

TRŽAŠKA CESTA 72, 1000 LJUBLJANA

RAZISKOVALNA NALOGA

**NAMESTO NA GNOJIŠČE V PLINOHRAM**

Tematsko področje: EKOLOGIJA

****

**Avtor:**

**Žan Počkar**

**Mentorica:**

**Sonja Artač**

**Ljubljana, 2015**

1. **Povzetek**

Namen naloge je ugotoviti ali je možno pridobivati metan iz gnoja brez gradnje posebnih zaprtih in dodatno ogrevanih prostorov, v katerih bi potekala anaerobna predelava gnojevke. V eksperimentalnem delu sem preizkušal različne pogoje za anaerobno razgradnjo v klimatsko nenadzorovanem prostoru. Poskus je bil zastavljen tako, da sem v posode vstavil gnoj in ga delno ali v celoti prelil z vodo. Namen tega dela poskusa je bil ugotoviti, kakšno je optimalno razmerje substrata in vode za anaerobno in aerobno razgradnjo substrata. Rezultati poskusa so pokazali, da aerobni del razgradnje v izbranih razmerjih ni proizvedel dovolj toplote, da bi lahko potekla anaerobna razgradnja preostalega dela, kar je bila moja hipoteza.

**Abstract**

The purpose of my research project is to find out if it is possible to produce methane from manure without additionally heated containers with the substrate.

The goal of the project is to find optimal conditions for an anaerobic process with the use of the heat released in the aerobic part of the decomposition process. I used various containers with different proportions of manure and water. The purpose was to find optimal balance between anaerobic and aerobic part of the process.

The results of my experiment did not confirm my hypothesis that an aerobic part of the decomposition process would release enough heat to maintain the anaerobic part of the process.

**Kazalo**

Povzetek 2

Abstract 3

Uvod 5

Teorija 5

Materiali in metode 9

Rezultati 11

Razprava in zaključek 12

Viri 14

**Kazalo slik**

Slika 1: Bioreaktor 6

Slika 2: Erlenmajerica 1 10

Slika 3: Erlenmajerica 2 10

Slika 4: Erlenmajerica 3 10

Slika 5: Erlenmajerica 4 10

Slika 6: Erlenmajerica 5 11

Slika 7: Erlenmajerica 3, usedline gnoja 12

Slika 8: Erlenmajerica 5, gnoj nad gladino 13

**Kazalo tabel**

Tabela 1: Razredi gnojevke 6

Tabela 2: Rezultati 11

**Uvod**

Trenutna pridelava bioplina z anaerobno razgradnjo potrebuje dodatno toploto za najbolj učinkovito delovanje, to pomeni, da je za optimalni potek procesov potrebno dovajati dodatno energijo. V aerobnem delu razgradnja organskih snovi pa se sprošča znatna količina toplote, ki bi jo lahko uporabili za vzdrževanje optimalnih temperaturnih razmer brez porabe dodatne energije.

Cilj naloge je ugotoviti ali lahko s kombinacijo anaerobne in aerobne razgradnje postavimo sistem za proizvodnjo bioplina, ki ne bi potreboval dodatne naložbe v grelne elemente. V ta namen sem izvedel poizkus, v katerem sem v klimatsko nenadzorovanem prostoru postavil erlenmajerice, v katerih je potekala tako anaerobna in aerobna razgradnja substrata.

Hipoteza: Kombinacija anaerobne in aerobne razgradnje substrata je bolj učinkovita v klimatsko nenadzorovanem okolju kot čista anaerobna razgradnja.

1. **Teorija**

Bioplin je mešanica plinov, ki nastane pri razkroju organskih snovi v odsotnosti od kisika, proces se imenuje anaerobna razgradnja. Viri (substrat) bioplina so lahko iztrebki (gnojevka), ostanki rastlin, ostanki hrane, nastaja tudi pri čiščenju odpadnih voda z zelenimi algami. Najpogosteje je bioplin sestavljen iz 30-40% ogljikovega dioksida in 50-70% metana. Po navadi vsebuje tudi manjše količine vodikovega sulfida, vodika, kisika, dušika in vode. Sama sestava plina je odvisna od sestave izvornega substrata.

