

## OCENA ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W PRODUKTACH FERMENTACJI METANOWEJ BIOGAZOWNI ROLNICZEJ „RYBOŁY”

Magdalena JOKA\*, Ewa SZATYŁOWICZ, Piotr OFMAN

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok

**Streszczenie:** Celem pracy było określenie zawartości form ogólnych metali ciężkich (inhibitorów procesu fermentacji metanowej) w produktach i półproduktach fermentacji metanowej z biogazowni rolniczej w miejscowości Ryboły. Przeprowadzone badania obejmują analizę wsadu biogazowni pod kątem form ogólnych metali (Ca, Mg, Cd, Cu, Pb, Zn). Badano materiał pobrany z pierwszego (fermentacja wstępna) i drugiego zbiornika fermentacyjnego oraz ze zbiornika pozostałości pofermentacyjnej. Uzyskano wysokie stężenia form ogólnych Ca i Mg w komorach fermentacyjnych i w pulpie pofermentacyjnej, co spowodowane było użyciem silnie alkalicznej wycierki ziemniaczanej jako substratu biogazowania. Ponadto zaobserwowano, że wzrost zawartości form ogólnych analizowanych pierwiastków powodowany jest zmniejszeniem zawartości suchej masy organicznej, zużytej na produkcję biogazu rolniczego.

*Słowa kluczowe:* biogazownia rolnicza, metale ciężkie, spektrometria absorpcji atomowej.

### 1. Wprowadzenie

Fermentacja metanowa zachodzi przy udziale mikroorganizmów anaerobowych, które rozkładając substancje organiczne wytwarzają biogaz, czyli mieszaninę dwóch głównych składników niepalnego dwutlenku węgla i wysokokalorycznego metanu. Może ona przebiegać zarówno w ekosystemach naturalnych, jak i sztucznie stworzonych przez człowieka, na przykład w biogazowniach rolniczych, ale jedynie w środowisku całkowicie pozbawionym tlenu, promieniowania słonecznego i w odpowiednim zakresie temperatury. Wyróżnia się tu trzy zakresy temperaturowe prowadzenia procesów biogazowania – w biogazowni Ryboły realizowana jest fermentacja mezofilowa 38-43°C. W celu osiągnięcia jak najwyższej efektywności energetycznej w biogazowniach rolniczych optymalizuje się proces na jak największy uzysk metanu w gazie. Cały proces fermentacji metanowej można umownie podzielić na cztery fazy: hydrolizę, kwasogenezę, octanogenezę oraz metanogenezę. Każda z nich wymaga specyficznych warunków środowiskowych i udziału odpowiednich grup mikroorganizmów (Curkowski i in., 2009; Czerwińska i Kalinowska, 2014).

Najpopularniejszymi i równocześnie podstawowymi substratami do produkcji biogazu są odpady pochodzące z hodowli bydła, trzody chlewnej lub drobiu. Natomiast substratami uzupełniającymi są masy roślinne lub odpady z zakładów przetwórstwa spożywczego (Talarowska i in., 2011). Najczęściej materiałem roślinnym jest kukurydza,

żyto, pszenżyto, rośliny bobowate. W celu zapewnienia ciągłości procesu fermentacji metanowej rośliny te są konserwowane, przechowywane oraz dawkowane w postaci kiszonek. Biogazownie rolnicze wykorzystują także odpady pochodzące z gorzelnii, browarów czy mleczarni. Skład surowców do produkcji biogazu ma znaczący wpływ na przebieg procesu fermentacji, a co za tym idzie wpływa na wydajność, skład i jakość produktów gazowych oraz pozostałości pofermentacyjnej (Rutkowski, 2011). Łączenie różnych typów substratów, celem dostarczenia niezbędnych składników do rozwoju mikroorganizmów uczestniczących w poszczególnych etapach fermentacji metanowej, umożliwia otrzymanie wyższych wydajności biogazu. Pozostałością po procesach zachodzących w biogazowni jest tak zwany poferment (pulpa pofermentacyjna). Poferment znajduje zastosowanie do bezpośredniego nawożenia gleby lub jako wysokojakościowy materiał do przygotowania różnego rodzaju kompostów (Pilarski i in., 2010).

