

Mikroelementy w biogazowni rolniczej

Mikroelementy są coraz częściej stosowanym suplementem przy produkcji biogazu. Czym są, jak działają i jakie są ich rodzaje?

DR INŻ. ARTUR OLESIEKIEWICZ, POLBIOTECH LABORATORIUM SP. Z O.O.



Biogazownie rolnicze w Polsce są coraz częściej zasilane odpadami pochodzącymi z przemysłu rolno-spożywczego. Ta skądinąd korzystna z punktu widzenia ekologii tendencja, pojawiła się wskutek ekonomicznej zapaści rynku OZE i poważnych problemów finansowych biogazowni. Inwestorzy już dawno rozpoczęli poszukiwania tanich źródeł substratu, którymi mogą zastąpić drogą kiszonkę z kukurydzy i efektywnie zasilić swoje instalacje. O ile na ogół poprawia to ekonomikę produkcji biogazu, to jednocześnie często jest przyczyną problemów natury biotechnologicznej. Odpady charakteryzują się bardzo zróżnicowanymi i zmiennymi właściwościami. Mają różną formę, konsystencję, teksturę, zawartość związków organicznych i mineralnych. To powoduje, że instalacje doskonale przystosowane do wykorzystywania w roli surowców kiszonki z kukurydzy i gnojowicy, nie zawsze dobrze radzą sobie przy dozowaniu substratów, które mają inne właściwości fizykochemiczne. Bakterie uczestniczące w fermentacji metanowej nie funkcjonują dobrze w warunkach często zmieniających się pożywek. W związku z tym stosowanie odpadów naraża właściciela biogazowni na brak stabilnej produkcji

biogazu i energii, a więc na zmienne, niestabilne przychody. Niekiedy konieczne jest poniesienie dodatkowych kosztów w celu ratowania przeciążonego procesu.

Tworzenie preparatów dedykowanych dla konkretnej biogazowni ma sens tylko wówczas, gdy trafia do niej stabilny, niezmienny strumień substratów, których skład chemiczny i zawartość mikroelementów są względnie stałe i przewidywalne

Stosowanie odpadów jako głównego źródła biomasy do produkcji biogazu wymaga szczególnego nadzoru biotechnologicznego. Składa się na to kontrola jakości wsadu oraz oznaczanie wartości kilku parametrów chemicznych, charakteryzujących masę fermentującą. Jednym z wielu są stężenia kluczowych dla procesu fermentacji mikroelementów, czyli jonów metali, których obecność na określonym poziomie jest niezbędna dla efektywnego rozkładu związków organicznych i ich biotransformacji do składników biogazu.

Te metale to przede wszystkim: nikiel (Ni), kobalt (Co), selen (Se), molibden (Mo), mangan (Mn), cynk (Zn), żelazo (Fe), miedź (Cu), wanad (V), bor (B). Nie bez znaczenia jest też obecność w odpowiednich stężeniach: fosforu (P), potasu (K), wapnia (Ca), magnezu (Mg) i siarki (S). Metalami niepożądanymi w fermentorze z uwagi na ich toksyczne oddziaływanie są: ołów (Pb), chrom (Cr), rtęć (Hg) i kadm (Cd).

Obecność mikroelementów w fermentorze ma niebagatelne znaczenie. Większość z nich występuje w masie fermentującej w bardzo niskich stężeniach (od setnych części miligramu do kilkudziesięciu miligramów/kg), a mimo to ich obecność, lub przeciwnie – ich deficyt – mają często decydujący wpływ na możliwość utylizacji w biogazowni określonych rodzajów odpadów.

Jak działają mikroelementy?

Najlepiej wyjaśnić to przez analogię. Mikroelementy są jak klucz w stacyjce samochodu, który umożliwi uruchomienie silnika. W fermentorze tym samochodem lub silnikiem są enzymy, cząsteczki białek syntetyzowane przez bakterie i wydzielane zarówno do wnętrza ich komórek, jak i na zewnątrz – do masy fermentującej. Przyłączenie się