Gnojevka je mešanica živalskih odpadkov/iztrebkov in bioloških odpadkov - ostanki rastlin, ostanki krmil. Gnoj se lahko uporablja za gnojenje pridelovalnih površin. Zemljo organsko obogati saj vanjo izloča organske in hranljive snovi. Gnoj po izvoru delimo na živalski, človeški, kompost in rastlinski. Rastlinski gnoj je pridelan iz rastlin, ki so bile načrtno vzgojene za gnojilo.

V proizvodni bioplina se uporablja živalski gnoj pogojno pa tudi človeški, ki pa je manj učinkovit. Največkrat se v proizvodnji uporabljajo goveji ali prašičji iztrebki, saj le ti vsebujejo največ vezanega metana, na razpolago so v zadostnih količinah in so tudi najbolj dostopni. Kravji gnoj vsebuje dušik, fosfor, kalij, kalcij, magnezij, metan, organske delce in vodo.

Bioreaktorji so kakršna koli narejena ali oblikovana naprava, ki aktivno podpira biološko rast mikroorganizmov. V bioreaktorju lahko potekajo anaerobni in aerobni procesi. Bioreaktorji so ovalne oblike za lažjo dostopnost in vzdrževanje.

Po načinu delovanja ločimo tri tipe bioreaktorjev:

* **stalni**, začetni material (substrat) neprestano teče v reaktor in končni produkt ves čas izteka iz njega;
* **serijski** bioreaktor; v tem reaktorju se vse potrebne začetne materiale vstavi in po končanem procesu produkt v celoti odstrani;
* **serijski dodajalni** bioreaktor, tu začnemo z nekaj potrebnih snovi, ostale pa postopoma dodajamo skozi celoten proces, produkt lahko odstranjujemo sproti ali v celoti na koncu procesa.

Organizmi v bioreaktorju so lahko potopljeni v medij ali pa se držijo trdega medija/nosilca. Za pridelavo bioplina se po navadi uporablja serijski bioreaktor, z membranami za ločevanje delcev različnih velikosti, odpadki so potopljeni v vodo, kjer se nadzorovano razgrajujejo, s filtracijo plinov iz vodne raztopine dobimo bioplin. Ta način zagotavlja možnost za izredno visoko stopnjo nadzora nad potekom procesa.



*Slika 1: Bioreaktor*

Bioplin je možno pridobivati tudi iz odlagališč, kjer se zbirajo mokri organski odpadki, ki se razgrajujejo anaerobno. Srednje in spodnje plasti odpadkov so stisnjene zaradi teže odpadkov nad njimi, to preprečuje dotok zraka do nižjih plasti in vzpostavi pogoje za anaerobno razgradnjo. V primerjavi z gnojem je ta proces veliko manj nadzorovan in sama nadgradnja je dražja.

Bioplin nastaja tudi iz bioloških odpadkov, ki so zaradi stroškov odvoza in predelave večinoma v breme ustanovi, ki jih proizvaja. Proizvodnja bioplina je dobra rešitev problema bioloških odpadkov. V procesu nastajanja bioplina pa poleg bioplina nastane tudi digestat, ki se uporablja za obogatitev rodovitne prsti. Prednosti bioplina pred drugimi oblikami energije so njegova obnovljivost, nizka začetna naložba v primerjavi z ostalimi alternativnimi viri pridobivanja energije. Proizvodnja bioplina tudi zmanjšuje količine bioloških odpadkov. Vendar pa je razširjenost uporabe bioplina trenutno relativno majhna, ker postopki še niso dovolj izpopolnjeni in ima bioplin relativno veliko nečistih primesi, težava je tudi nestabilnosti bioplina, prav tako pa tudi v nasprotovanju dela javnosti zaradi postopkov, ki so za okolico nadležni zaradi smradu. Sam postopek pridelave bioplina ne povzroča dodatnega smradu saj poteka v zračno tesnem prostoru. Neprijeten vonj prihaja od gnoja, ki se uporablja za pridelavo bioplina, če ta ni pravilno shranjen.