Jednym z głównych inhibitorów procesu fermentacji metanowej może być obecność metali we wsadzie komór fermentacyjnych, głównie metali ciężkich (Fabbri i Mignani, 2007). Może być to w dużym stopniu ograniczone poprzez stosowanie segregacji u źródła lub wybór materiałów o niskiej zawartości metali ciężkich. Nie wszystkie metale mają negatywny wpływ na proces fermentacji. Niektóre, na przykład rozpuszczalne formy Na, Mg, Ca, Fe i pierwiastki śladowe, takie jak: Cu, Ni czy Co, są potrzebne do wzrostu mikroorganizmów przeprowadzających proces fermentacji (Jędrzak, 2007).

\* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: m.joka@pb.edu.pl

Oznaczanie zawartości metali ciężkich jest istotne, zwłaszcza gdy rośliny stanowiące materiał uzupełniający do produkcji biogazu pochodzą z terenów zanieczyszczonych. Wówczas w pulpie pofermentacyjnej poddawanej procesowi kompostowania możliwy jest względny wzrost stężenia tych metali (Jerzykiewicz, 2004). Wiedza o zawartości metali w odpadach, na przykład w pofermentacie, jest także niezbędna przy planowaniu wykorzystania ich jako materiału organicznego do nawożenia pól uprawnych (Talarowska i in., 2011).

Celem badań było określenie ilościowe zawartości wybranych metali w badanych produktach i półproduktach procesu fermentacji metanowej z biogazowni rolniczej Ryboły. Określenie zawartości metali w poszczególnych komorach fermentacyjnych jest dość ważnym czynnikiem, ponieważ daje podstawę do doskonalenia procesu z użyciem wybranych substratów lub mieszanin.