REKLAMA

ROZWIĄZANIA DLA SEKTORA BIOGAZU



www.flexsolutions.nl

Kontakt w Polsce:
hubert_exterkate@o2.pl, + 48 601 947 548

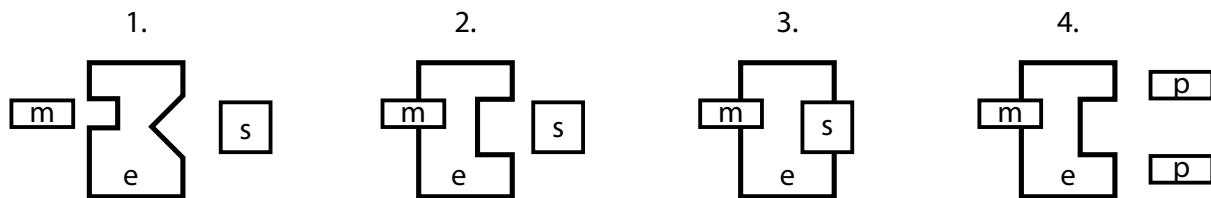
FLEXSOLUTIONS
innovators in technical textile products

atomu ściśle określonego metalu do ściśle określonego typu cząsteczki białka powoduje, że nabiera ona właściwej formy, kształtu i zyskuje tzw. aktywność katalityczną. W pewnym uproszczeniu można powiedzieć, że zmiana kształtu cząsteczki enzymu po przyłączeniu kofaktora (czyli np. atomu Ni, Se lub Zn) powoduje, że pasują do niego jak puz-

destabilizuje fermentację metanową. W środowisku bioreaktora mogą być obecne enzymy nieaktywne, bo wskutek niedoborów mikroelementów nie mogą przyłączyć kofaktora. Może się też zdarzyć, że zamiast właściwego kofaktora przyłączy się inny atom (np. Pb, Hg, Cr, Cd i in.), który skutecznie i definitywnie zablokuje i zdeaktywuje enzym.

kiej formie występują i jakie są wzajemne proporcje między nimi.

Na rynku produktów dla biogazowni są dostępne preparaty, które służą do suplementacji mikroelementów. Mają postać płynów lub produktów sypkich, proszków pakowanych w worki. Ważną cechą tych preparatów jest fakt, że występują w sprzedaży w wariacie uni-



► Rys. 1. Wpływ kofaktora (m – mikroelement, jon metalu) na działanie enzymu (e); s – substrat, p – produkt

zle lub jak klucz do zamka cząsteczki substratu, które enzym ma przekształcić. Dzięki temu wiele enzymów może katalizować (przyspieszać) setki i tysiące przemian biochemicznych, jakie zachodzą podczas fermentacji i prowadzą do wyprodukowania małej cząsteczki metanu z cząsteczek celulozy, skrobi, tłuszczów, białek i kwasów nukleinowych oraz innych, które budują materiał organiczny obecny w dozowanych do fermentora substratach. Jedna molekula enzymu prowadzi katalizę wielokrotnie i nie zużywa się bardzo szybko, jeżeli tylko działa w warunkach (pH, temperatura, zasolenie i in.) dla niej optymalnych. Często brak lub nadmiar mikroelementów staje się czynnikiem limitującym szybkość tych przemian i hamuje lub

Właściwe stężenia mikroelementów

W literaturze naukowej można odszukać dane na temat zalecanych, optymalnych, minimalnych i maksymalnych poziomów poszczególnych pierwiastków. Nie są to jednak wartości, których należy trzymać się jak dogmatu, ponieważ różni naukowcy piszą o różnych stężeniach, które wahają się w dość szerokich granicach. Z własnej praktyki mogę stwierdzić, że zarówno minimalne, jak i maksymalne bezpieczne stężenia metali w masie fermentującej mogą być bardzo zróżnicowane i zależne od tego, w jakich warunkach i w oparciu o jakie substraty zachodzi produkcja biogazu. Ważne są nie tylko stężenia poszczególnych pierwiastków, ale również to, w ja-

wersalnym lub dedykowanym. Dostawcy preparatów mikroelementów często nie ujawniają szczegółów dotyczących ich składu. Dostarczają jedynie informacji, jakie powinny być ich dawki, by szybko osiągnąć, prawidłowe poziomy poszczególnych pierwiastków w masie fermentującej. Wiedzę o optymalnych poziomach pierwiastków w fermentorach traktują jak tajemnicę firmy. Najczęściej dobór dawek mikroelementów poprzedza badanie laboratoryjne, które określa aktualne stężenie poszczególnych pierwiastków. Na tej podstawie dobiera się zarówno skład, jak i dawki preparatów dla konkretnych instalacji. Dotyczy to szczególnie preparatów dedykowanych, przygotowywanych tak, by uzupełniały tylko te, których rzeczy-

Tab. 1. Zmiany w profilu lotnych kwasów tłuszczowych w fermentorze pod wpływem dodatku preparatu mikroelementów [mg CH₃COOH/dm³ i w proc.]