Bioplin se lahko uporablja tudi kot energetski vir za pridobivanje elektrike in kot pogonsko gorivo za motorna vozila. Zaradi dodatnih primesi in svoje nižje energetske vrednosti se novo nastali bioplin ne more uporabljati v napravah, ki potrebujejo več energije, npr. avtomobilski motor. Bioplin ima energetsko vrednost 20.2 MJ na kilogram, med tem ko ima zemeljski plin vrednost 48 MJ na kilogram. Poleg svoje nižje energetske vrednosti, bioplin po navadi vsebuje tudi vodikov sulfid, ki pa je jedek in bi zato hitro poškodoval in uničil motor. Bioplin obdelajo v specializirani predelovalnici najpogosteje z uporabo vodnih čiščenj pridobijo tako imenovan biometan, ki pa je dovolj čist in skoncentriran, da se ga lahko uporablja kot energent oziroma kot nadomestek zemeljskega plina. Pri postopku vodnega čiščenja spustijo bioplin v nasprotno smer od močnega vodnega toka, v tem procesu dobimo 98% metan, samo 3-6% tako pridobljenega biometana so potrebni za poganjanje samih čistilnih naprav. Neobdelan bioplin se uporablja predvsem pri ogrevanju zgradb in soproizvodnji elektrike, kjer se bioplin uporablja v povezavi z zemeljskimi plini. Biometan ima podobne lastnosti kot ostali zemeljski plini in zato ne potrebuje dodatnih nadgradenj za transport. Pri distribuciji bioplina v omrežje je potrebna posebnih merilnih naprav v sistem plinovoda, saj standardne merilne naprave pošiljajo nepravilne podatke glede pretoka plina zaradi nečistoč v njem.

Slovenski energetski in okoljevarstveni zakoni spodbujajo gradnjo novih elektrarn, ki uporabljajo obnovljive vire. Slovenska zakonodaja deli gnojevko (vir bioplina), v tri ekološke razrede (Tabela 1). V proizvodnji bioplina se smeta uporabljati samo 1 in 2 razred. Prav tako slovenska zakonodaj dovoljuje uporabo, stranskega produkta digestata na ekoloških kmetijah.

Za gradnjo bioplinske naprave je potrebo: Gradbeno dovoljenje, energetsko dovoljenje, energetska licenca, okoljevarstveno dovoljenje, odobritev veterinarske uprave, obratovalno dovoljenje, soglasje o priključitvi na električno omrežje, deklaracija za proizvodno napravo in potrdilo o izvoru substrata in odločba o dodelitvi podpore. Zakoni, ki urejajo področje bioplina so energetski zakon, zakon o varstvu okolja, resolucija o nacionalnem energetskem programu, uredba o ravnanju z odpadki. Slovenija prav tako podpira izgradnjo bioplinskih elektrarn z zagotovljeno odkupno ceno elektrike, ki je višja do tržne. Kljub višji ceni odkupa energije iz bioelektraren, so take elektrarne le redko dobičkonosne. Sistem predelave bioplina postane finančno samozadosten dokaj hitro, vendar pa stalna vzdrževalna dela in potreba po visoko izobraženih delavcih omejujeta dobiček. Veliko proizvajalcev bioplina ima dodaten vir dohodka s prodajo ostanka iz procesa kot gnojilo. Pridelava bioplina iz gnoja pa je še vedno najcenejša zvrst pridelave bioplina.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Parameter okoljske kakovosti | Parametri za 2. razred okoljske varnosti | Parametri za 1. razred okoljske varnosti | Uredbe EU 889/2008 |
| Cd | 1,5 | 0,7 | 0,7 |
| Celotni Cr | 200 | 80 | 70 |
| Cu | 300 | 150 | 70 |
| Hg | 1,5 | 0,5 | 0,4 |
| Ni | 75 | 50 | 25 |
| Pb | 250 | 80 | 45 |
| Zn | 1200 | 200 | 200 |
| PCB | 1 | 0,4 | - |
| PAH | 3 | 3 | - |
| Cr (VI) | - | - | 0 |
| Preračunano na 30% suhe snovi | | | |