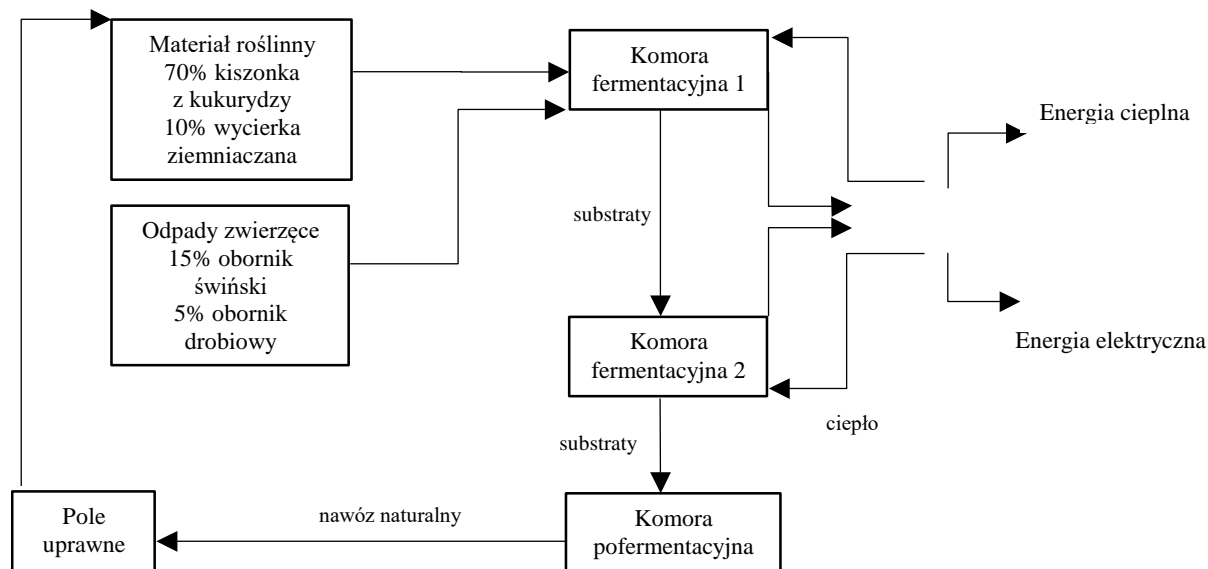
## 2. Materiały i metody

Badania zostały prowadzone na próbkach materiałów z dwóch komór fermentacyjnych (próbka 1 i 2) oraz komory pofermentacyjnej (próbka 3) z biogazowni rolniczej mieszczącej się w miejscowości Ryboły, woj. podlaskie. Produkowany biogaz spalany jest w dwóch silnikach kogeneracyjnych o łącznej mocy 1 MW. Energia elektryczna sprzedawana jest do lokalnej sieci energetycznej, a energia cieplna wykorzystywana na potrzeby własne biogazowni. Na rysunku 1 przedstawiono schemat technologiczny biogazowni.

Inwestycja została zrealizowana w latach 2012-2014. W skład kompleksu biogazowni wchodzi zbiornik

zasypowy do przyjmowania substratu wraz z układem przepompowującym materiał do dwóch komór fermentacyjnych i komory pofermentacyjnej, układ spalania i odsiarczania powstałego biogazu. Wymiary komór fermentacyjnych i inne parametry biogazowni zamieszczone zostały w tabeli 1. Wszystkie trzy zbiorniki pełnią jednocześnie rolę magazynu biogazu (przestrzeń nad substratem oraz pod kopułami wykonanymi z elastycznego materiału jest wypełniona biogazem). Instalacja biogazowni jest ponadto zaopatrzona w pochodnię awaryjną, która spala nadmiar biogazu, zestaw filtrów węglowych do odsiarczania biogazu, trafostację do przekazywania i pomiaru energii elektrycznej do PGE oraz agregat prądowłoczy, który zasila całą instalację w przypadku przerw w dostawie prądu (<http://biogazowniakropokroku.pl/pierwsza-na-podlasiu>).

W badanych próbkach oznaczane zostały formy ogólne wybranych metali metodą spektrometrii absorpcji atomowej techniką płomieniową. Analizę wykonano za pomocą spektrometru AAS Varian AA-100. Przed pomiarami na absorpcyjnym spektrometrze atomowym, próbki pobrane z komór fermentacyjnych i z pulpy pofermentacyjnej wysuszono wstępnie w 105°C i zmielono, następnie spalono w piecu muflowym w temperaturze 550°C, a popiół został poddany procesowi mineralizacji. Do mineralizacji użyto wody królewskiej, to jest mieszaniny stężonego kwasu solnego i azotowego w stosunku objętościowym 3:1. Po mineralizacji ilościowo próbkę przelano (przez sącdek) do kolby o objętości 50 ml i uzupełniono wodą destylowaną. Tak przygotowane roztwory poddano analizie pod kątem zawartości metali (Ca, Mg, Cd, Cu, Pb, Zn).



Rys. 1. Schemat technologiczny biogazowni w Rybołach

Tab. 1. Parametry pracy biogazowni rolniczej w Rybołach (Źródło: Opracowane własne)

Moc biogazowni	1,052 MW
Zbiornik fermentacyjny	2 szt. o wymiarach: średnica – 30 m, wysokość – 6 m
Zbiornik pofermentacyjny	1 szt. o wymiarach: średnica – 32 m, wysokość – 8 m
Kogenerator	2 szt. o mocy: 400 MW i 600 MW
Substrat	70% kiszonka z kukurydzy 10% wycierka ziemniaczana 15% obornik świński 5% obornik drobiowy
Temperatura procesu	38-43°C
Ilość przepompowywanego substratu między zbiornikami	30-35 m <sup>3</sup>
Dzienny wsad	42-44 t
Wydajność produkcji energii	1,6-1,8 t kiszonki kukurydzianej/1 MWh
Zużycie biogazu do produkcji energii	480 m <sup>3</sup> /1 MWh
Dzienna produkcja biogazu	11000-11600 m <sup>3</sup>
Dzienna produkcja energii elektrycznej	23-24 MWh

### 3. Wyniki badań

W tabeli 2 przedstawiono wyniki wykonanych oznaczeń zawartości form ogólnych wybranych metali. Zawartości pierwiastków podano w przeliczeniu na kg suchej masy badanego materiału organicznego. Zawartość Ca i Mg jest 100 lub 1000 razy większa w porównaniu do zawartości Cd, Cu, Pb czy nawet Zn. Makroelementy, takie jak wapń i magnez, w badanych próbach pełnią funkcję regulatorów odczynu, utrzymując pH substratów i produktów na poziomie bliskim obojętnemu. Ponadto, wapń stabilizuje aktywność wielu enzymów, między innymi ATPazy, fosfolipazy, amylazy (Starck, 2007; Talarowska i in., 2011).

