

UTJECAJ SUHE TVARI NA SASTAV BIOPLINA PROIZVEDENOG IZ SVINJSKE GNOJOVKE

INTERACTION OF THE DRY MATTER ON CONTENTS OF BIOGAS PRODUCED FROM PIG MANURE

Ivana Majkovčan, D. Kralik, S. Kukić, R. Spajić, S. Lamza, Daria Jovičić

Izvorni znanstveni članak
Prilmeno: 10. veljače 2010.

SAŽETAK

Korištenje svinjske gnojovke kao biomase za proizvodnju bioplina jedan je od načina za učinkovitu uporabu otpada uz minimalan utjecaj na okoliš. Prednost bioplina i biomase u odnosu na fosilna goriva je neusporedivo manje emisije štetnih plinova i otpadnih tvari. Opterećenje atmosfere ugljik dioksidom (CO₂) pri korištenju biomase je zanemarivo, jer je količina emitiranog CO₂ prilikom izgaranja jednaka količini apsorbiranog CO₂ tijekom rasta biljaka. Materijal istraživanja je svinjska gnojovka sa farme u okolici Osijeka gdje su svinje držane na rešetkastom podu a u istraživanju koristila se standardna metoda i kvantitativni postupak. Na uzorku se ispitivao postotak suhe tvari (ST) i njegova ovisnost o količini nastalog bioplina različitog sastava. Količina (ST) je niska i teoretski se kreće se od 0,5 do 10 %. Ona je varijabilna i ovisi o pasmini, hranidbi, uvjetima držanja, tehnologiji, izgnjavanju itd. Uzorak sa niskom količinom (ST) sadržavao je veliku količinu pepela te je njegov postotak iznosio više od 50 %. Većina uzoraka s najvaćim postotkom suhe tvari imala je visoki postotak (iznad 70 %) hlapljive organske tvari (OT). Udio dušika (N) i CO₂ viši je u bioplina proizvedenom iz svinjske gnojovke s većim udjelom ST. Količina N obrnuto je proporcionalna količini metana (CH₄) $r=-0,948$; $p<0,001$. Dokazana je visoko pozitivna korelacija između koncentracije ST i količine bioplina ($r = 0,947$, $p<0,001$). Količina bioplina ovisi o sadržaju ST s posebnim naglaskom na visoki postotak OT. Koncentracija CH₄ najveća je kod skupine s najnižom proizvodnjom bioplina. Što je veći sadržaj suhe OT i udio masti u supstratu, veći je i postotak CH₄.

Ključne riječi: svinjska gnojovka, bioplin, ugljični dioksid, metan, količina suhe tvari

UVOD

Korištenje svinjske gnojovke kao biomase za proizvodnju bioplina jedan je od načina učinkovite uporabe otpada uz minimalan utjecaj na okoliš.

Ivana Majkovčan, dipl. ing., IPK mliječna farma Holstein d.o.o., Prof. dr. sc. Davor Kralik, Daria Jovičić, dipl. ing. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Trg Sv. Trojstva 3, HR-31000 Osijek; S. Kukić, dipl.oec. Bioplin-Baranja d.o.o., R. Spajić, dipl.ing., Belje d.d., mr.sc. S. Lamza, Upravni odjel za gospodarstvo, Grad Osijek, Hrvatska.

Gnojovka je najvećim dijelom sastavljena od životinjskih ekskremenata. Osim toga u njoj ima i dijelova neprobavljenih hranjivih tvari, dlaka, te anorganskih primjesa. U praksi se uzima da je koncentracija supstrata (svinjske gnojovke) optimalna ako ima konzistenciju vrhnja. Da bi se ostvarile pogodne koncentracije suhe tvari, ukupni volumen gnojovke ne treba biti veći od 100 litara po jednom uvjetnom grlu. (Dobričević 1999)

Svinjski gnoj spada u hladni gnoj, ima 15-25 % suhe tvari, 4,5 % dušika, dosta ugljikohidra i mnogo bakterija iz koli skupine, vrenjem se stvara toplina od 60 °C (Šalomon i sur., 1983).

Biološka svojstva bioplina pokazuju da veći sadržaj suhe tvari predstavlja povoljnije hranivo za bakterije, čime one djeluju brže i stvara se veća količina metana.

Količina suhe tvari je niska i teoretski se kreće od 0,5 do 10 %. Ona je varijabilna i ovisi o pasmini, hranidbi, uvjetima držanja, tehnologiji, izgnojavanju itd. Gnojovka koja sadrži veću količinu suhe tvari znatno je iskoristivija i predstavlja veći potencijal ne samo u proizvodnji bioplina nego kao gnoj i hranivo za tlo (Šalomon i sur., 1983).