*Tabela 1: Razredi gnojevke*

Pri **anaerobni** presnovi mikroorganizmi razgradijo biorazgradljive materiale v pogojih brez molekularnega kisika. Postopek razgradnje se začne z bakterijsko hidrolizo snovi. Netopni organski polimeri, kot so ogljikovi hidrati se razčlenijo na topne derivate, ki so na voljo za razgradnjo drugim bakterijam. Acidogene bakterije nato razgradijo sladkorje in beljakovine v ogljikov dioksid, vodik, aminokisline in organske kisline. Te bakterije potem pretvorijo organske kisline v ocetno kislino, skupaj z amonijakom, vodikom in ogljikovim dioksidom. Nazadnje metanogene bakterije pretvorijo te snovi v metan in ogljikov dioksid. Optimalne temperature za anaerobno razgradnjo so od 20-40 stopinj Celzija.

Sistemi za anaerobno presnovo lahko delujejo na več načinov. Najbolj pogosta sta enostopenjski in dvostopenjski sistem. Pri enostopenjskem sistemu se vsi biološki procesi dogajajo v enem prostoru. To zmanjšuje stroške vendar izgubimo del nadzora nad potekom reakcije. Primer takih sistemov so anaerobne mlakuže, ki so velikokrat uporabljene na kmetijah za dolgotrajno hranjene gnoja in predelavo gnoja. Dvostopenjski sistem pa uporablja večje število hrambenih tankov, v katerih so razmere posebej prilagojene za vsak korak v postopku anaerobne presnove.

**Aerobna** presnova odpadkov je biološki proces, naravne razgradnje in čiščenja, pri katerem bakterije, ki uspevajo v s kisikom bogatih okoljih, razgradijo odpadke. Med procesom oksidacije, odpadki razpadejo na ogljikov dioksid, vodo, nitrat, sulfat in ostanek biomase. Pri tem procesu se sprošča tudi veliko toplote.

1. **Materiali in metode**

Za poskus sem uporabil:

1. 5 300 mililitrskih erlenmajeric,
2. 500 gramov gnoja-krave mlekarice, ki spada v drugi ekološki razred,
3. 5 balonov,
4. 1 liter vode,
5. lepilni trak/parafilm,
6. digitalno tehtnico,
7. vžigalnik in
8. štoparico.

Opis postopka

Balone stehtamo in preverimo, da nimajo lukenj.

V vsako od petih erlenmajeric vstavimo po 100 gramov gnoja. Na prvo erlenmajerico potem namestimo balon in ga trdno pritrdimo in zatesnili s parafilmom, tako da prestreza vse pline, ki izhajajo iz erlenmajerice. Gnoj v drugi erlenmajerici popolnoma prekrijemo z vodo (200 ml). Enako kot na prvo erlenmajerico namestimo balon in ga dobro zatesnimo. V tretjo erlenmajerico k gnoju dolijemo 100 mililitrov vode, v četrto 50 mililitrov in v peto 25 mililitrov. Na vse namestimo balone za prestrezanje nastalih plinov. Tako pripravljene testne substrate pustimo za 14 dni v istem prostoru, v katerem temperatura ni klimatsko nadzorovana.

