4O2	2	4	2	60	1066,7	400,9	74,9	534,9
Kyselina valerová	C5H10O2	5	10	2	102	2039,2	766,4	82,4	929,5
Glycerol	C3H8O3	3	8	3	92	1217,4	457,5	79,1	578,4
Mastná kyselina C18	C18H36O2	18	36	2	284	2929,6	1101,1	86,08	1279,1
Methan	C1H4	1	4	0	16	4000,0	1503,4	99,96	1503,9
Glukóza	C6H6O6	6	6	6	174	827,6	311,0	68,68	452,8

Faktory ovlivňující anaerobní proces – složení substrátu

Výtěžnost bioplynu z rostlinných substrátů: sumární vzorec rostlinné biomasy – vysoký podíl kyslíku – **bioplyn má nízký obsah methanu**

	Produkce bioplynu m ³ /t	tun sušiny (t/t)	tun CH ₄	tun CO ₂	tun bioplynu
Kukuřičná siláž	223,44	0,32	0,084	0,212	0,295
Travní senáž	162	0,3	0,058	0,160	0,218
Siláž žitná (GPS)	179,4	0,3	0,065	0,177	0,241
Siláž tritikale (GPS)	179,4	0,3	0,065	0,177	0,241
Siláž čiroku	178,56	0,32	0,064	0,176	0,240
Tráva nazeleno	114,95	0,22	0,040	0,118	0,158
Kukuřičná siláž	250*	0,32	0,093	0,237	0,330
Travní senáž	230*	0,3	0,083	0,227	0,310



Faktory ovlivňující anaerobní proces – inhibice

Biologickou aktivitu mikroorganismů potlačují téměř všechny látky, jsou-li přítomny v dostatečně vysokých koncentracích.

To, kdy se projeví inhibiční efekt, závisí na řadě faktorů. Na způsobu dávkování, na pH, na fyziologickém stavu organismů, atd.

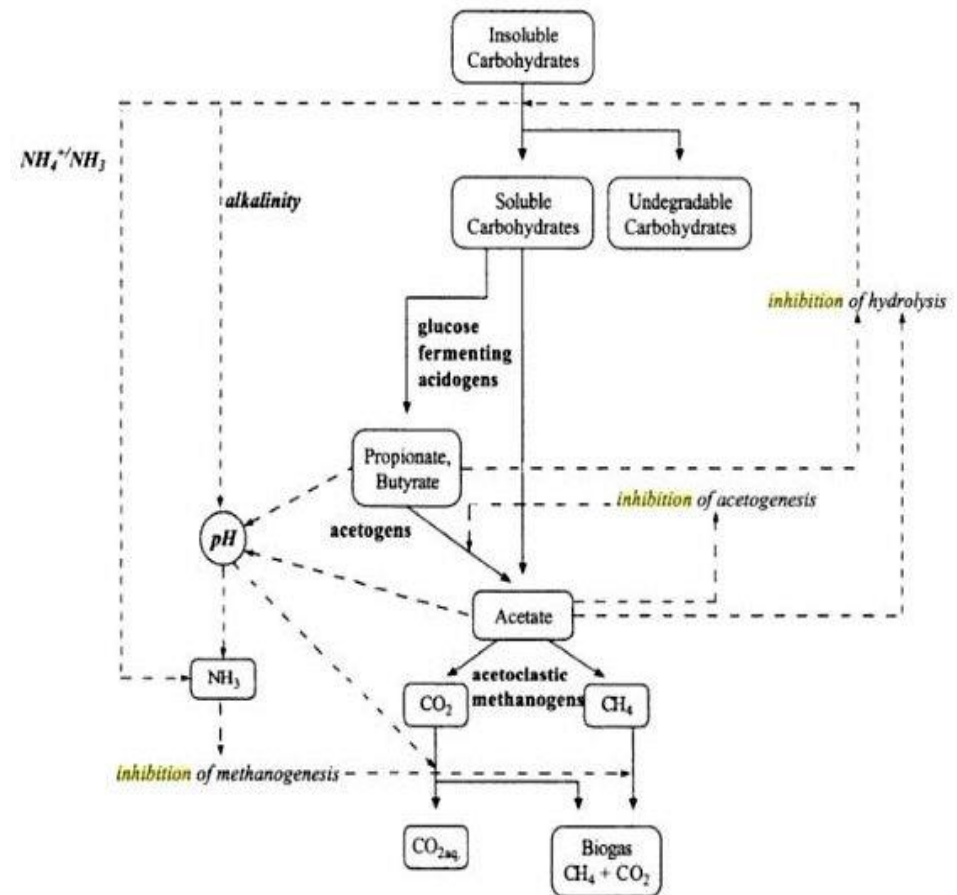
- Inhibiční účinek mastných kyselin
- Inhibiční účinek amoniakálního dusíku
- Inhibiční účinek antibiotik
- Inhibice vlivem nedostatku mikroprvků

Faktory ovlivňující anaerobní proces – inhibice NMK

V běžném provozu zemědělské BPS nejčastější.

