

METODIKA TESTU ZBYTKOVÉ PRODUKCE BIOPLYNU Z DIGESTÁTU

1. Zdůvodnění testu zbytkové produkce bioplynu

Hodnota zbytkové produkce bioplynu umožňuje posoudit míru stability výstupu z kteréhokoli stupně anaerobní fermentace (sériově řazené fermentory, uskladňovací nádrže) a tím nepřímo účinnost procesu. Stabilita digestátu je míněna jako stav, kdy materiál dále nepodléhá intenzivním biologickým rozkladným procesům, které jsou doprovázeny vývinem pachových látek, je tedy stabilizován pro další zacházení.

Dostatečně účinná anaerobní fermentace zanechá ve fermentačním zbytku organické látky pomalu a obtížně rozložitelné za daných technologických podmínek, a pokud podrobíme vzorek takového výstupu další anaerobní kultivaci, produkce bioplynu je pomalá a nízká. Při snížené účinnosti fermentace, která může mít různé důvody, zůstává ve fermentačním zbytku ještě dostatek dobře rozložitelných látek a vzorek při kultivaci produkuje větší množství bioplynu a vyšší rychlostí.

Některé bioplynové stanice (hlavně na průmyslové organické odpady) mohou být vzhledem k dobře rozložitelným substrátům projektovány na relativně krátkou dobu zdržení proti bioplynovým stanicím např. zemědělského typu. V takových případech jde o intenzivní proces, který je logicky náchylnější na změny v technologii nebo technickém stavu zařízení. Kontrolou dobré funkce stanice může být právě test zbytkové produkce bioplynu za přesně stanovených a srovnatelných podmínek.

2. Princip testu

Cílem testu zbytkové produkce bioplynu je stanovení a zhodnocení míry anaerobního rozkladu zbytkových organických látek v neupraveném a neřaděném vzorku digestátů z anaerobních fermentorů a uskladňovacích nádrží bioplynových stanic za přesně definovaných podmínek tlaku, teploty a provedení anaerobní kultivace.

3. Pracovní postup

3.1. Odběr a transport vzorku

Odběr vzorku začíná volbou správné doby a způsobu odebrání a odběrového místa. Při semikontinuální dávkování substrátu je nejvhodnější odebrat vzorek na konci cyklu před další dávkou. Odběrové místo by mělo zaručit reprezentativní vzorek fermentační směsi z aktivně využívaného objemu fermentoru. Vzorek se vždy odebírá bezprostředně za fermentorem. Vzorek nesmí být odebírán až po případném průchodu postfermentační hygienizační jednotkou, zařízením na odvodnění fermentačního zbytku nebo za procesem, působícím negativně na mikrobiologické složení odebíraného vzorku, pak se vzorek odebere před těmito zařízeními. "

Před odběrem je nutno nechat odtéci obsah odběrových potrubí a armatur. Odběrové nádoby by neměly být skleněné, je vhodné použít širokohrdlé lahve vyrobené z lineárního

(nízkotlakého) polyethenu nebo podobného materiálu s dostatečnou roztažností. Nádoby by neměly být úplně plynotěsně uzavřeny, ale dovolovat vyrovnávání tlaku uvnitř nádoby s atmosférickým tlakem (např. nedotažením uzávěru nebo zapíchnutím jehly do pružného těsnění).

Dále je velmi důležitá doba transportu a časová prodleva mezi odebráním vzorku a nasazením testu a teplotní podmínky během tohoto období. Vzorek by měl být dopraven k testům co nejdříve, maximální doba od odběru vzorku do dodávky do laboratoře je 36 hodin, rozmezí teploty při přepravě je 10 – 20 °C, v teplých obdobích je nutná izolovaná přepravka s chladicí vložkou. Vyšší teplota při přepravě dovoluje pokračování procesu anaerobního rozkladu, zkresluje výsledky stavu kultury a vzniká nebezpečí natlakování a prasknutí přepravních nádob, pokud jsou pevně uzavřeny. Také není vhodné zchlazení vzorku na méně než 10 °C po delší dobu, protože dochází k inhibici hlavně methanogenních bakterií.

Způsob odběru a transportu vzorku má velký vliv na vypovídací hodnotu výsledku. Dlouhá doba transportu při nižších teplotách způsobuje dlouhou lagovou fázi na křivce produkce bioplynu, v bioplynu v této fázi převažuje hlavně oxid uhličitý, methanu bývá kolem 20 – 30 %, odezva není adekvátní původnímu charakteru kultury. Dlouhá doba transportu při vyšších teplotách ovlivňuje hlavně vzorky s vysokou aktivitou a zbytkovým substrátem v mediu, snižuje koncentraci dostupných organických látek i rychlost produkce bioplynu. Při vyhodnocování testu je potom potřeba tyto skutečnosti zaznamenat a výsledek již není tak jednoznačný. Obecně lze konstatovat, že čím je vyšší provozní teplota fermentoru, aktivnější kultura pracující při vyšším zatížení, tím je vzorek takové kultury citlivější na zacházení a na dobu přepravy.

3.2. Analytická charakteristika vzorku

Před nasazením zkoušky je nutno provést následující analýzy:

- Stanovení veškerých látek (sušina vzorku)
- Ztráta žíháním veškerých látek (organická sušina vzorku)
- Stanovení pH

Pokud je pH vzorku nižší než 7, je nutné pH upravit přidávkem fosfátového pufru na pH 7. Produkce bioplynu je ale nutná vztahovat k původnímu objemu vzorku.

Pro podrobnější charakteristiku vzorku je vhodné stanovení CHSK, amoniakálního dusíku a nižších mastných kyselin.