Na rysunku 2 zobrazowano zmiany zawartości metali wraz z przejściem substratów do kolejnych etapów fermentacji metanowej. Wzrastająca zawartość form ogólnych pierwiastków: Ca, Mg, Cd, Cu, Pb, Zn powodowana jest zmniejszeniem stężenia suchej masy organicznej, która w trakcie trwania procesu zostaje sukcesywnie zużywana na produkcję biogazu.

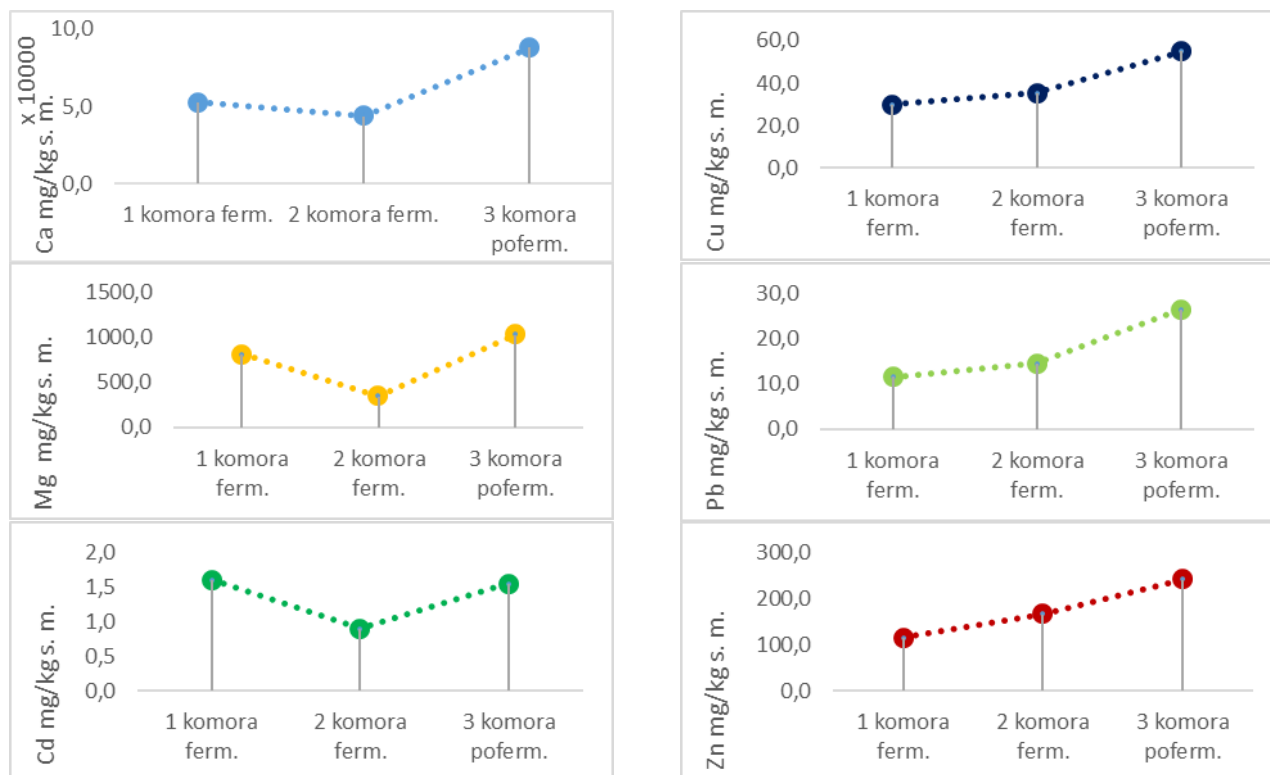
Według niemieckich badaczy (Kaltschmitt i Hartmann, 2001) stężenia Ca od około 2800 mg/kg i stężenia