Istraživani uzorci svinjske gnojovke daju različiti postotak suhe tvari što rezultira razlikama u količini dobivenog bioplina koji sadrži različiti omjer CO₂ i CH₄. Svakim nekontroliranim izgaranjem organskih tvari odlazi velika količina CO₂ i CH₄ u atmosferu te tako zagađuje okoliš dok bi se upotrebom biomase njihova emisija smanjila.

Cilj istraživanja bio je utvrditi količinu metana i ugljičnog dioksida iz proizvedenog bioplina dobivenog od kondicionirane svinjske gnojovke s 5% i 10% suhe tvari; tijekom istraživanja utvrditi udio suhe tvari (ST), organske tvari (OT), pH, količinu i sastav bioplina te dokazati opravdanost uporabe svinjske gnojovke u proizvodnji bioplina i njenu primjenjivost u određene svrhe.

MATERIJALI I METODE RADA

U ovom istraživanju koristili smo svinjsku gnojovku s jedne svinjogojske farme u okolini Osijeka. Svinje su na istraženoj farmi uzgajane na rešetkastom podu pa je količina suhe tvari gnojovke vrlo niska jer su se ostaci ispirali pomoću mlaza vode.

Kod svinja držanih na dubokoj stelji gnoj ima znatno veći udio suhe tvari. Zato su u ovom istraživanju dati različiti podaci o količini suhe tvari.

U istraživanju svinjske gnojovke kao biomase za proizvodnju plina koristio se kvantitativni postupak i standardne metode. Pod standardnim metodama podrazumijeva se sušenje na 105 °C u trajanju od 48 sati, nakon toga isparava hlapljiva organska tvar, te žarenje na 600 °C u trajanju od 3-4 sata, nakon čega se dobije pepeo tj. mineralni dio.

Cilj sušenja bio je utvrditi suhu tvar u gnojavci a cilj žarenja utvrditi sadržaj hlapljive organske tvari.

Tehnološki postupak koji se koristio u istraživanju predstavlja kontinuirani postupak dok se anaerobna fermentacija odvijala u mezofilnim uvjetima pri 40 °C u retencijskom trajanju od 30 dana. Fermentator se neprestano puni svježim supstratom dok se ekvivalentna količina svježe mase neprestano vadi. U našem primjeru radi se o 30 ml svježe gnojovke kojom se puni bioreaktor a ista količina vadi se iz njega. Prednosti kontinuiranog postupka su relativno kratko vrijeme zadržavanja (10-30 dana), količina i sastav plina ujednačeni su, a iskorištena masa uklanja se crpkom. Nedostaci su veliki investicijski troškovi, povećana potrošnja energije zbog zagrijavanja bioreaktora, potreba za miješanjem i cijevnim sustavom.

Za analizu plina korišten je plinski kromatograf Varian 3900 prema modificiranoj metodi HRN ISO 6974-4:2000. Plinskom kromatografijom detektirani su udjeli (%): N, CH₄, CO₂ i H₂S. Za usporedbu između kontrole i eksperimentalnih skupina upotrijebljen je Mann Whitney test s Bonferonijevom prilagodбом. Korelacije su ispitane Spearmanovom korelacijom. Normalnost raspodjele promatranih numeričkih varijabli testirana je Kolmogorov-Smirnovljenim testom. Za ocjenu bitnosti dobivenih rezultata odabrana je razina bitnosti $\alpha = 0.05$. Za statističku analizu podataka rabio se programski sustav SAS for Windows (inačica 8,2, SAS Institute Inc, Cary, NC, SAD)

REZULTATI I RASPRAVA

U ovom istraživanju imali smo 4 uzorka: kontrolni Sk i 3 eksperimentalna S1 sa ST < 5 %, S5 sa ST 5-10 %, S10 sa ST > 10 %. Na uzorku je provedeno

nekoliko istraživanja koja su međusobno povezana i svrstana u 5 različitih skupina:

A) Udio suhe tvari

Količina suhe tvari je bitan parametar u istraživanju potencijala gnojovke za proizvodnju bioplina. Ona predstavlja podlogu na kojoj se odvija rast i razvoj bakterija pri proizvodnji bioplina. Iz navedenih istraživanja je vidljivo da gnojovka sadrži malu količinu suhe tvari.

Prema literarnim vrijednostima; Đulbića (1986.) ST 6,5-12%, Benčevića (1993.) ST 8,5%, Gačeše i sur., (1985.) ST 8,5% - 10,4%, vidljiva je niska razina koncentracije ST u istraživanoj gnojovci.

Prosječna ST kod kontrolnih skupina iznosi 3,27%, dok kod pokusnih skupina iznosi: S1=2,15%, S5=4,15%ST, S10=11,49%ST.

Uzorak koji je imao nisku količinu suhe tvari u većini slučajeva sadržavao je veliku količinu pepela te je njegov postotak iznosio više od 50 %. Većina uzoraka s najvećim postotkom suhe tvari imao je visoki postotak hlapljive organske tvari, iznad 70 %.