Metodika analýz je uvedena v Horáková M. a kol.: Analytika vody, VŠCHT, Praha, 2003.

3.3. Provedení testu stability

Kultivace je prováděna v plynotěsně uzavíratelných baňkách opatřených septem pro odběr a měření produkovaného plynu. Kultivační objemy je možno volit podle množství dodaného vzorku a velikosti kultivační baňky, nejčastěji 200 až 500 ml. V kultivační baňce je 75 % prostoru pro kapalnou fázi a 25 % prostoru pro plynnou fázi. Každý vzorek je nutno nasadit minimálně ve třech paralelních kultivacích.

Po nadávkování příslušného objemu vzorku (objemově nebo vázkově) do baněk je plynový prostor všech baněk 3 minuty proplachován plynným dusíkem a po té plynotěsně uzavřen septem.

Baňky jsou umístěny do temperovaného prostoru s konstantní teplotou 35 °C. Po vytemperování baněk na danou teplotu (asi 1 hodina) je uvolněn tlak uvnitř baňky pomocí injekční jehly zavedené skrz septum a vyrovnán s vnějším atmosférickým tlakem. Tímto je test odstartován.

Produkce plynu se zpravidla měří denně, zpočátku i v kratších intervalech, v případě testů s nízkou produkcí se interval přizpůsobí rychlosti produkce. Před každým měřením je obsah baňky opatrně ručně protřepán. Kontinuální míchání není v testech nutné, směs je dostatečně míchána bublinkami vznikajícího plynu a protřepáním při měření, intenzivní míchání může snižovat výsledky testu. Bioplyn může být odebírán k chromatografické analýze po změření vyprodukovaného objemu. Produkce bioplynu může být měřena objemově nebo tlakově.

Objemové měření je prováděno plynovou byretou s vyrovnávací baňkou, naplněnou uzavírací kapalinou, což je nasycený roztok chloridu sodného (NaCl) okyselený kyselinou chlorovodíkovou (HCl) pod pH 4,5. Nízké pH minimalizuje rozpouštění CO₂ v uzavírací kapalině, pro vizuální kontrolu pH je vhodné přidat acidobazický barevný indikátor metyloranž, který je v této oblasti červený. Plynová byreta musí být umístěna v teplovzdušném boxu temperovaném na teplotu testu zároveň s kultivačními baňkami. Při měření je byreta propojena s plynovým prostorem baněk hadičkou ukončenou injekční jehlou, která propíchně septum kultivační baňky, odečítá se objem plynu v byretě po vyrovnání hladin uzavírací kapaliny v byretě a ve vyrovnávací nádobce.

Tlakové měření je prováděno zkalibrovaným tlakovým senzorem. Během měření, zejména pokud jsou vysoké produkce bioplynu, je vhodné v určitých intervalech vyrovnat tlak v kultivační baňce s atmosférickým tlakem a sečítat tlakové přírůstky. Příliš vysoký tlak v kultivační baňce působí snížení produkce bioplynu. Tlakový senzor umožňuje kontinuální měření, pokud je napojen na registrační zařízení.

3.4. Vyhodnocení testu stability

Test stability vyhodnocujeme po 20 dnech kultivace. Celková objemová produkce bioplynu v paralelně nasazených kultivacích jednoho vzorku je zprůměrována. Získanou objemovou produkcí je nutné přepočítat na suchý plyn a normální podmínky, vztáhnout na hmotnost sušiny vzorku v kultivační baňce a uvádět jako litry bioplynu vyprodukované kilogramem sušiny vzorku.

Zbytkovou produkci bioplynu vypočítáme podle následujícího vzorce:

$$ZPB = \frac{V_{bp} * 1000 * 0,8372}{V_d * VL}$$

kde je

ZPB - zbytková produkce bioplynu (l/kg VL)

V_{bp} - průměr naměřených kumulativních produkcí bioplynu za 20 dnů kultivace z paralelně nasazených kultivačních baněk (ml)

V_d - objem vzorku digestátu v kultivační baňce (ml)

VL - koncentrace veškerých látek (sušiny) ve vzorku digestátu (g/l)

0,8372 - koeficient přepočtu objemu plynu s rovnovážnou vlhkostí při 35 °C na objem suchého plynu za normálních podmínek (0 °C a 101,3 kPa)

Produkce bioplynu z hmotnostní jednotky sušiny nebo organické sušiny vzorku je závislá na množství a charakteru zbytkových nerozložených látek ve vzorku a tím na kvalitě a době předchozí fermentace. Tato hodnota nám nejlépe charakterizuje účinnost fermentace a tedy stabilitu digestátu.

4. Související literatura

ČSN EN ISO 10634 Jakost vod – Pokyny pro přípravu a zpracování ve vodě těžko rozpustných organických látek pro následující hodnocení jejich biologické rozložitelnosti ve vodním prostředí. ČNI 1997

ČSN EN ISO 11734 Jakost vod - Hodnocení úplné anaerobní biologické rozložitelnosti organických látek kalem z anaerobní stabilizace - Metoda stanovení produkce bioplynu, ČNI 1999

Horáková M. a kol.: Analytika vody, VŠCHT, Praha, 2003

Zábranská J. a kol. (1997) Laboratorní metody v technologii vody. *Kinetika anaerobního rozkladu, 7/1-7/12, Anaerobní rozložitelnost organických látek, 8/1-8/8*, skripta FTOP, VŠCHT Praha, ISBN-80-7080-272-3

Zábranská J. a kol. (2009) Testy zbytkové produkce bioplynu z digestátu z bioplynových stanic. Výzkumná zpráva pro VÚV TGM, SD 217618100