Mg od około 2400 mg/kg mogą istotnie hamować proces fermentacji metanowej. Zbyt duża zawartość Ca i Mg we wszystkich zbiornikach biogazowni spowodowana jest wysokim udziałem silnie alkalicznej wycierki ziemniaczanej w całym składzie substratu dostarczanego do pierwszej komory fermentacyjnej. Może to powodować zmniejszenie efektywności produkcji biogazu. W celu podwyższenia wydajności procesu należałoby zmniejszyć udział wycierki na rzecz gnojowicy bydlęcej lub gnojowicy trzody chlewnej.

Analizując skład masy pofermentacyjnej pod względem zawartości Cd, Pb, Cu, Zn w porównaniu do składu masy pofermentacyjnej produkowanej w szwedzkich biogazowniach z gnojowicy świńskiej i bydlęcej, gdzie stężeniach tych pierwiastków wynosiły: 0,3 Cd mg/kg s.m., 4,1 Pb mg/kg s.m., 113,0 Cu mg/kg s.m., 375 Zn mg/kg s.m., można stwierdzić, że jedynie zawartość Zn była niższa (Szymańska, 2011). Powodem tego jest inny rodzaj substratów stosowanych do procesu fermentacji metanowej. Podwyższona zawartość ołowiu może być spowodowana użytą kiszonką kukurydzianą, która pochodziła z zanieczyszczonych terenów, znajdujących się w pobliżu drogi szybkiego ruchu.

Tab. 2. Zawartość form ogólnych wybranych metali w produktach i półproduktach fermentacji metanowej

	Ca	Mg	Cd	Cu	Pb	Zn
	mg/kg s. m.					
Wsad z I komory fermentacyjnej	52819,0	815,8	1,6	30,1	11,5	115,5
Wsad z II komory fermentacyjnej	43771,3	343,5	0,9	35,3	14,5	165,3
Wsad z komory pofermentacyjnej	87857,5	1030,3	1,6	55,0	26,5	240,3



Rys. 2. Zawartość form ogólnych wybranych metali w próbkach

#### 4. Dyskusja

Wykorzystanie odpadów, w tym produktów roślinnych pochodzących z rolnictwa, przyczyniło się do rozwoju małych biogazowni rolniczych generujących moc od 0,5 MW do 1 MW. Rozwój tego typu instalacji pociąga za sobą konieczność wykonywania badań, które pozwolą na optymalizację procesu biozgazowania i poprawę ich funkcjonowania. Charakterystyka parametrów, przy których proces fermentacji metanowej jest najkorzystniejszy, w kontekście pozyskiwania metanu, ma przede wszystkim ogromne znaczenie ekonomiczne. Zwiększenie zawartości  $\text{CH}_4$  w produkowanym gazie zwiększa ilość energii uzyskanej z zadawanych substratów. Zapewnienie odpowiednich warunków środowiskowych mikroorganizmom jest istotne, by proces ten przebiegał bez zakłóceń i przekłada się na możliwie maksymalny rozkład biomasy do produktów gazowych. Część mikroorganizmów biorących udział w fermentacji metanowej jest wrażliwa na niektóre substancje chemiczne, które są dostarczane z surowcami i stają się produktami i półproduktami całego procesu. Substancjami niekorzystnie wpływającymi na proces fermentacji są metale ciężkie, jak na przykład: Cu, Ni, Cr w ilościach powyżej  $100 \text{ g/m}^3$ . Na, Ca czy Mg stają się toksyczne w ilości powyżej  $240 \text{ g/m}^3$ . Negatywny wpływ mają też detergenty i pestycydy zawarte w masie dostarczonej do komory fermentacyjnej (Lewandowski, 2006; Jędrzak, 2007; Curowski i in., 2009). W związku z tym, istotną staje się stała kontrola makro i mikroelementów w substratach stosowanych w procesie fermentacji metanowej, jak i w produktach i półproduktach procesu.