Po končanem poskusu balone previdno odstranimo, pazimo, da ne pride do uhajanja plinov, zato jim ustje zapremo in zatesnimo. Balone ponovno stehtamo. Razlika v teži med prvo in drugo meritvijo je količina nastalih plinov, ki so lažji od zraka. V balonu ni le metan, ampak mešanica plinov. Previdno in enakomerno iz vsakega balona posebej spustimo plin in le tega zažgemo. Če plin zagori z modri plamenom lahko z veliko zanesljivostjo predpostavimo, da je v balonu metan. Pred vsakim izpustom plina aktiviramo štoparico in spremljamo, koliko časa gori modri plamen, pri vsakem balonu.

Spodnje slike predstavljajo stanje na začetku poskusa.

|  |  |
| --- | --- |
| Slika 2: Erlenmajerica 1 | Slika 3: Erlenmajerica 2 |
| Slika 4: Erlenmajerica 3 | Slika 5: Erlenmajerica 4 |
| Slika 6: Erlenmajerica 5 |  |

1. **Rezultati**

Rezultati so zelo jasni v nobenih od erlenmajerica ni nastalo bioplina ali dovolj bioplina, da bi saj minimalno napolnilo balon. Sam poskus je tudi pokazal, da trenuten sistem gretja anaerobnih ni primeren, saj je voda, ki je preprečevla dostop kisika delu gnoja kjer naj bi potekal anaerobni tudi razgradila dele gnoja v katerih bi se morala dogajati aerobna razgradnja.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Količina vode | Masa gnoja | Prvotna masa balona | Sekundarna masa balona | Modri plamen | Čas gorenja modrega plamena |
| Erlenmajeric 1 | 0 ml | 100 g | 12 g | 12 g | Ne | 0 |
| Erlenmajeric 2 | 200 ml | 100 g | 12 g | 12 g | Ne | 0 |
| Erlenmajeric 3 | 100 ml | 100 g | 12 g | 12 g | Ne | 0 |
| Erlenmajeric 4 | 50 ml | 100 g | 12 g | 12 g | Ne | 0 |
| Erlenmajeric 5 | 25 ml | 100g | 12 g | 12 g | Ne | 0 |

*Tabela 2: Rezultati*

Slika 1: Erlenmajerica 3, usedlina gnoja

1. **Razprava in zaključek**

Kot lahko razberemo iz rezultatov v tabeli se masa balonov ni spremenila, prav tako pri poskusu vžiga vsebine balona ni bilo nikakršnega plamena. Razlogov za pomanjkljivo nastajanje bioplina je zagotovo več.

Za anaerobno razgradnjo substrata je potrebna temperatura med 20 in 40 stopinjami Celzija. V prostoru, kjer je tekel eksperimentalni del naloge je bila povprečna temperatura 10 stopinj Celzija. Namen poizkusa je bil ugotoviti ali je oddajanje toplote pri aerobnem razpadu zadostno, da segreje erlenmajerico in omogoči anaerobno razgradnjo substrata. V tem primeru se to ni zgodilo. Obstaja tudi velika možnost, da sploh ni prišlo do aerobnega razpada zaradi same zastavitve eksperimenta. V samih posodah je bil gnoj vedno v stiku z vodo. Opazil sem, da je ne glede na količino vode in gnoja hitro prišlo do razpada le tega in do njegovega mešanja z vodo. Edina izjema je bila erlenmajerica 5, kjer je manjši košček gnoja segal nad gladino vode, sklepam, da je bila ta količina gnoja premajhna, da bi lahko oddajala dovolj toplote za potek procesov razgradnje preostanku gnoja v erlenmajerici.

Slika 2: Erlenmajerica 5, gnoj nad gladino vode

Hipoteza je bila s izvedenim poskusom popolnoma ovržena saj v nobeni od posod ni prišlo do sproščanja bioplina.