Přesnou koncentraci NMK, kdy dochází k inhibici anaerobního procesu není možné stanovit, jelikož inhibiční účinek záleží na mnoha podmínkách (pH, technologické parametry apod.).

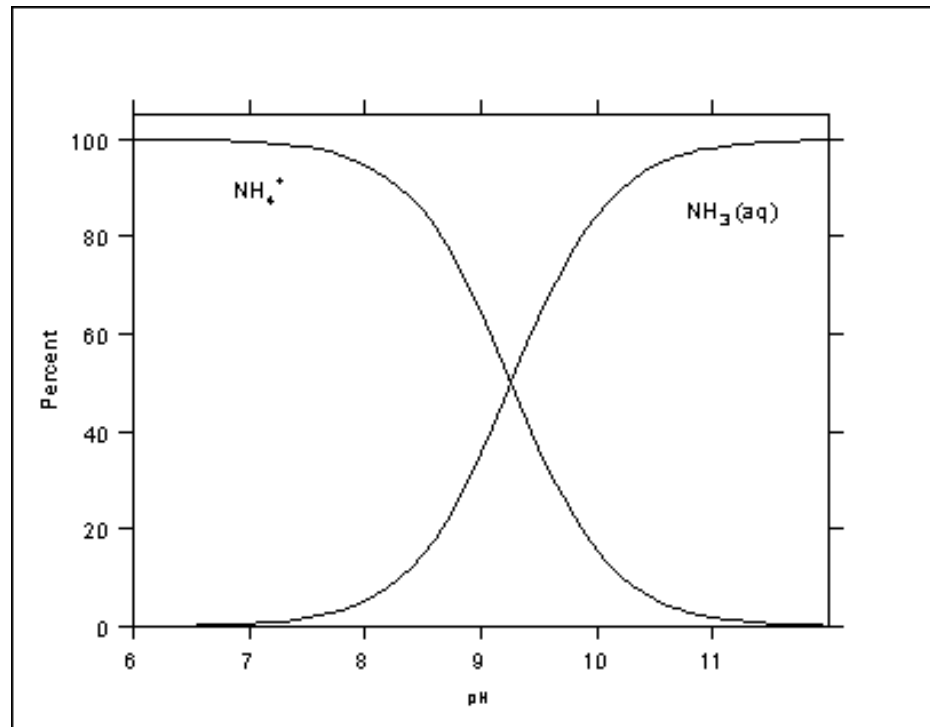
čím nižší pH, inhibice roste



Faktory ovlivňující anaerobní proces – inhibice NH₃

Toxicky na mikroorganismy anaerobního procesu působí výlučně volná forma NH₃ - výskyt ovlivňuje pH a teplota,

čím vyšší pH, inhibice roste



Faktory ovlivňující anaerobní proces – antibiotika

Antibiotika – plísně a mykotoxiny z nezdařilých siláží a okrajů siláží, minoritně medicína zvířat,

Dokáže poškodit i zcela zdravou BPS, dávkování v řádu jednotek tun špatné hmoty. Citlivé jsou methanogeny



Faktory ovlivňující anaerobní proces – inhibice nedostatkem TK

Anaerobní biomasa vyžaduje pro svůj růst a aktivitu enzymů přítomnost nutrientů (N + P) a mikronutrientů – především esenciálních těžkých kovů.

Kov	Jednotka	Kritická koncentrace
Kobalt	mg/kg suš.	1
Měď	mg/kg suš.	50
Železo	mg/kg suš.	100
Mangan	mg/kg suš.	50
Molybden	mg/kg suš.	2
Nikl	mg/kg suš.	5
Selen	mg/kg suš.	0,8
Zinek	mg/kg suš.	100

V případě nedostatečného zastoupení dochází k snížení aktivity methanogenních mikroorganismů, což se projeví růstem koncentrace NMK, je nutno uměle dodávat – např. AGK Fermaxx, Schaumann a další

Výroba bioplynu

Vlastnosti bioplynu:

- bezbarvý plyn charakteristického zápachu

Obsah methanu	45 - 70%
Obsah H ₂ S	20 - 3000 ppm
Obsah H ₂	do 2%
Obsah ostatních složek	1%
Výhřevnost	18 - 24 MJ/m ³