#### 5. Wnioski

- Wysokie stężenie form ogólnych Ca i Mg zaobserwowane w całym cyklu fermentacyjnym jest powodem zastosowania zbyt dużej ilości wycierki ziemniaczanej (bogatej w/w pierwiastki) we wsadzie biogazowni.
- Wzrastająca zawartość form ogólnych pierwiastków: Ca, Mg, Cd, Cu, Pb, Zn powodowana jest zmniejszeniem stężenia suchej masy organicznej (na produkcję biogazu). Stężenie metali ciężkich we wsadzie biogazowni zbliżone jest do typowego dla instalacji o podobnych warunkach karmienia.
- Stwierdzone zawartości poszczególnych analizowanych metali, oprócz stężenia Mg, w tym metali będących inhibitorami procesu fermentacji metanowej, nie powinny wykazywać negatywnego wpływu na proces fermentacji.

#### Literatura

- Curkowski A., Mroczkowski P., Oniszk-Poplawska A., Wiśniewski G. (2009). Biogaz - Produkcja i Wykorzystanie. *Mazowiecka Agencja Energetyczna*, Warszawa.
- Czerwińska E., Kalinowska K. (2014). Warunki prowadzenia procesu fermentacji metanowej w biogazowni. *Inżynieria Rolnicza Ogrodnicza Leśna*, 2/2014, 12-14.
- Fabbri R., Mignani N. (2007). Electrical Power Obtained from Burning Landfill Gas Into a Gas Turbine Generator: Experience After One Year of Operation. *TUMA Turbomach*.
- Jerzykiewicz M. (2004). Analityczne metody badań dojrzałości kompostów. W: „Metody badań substancji humusowych

- ekosystemów wodnych i lądowych”. D. Gołębiowska (red.), *Wydawnictwo AR w Szczecinie*, 35-45.
- Jędrzak A. (2007). *Biologiczne Przetwarzanie Odpadów. Wydawnictwo Naukowe PWN*, Warszawa.
- Kaltschmitt M., Hartmann, H. (2001). *Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren. Springer Verlag*, Berlin, Heidelberg, New York.
- Lewandowski W.M. (2006). *Proekologiczne Odnawialne Źródła Energii. WNT*, Warszawa.
- Pilarski K., Dach J., Mioduszevska N. (2010). Comparison of efficiency of methane production from liquid muck and dung with refined glycerin addition. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*, Vol. 55, No. 2, 78-81.
- Rutkowski K. (2011). Analiza wydajności oraz składu biogazu w biogazowni o mocy 1MW. *Inżynieria Rolnicza*, Vol. 6, No 132, 173-178.
- Starck Z. (2007). *Gospodarka Mineralna Roślin. Wydawnictwo Naukowe PWN*, Warszawa.
- Szymańska M. (2011). Praktyczne aspekty wykorzystania substancji pofermentacyjnej jako nawozu naturalnego, Kielce.
- Talarowska A., Niemiałkowska-Butrym I., Sokołowska Z., Boguta P. (2011). Zawartość węgla i kationów metali w wybranych odpadach organicznych pod kątem wykorzystania ich do produkcji biogazu. *Acta Agrophysica*, Vol.18, No. 1, 161-172.

#### ASSESSMENT OF HEAVY METAL CONTENT IN PRODUCTS OF METHANE FERMENTATION OF AGRICULTURAL BIOGAS PLANT “RYBOŁY”

**Abstract:** The aim of the study was to determine the content of the general forms of heavy metals (inhibitors of methane fermentation process) in the products and intermediates products of methane fermentation of agricultural biogas plant placed in Ryboły village. The research includes the analysis of the presence in biogas plant feed general forms of metals (Ca, Mg, Cd, Cu, Pb, Zn). Material was taken from the first (pre-fermentation) and second fermentation tank and from the vessel digestate. Received high levels of general forms of calcium and magnesium in the tested materials can be caused by using too much poultry manure feed. Furthermore, it was observed that the increase in the content of the general form of the analyzed elements is caused by a reduction in the concentration of the organic dry, used for the production of biogas.