DATA	Kwas octowy	Kwas propionowy	Kwas izomasłowy	Kwas masłowy	Kwas izowalerianowy	Kwas n-walerianowy	SUMA
3.03.2015	1684,1 51,4 proc.	415,7 12,7 proc.	830,1 25,3 proc.	107,9 3,3 proc.	202,4 6,2 proc.	35,2 1,1 proc.	3275 100,0 proc.
24.03.2015	939,8 73,0 proc.	195,1 15,2 proc.	78,9 6,1 proc.	24,4 1,9 proc.	46,3 3,6 proc.	2,2 0,2 proc.	1287 100,0 proc.
20.05.2015	301,3 84,5 proc.	24,7 6,9 proc.	13,1 3,7 proc.	7,8 2,2 proc.	6,1 1,7 proc.	3,4 1,0 proc.	356 100,0 proc.
10.05.2016	70,9 60,6 proc.	29,6 25,3 proc.	3,7 3,2 proc.	0,5 0,4 proc.	10,2 8,7 proc.	2,1 1,8 proc.	117 100,0 proc.

wisicie w fermentorze brakuje. Oznaczenie poziomu mikroelementów w fermentorze ma też znaczenie przy dozowaniu preparatów uniwersalnych, których skład jest stały i wynika z proporcji, w jakich poszczególne metale występują w komórkach bakterii uczestniczących w procesie, oraz z czynników, które wpływają na ich biodostępność.

Biodostępność jest często kluczem do sukcesu stosowania mikroelementów. Najczęściej stosowane metody oznaczania stężeń poszczególnych pierwiastków (ICP-MS, ICP-OEM i inne) mają tę wadę, że analizy wykonane z ich pomocą standardowo wykrywają całą zawartość danego metalu w próbce, bez rozróżnienia, jaka jego część występuje w postaci dostępnej dla bakterii, a jaka w postaci związków chemicznych, które są dla bakterii i enzymów niedostępne. Metale mają tę właściwość, że reagują z powstającym podczas fermentacji siarkowodorem, tworząc nierozpuszczalne w środowisku wodnym siarczki metali. Mikroelementy uwięzione w siarczku są niedostępne dla enzymów i pomimo ich obecności w fermentorze, nie działają. W związku z tym wydaje się, że tworzenie preparatów dedykowanych dla konkretnej biogazowni ma sens tylko wówczas, gdy trafia do niej stabilny, niezmienny strumień substratów, których skład chemiczny i zawartość mikroelementów są względnie stałe i przewidywalne. Wówczas analizy stężeń mikroelementów, skojarzone z analizą pozostałych parametrów procesu (pH, sucha masa, sucha masa organiczna, FOS/TAC, analiza chromatograficzna profilu lotnych kwasów tłuszczowych, skład biogazu, poziom azotu amonowego) wykonywane regularnie na próbkach pobranych z fermentorów, pozwalają na optymalizację składu dedykowanego preparatu i właściwy dobór jego codziennych dawek.

Częściej jednak mamy do czynienia z sytuacją, w której dozowane substraty odpadowe, ich jakość i masa zmieniają się z dnia na dzień, z tygodnia na tydzień w szerokich granicach. Wahania jakości odpadów zachodzą również w obrębie zawartości i biodostępności poszczególnych pierwiastków, w związku z tym trudno jest ustabilizować skład pierwiastkowy w masie fermentującej. W takim przypadku prawidłowe stosowanie preparatów dedykowanych jest trudne i wydaje się mniej sensowne. Nie da się, z powodów logistycznych i ekonomicznych, kontrolować poziomu pierwiastków w fermentorze przy każdej zmianie jakości stosowanego odpadu. Wypadałoby tak robić, żeby zawsze utrzymać optymalny skład dozowanego i przygotowywanego na specjalne zamówienie preparatu dedykowanego. W takim przypadku lepiej jest stosować dobre i sprawdzone preparaty uniwersalne o stałym składzie. Warto zwrócić uwagę, w jakiej postaci chemicznej są sprzedawane mikroelementy. Na rynku suplementów spotyka się je w postaci soli lub tzw. chelatów. Ta druga odmiana jest droższa, ale jednocześnie lepsza i bardziej efektywna, ponieważ jest bardziej odporna na wytrącanie z roztworu w postaci siarczków, które, jak wyżej wspomniano, powstają w fermentorze w reakcji metali z siarkowodorem. Chelaty – z racji swojej chemicznej budowy i struktury – wykazują lepszą biodostępność, przez co ich dawki mogą być mniejsze.