**Výhoda spalování plynu - čistý proces s minimem emisí,
není popel**

Energie v bioplynu: CH₄ = 33,8 MJ/m³ = 9,39 kWh/m³

Cena bioplynu

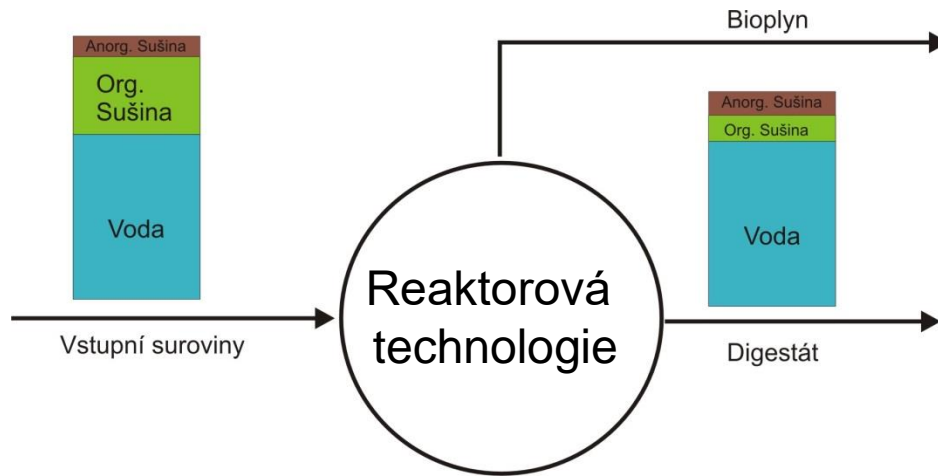
	Cena (Kč/t)	produkce bioplynu (m3/t)	produkce methanu (m3/t)	cena bioplynu (Kč/m3)	cena methanu (Kč/m3)
Kukuřice	1200,0	205,2	108,8	5,8	11,0
Tráva	800,0	175,5	87,8	4,6	9,1
Řízky	250,0	142,5	71,3	1,8	3,5
Mláto	450,0	123,5	67,9	3,6	6,6
Zrno - šrot	3500,0	526,5	305,4	6,6	11,5
Pečivo	3000,0	468,0	271,4	6,4	11,1

Zhodnocení bioplynu

	Kč/m ³	EUR
Výroba elektrické energie bez využití tepla - účinnost KJ 38%, 4,12 Kč/kWh	14,7	0,61
Výroba elektrické energie bez využití tepla - účinnost KJ 42%, 4,12 Kč/kWh	16,2	0,68
Výroba elektrické energie bez využití tepla - účinnost KJ 42%, 3,50 Kč/kWh	12,5	0,52
Výroba elektrické energie bez využití tepla - účinnost KJ 42%, 3,50 Kč/kWh	13,8	0,58
Výroba elektřiny 8 Kč/kWh	31,5	1,31
Využití k výrobě tepla bez podpory (350 Kč/GJ)	10,6	0,44
Výroba elektrické energie s využitím tepla - účinnost KJ 42%, 4,12 Kč/kWh, 350 Kč/GJ	21,6	0,90
Výroba elektrické energie s využitím tepla - účinnost KJ 42%, bez podpory, 350 Kč/GJ	8,9	0,37
Biometan pokročilý	26,0	1,08
Biometan	19,5	0,81

Výroba bioplynu - bioplynové stanice

Specializované zařízení pro výrobu bioplynu z organické hmoty



Vždy tvořeno vstupním objektem, reaktorem, výstupním objektem a jednotkou využití bioplynu



Výroba bioplynu - bioplynové stanice

Podle substrátů: zemědělské, komunální, anaerobní stabilizace na ČOV

Podle typu procesu: mokrá fermentace, suchá fermentace

Podle počtu stupňů: jednostupňové, vícestupňové

V současnosti v ČR cca 575 projektů BPS, z toho cca 10 ks komunálních, 366 MWel, cca 3 pokročilé technologie pro zpracování odpadů

V bioplynu celkem energie: 8-9 TW za rok

Výroba bioplynu – reaktorová technologie

Směšovací reaktory (ideálně míchané): nejčastěji používané typy v provozu, do reaktoru je kontinuálně přiváděn substrát a je reaktor je míchán v celém objemu. Produkce bioplynu je stálá a neměnná.

Výhody: snadná realizace, stabilní provoz, nízké provozní náklady

Nevýhody: část hmoty uniká nezpracována, není možné pracovat při vyšší sušině (max. cca 15 %), neefektivní využití objemu i při nejlepším možném míchání



Kruhové nádrže



Válcové věže



Horizontální hranaté nádrže

Výroba bioplynu – reaktorová technologie

Parametry směšovacích reaktorů:

- Hydraulická doba zdržení (HRT) = V_r/V_s
V_s – denní objem substrátu
V_r – objem reaktoru

Doporučeno min. cca 50 dní

- Objemové zatížení reaktoru $B = (m \cdot c)/V_r$
m – množství substrátu za den
c – koncentrace org. látek

Doporučeno cca 3 – 5 kgOS/m³/den



Ing. Tomáš Rosenberg, PhD.

Nezávislé poradenství

Tel: 724771268

Rosenberg.tom@seznam.cz