Do napak, je prišlo zaradi neprimernosti opreme za pobiranje nastalega bioplina, v prihodnjih poskusih bom zasnoval nov sistem prestrezanja plinov, ki se sproščajo pri razgradnji gnojevke. Prav tako je bila napaka, da sem zanemaril topilne lastnosti vode in bo potrebno v prihodnjih poskusih ločiti gnoj namenjen za anaerobno in gnoj za aerobno razgradnjo. Možno pa je poiskati tudi nov način, kako za anaerobni del razgradnje preprečiti dostop. Načrtujem tudi razvoj prezračevalnega sistema, ki bo dovajal kisik aerobnemu procesa razgradnje.

Poizkus je dokazal, da bi morebitni sistem aerobnega gretja potreboval izgradnjo ločenih tankov za anaerobni in aerobni razpad. V v sistemu bo moral biti aerobni tank v tesnem stiku z anaerobnimi, da bi prišlo do prenosa toplote in s tem do (samo)zagotavljanja vzdrževanja optimalnih temperaturnih razmer za anaerobni del procesa. Izgradnja takega sistema je sicer dražja, zagotavlja pa izkoriščanje sproščene toplote za potek celotnega poskusa.

Prihodnje poskuse bom razčleniti na več korakov. Naprej bo bilo potrebno ugotoviti, koliko toplote se sprosti iz 1g substrata pri aerobni razgradnji gnoja. Temu bo sledila zasnova novega sistema z boljšo izolacijo, ločitev posod, v katerih potekata oba dela procesa ( anaerobni in aerobni), med njima pa bo omogočena toplotna izmenjava. Načrtujem tudi izboljšanje sistema za prestrezanje sproščenih plinov.

1. **Viri**

A. Lehtomäki, S. Huttunen, J.A. Rintala. Laboratory investigations on co-digestion of energy crops and crop residues with cow manure for methane production: Effect of crop to manure ratio. Resources, Conservation and Recycling, Izdaja 51 številka 3September 2007, Strani 591–609.

Maritza Macias-Corrala, Zohrab Samania, Adrian Hansona, Geoffrey Smithb, Paul Funkc, Hui Yua, John Longwortha, Anaerobic digestion of municipal solid waste and agricultural waste and the effect of co-digestion with dairy cow manure, Bioresource Technology, Izdaja 99, Številka 17, November 2008, strani 8288–8293.

EPA, AgSTAR, Agencija za zaščito oklja združenih narodov Amerike 2015. Dostopna:

<http://www.epa.gov/agstar/index.html> (17.2.2015)

Zehnder, Alexander J. B. (1978). "Ecology of methane formation". In Mitchell, Ralph. Water pollution microbiology 2. New York: Wiley. pp.349–376. ISBN978-0-471-01902-2.

Meisinger, J. J. "Ammonia Volitalization from Dairy and Poultry Manure". *NREAS*. Retrieved 2 November 2011.

Dr. Janko Rode, Mateja Strgulec, GNOJEVKA IZ BIOPLINSKIH NAPRAV IN EKOLOŠKO KMETIJSTVO, dostopno na http://www.kgzs.si/Portals/0/Dokumenti/kmetijstvo/gnojevka%20iz%20bioplinskih%20naprav.pdf

BalticBiogasBus, Baltic Biogas Bus Project, <http://www.balticbiogasbus.eu/web/> (2009)

IUPAC,C*ompendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006–) "

"Manure". Bbc.co.uk. Retrieved 2012-11-14.

**Viri slik**

Slika na naslovnici: <http://www.bolha.com/kmetijstvo-gozdarstvo/ostalo/prodam-hlevski-goveji-gnoj--1297535029.html>

Bioprocess online,VertMarkets, Inc dostopno <http://vertassets.blob.core.windows.net/image/70734fcd/70734fcd-cf0c-4618-84da-0802fe529e52/dscn0092.jpg>

Slike eksperimentalnega dela so iz osebnega arhiva avtorja.