O tym, czy wszystkie biogazownie potrzebują suplementacji, napiszę w drugiej części artykułu, który ukaże się we wrześniowym wydaniu „Magazynu Biomasa”.

Kellfri

KELLFRI SP. Z O.O., UL. SKŁĘCZKOWSKA 16, 99-300 KUTNO
TEL. +48 247 221 150, +48 243 627 630, www.kellfri.pl

KOMBAJNY DO DREWNA

13-VM350
18.600 zł

- Szerokość taśmy 1950 mm
- Moc silownika 5 ton
- Dług. prowadnicy 13"
- Siła nacisku 5 ton
- Masa 300 kg

13-VM360E
27.200 zł

- Napęd elektr. 3-fazowe 400 V
- Średnica cięcia 360 mm
- Długość cięcia 150-550 mm
- Dług. prowadnicy 15"
- Siła nacisku 6 ton
- Masa 888 kg

13-KW340
7.990 zł

- Napęd elek. 3-fazowe, 400 V
- Długość cięcia 600 mm
- Maks. śr. drewna 340 mm
- Moc silnika 4 kW
- Siła nacisku 7 ton
- Masa 395 kg

ŁUPARKI ELEKTRYCZNE

13-HK520
2.150 zł

- Wys. robocza 640 mm
- Długość cięcia 520 mm
- Siła nacisku 8 t
- Masa 90 kg

13-HK1100
3.650 zł

- Wys. robocza 720 mm
- Długość cięcia 400-700 mm
- Siła nacisku 7 ton
- Masa 175 kg

13-HK777
3.450 zł

- Wys. robocza 720 mm
- Długość cięcia 400-1100 mm
- Siła nacisku 7 t
- Masa 180 kg

13-VK700
2.090 zł

- Wys. robocza 720 mm
- Długość cięcia 300-700 mm
- Siła nacisku 7 ton
- Masa 144 kg

13-VK1100
2.490 zł

- Wys. robocza 720 mm
- Długość cięcia 300-1100 mm
- Siła nacisku 7 ton
- Masa 168 kg

MASZYNA DO DREWNA OPAŁ.

13-KK200
5.490 zł

- Wysokość robocza 840 mm
- Długość cięcia 200-680 mm
- Wymiary 300 x 125 x 205 cm
- Moc silnika 5,5 KM, 380 V
- Maks. średnica drewna 290 mm
- Siła nacisku 18 ton
- Masa 373 kg

REBAKI

13-WC10
5.350 zł

- Zapotrzebowanie na moc 30-45 KM
- Tarcza tnąca 635 mm
- Maksymalna śr. drewna 100 mm
- Masa 190 kg

13-WC20H
15.400 zł

- Zapotrz. na moc 65-100 KM
- Maks. średn. drewna 200 mm
- Masa 625 kg

13-WC15H
12.700 zł

13-WC22H
29.400 zł

TRANSPORTERY DO DREWNA

13-VT75
2.490 zł

- Dł. robocza 5000 mm
- Szer. taśmy 100 mm
- Szer. wlotu 600 mm
- Wysokość wlotu 350 mm
- Masa 70 kg

13-VT50
2.390 zł

- Dł. robocza 7500 mm
- Szer. taśmy 100 mm
- Szer. wlotu 600 mm
- Wysokość wlotu 350 mm
- Masa 90 kg

CHWYTIK DO DREWNA

16-TGR835
3.490 zł

- Wymiary 1050 x 1000 x 715 mm
- Cylinder dwustr. działania 80/40-220
- Maks. ładowność 1500 kg
- Masa 185 kg

Podane ceny bez podatku VAT. Niektóre elementy urządzeń wymagają ostatecznego montażu przez klienta. Przy zakupach powyżej 3 000 PLN netto koszty dostawy pokrywa Kellfri (w jedno miejsce na terenie Polski).

SPRAWDŹ NASZĄ CAŁĄ OFERTĘ NA WWW.KELLFRI.PL