U kvantitativnom istraživanju pratio se postotak suhe tvari i količina te se na osnovi iznijetih rezultata utvrđuje njihova povezanost (slika 1).

Kada količina suhe tvari raste tada je drugi dan izražena veća količina bioplina. Ako je količina suhe tvari bila niska, sljedeći dan smanjila se proizvodnja bioplina.

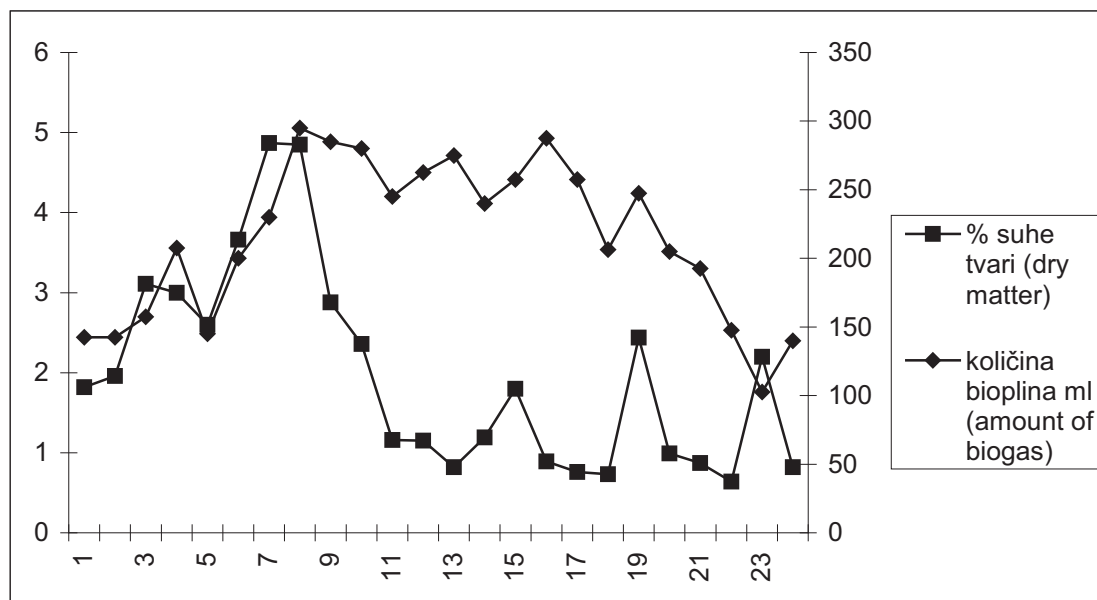
Kada se unosila svježja količina gnojovke količina bioplina je rasla. U početku rast je bio nešto sporiji a kasnije se povećavao jer je potrebno vremena da se bakterije priviknu na sredinu.

B) Udio organske tvari

Količina hlapljive i organske tvari, optimalan omjer s pepelom odnosno s mineralnim tvarima kreće se od 80-60%: 20-40%. (Benčević, 1993). U ovom istraživanju udio hlapljive i organske tvari je u višim granicama i iznad njih, što je za proizvodnju bioplina izrazito povoljno. Bioplin se može dobiti od ekskremenata pojedinih vrsta životinja ovisno o sadržaju organskih tvari u stajnjaku i o stupnju razgradnje tih tvari u procesu fermentacije. Ovaj stupanj razgradnje predstavlja kompromisnu vrijednost: što je on veći to je količina plina veća, ali se ujedno produžuje trajanje procesa.

Kod S1 udio organske tvari iznosi 60,2 % a udio pepela 39,8 %

U praksi se obično postiže stupanj razgradnje organskih sastojaka stajnjaka 40 do 50 % što osi-



Slika 1. Odnos količine bioplina i suhe tvari
Fig. 1. Relation between biogas and dry matter

gurava 0,4 do 0,6 m³ bioplina po kilogramu unesenih, odnosno 0,8-1,0 m³/kg razgrađenih organskih sastojaka tekućeg stajnjaka. (Dobričević i sur., 1999)

Ukupna količina proizvodnje bioplina iz svinjske gnojovke po danima je najveća kod supstrata s najvećim udjelom ST.

Dokazana je visoko pozitivna korelacija između koncentracije ST i količine bioplina ($r = 0,947$, $p < 0,001$).

C) pH

Tijekom anaerobne fermentacije kod uzorka S1 pH je iznosio 7,2; što znači da se odvijala u fazi metanogeneze što je i izrazito povoljno za nastajanje bioplina. Kod ostalih 7,30-8,12, što znači da se u suhoj tvari nalaze veće količine bjelančevina i aminokiselina.

D) Količina i sastav bioplina

U kontrolnim i eksperimentalnim skupinama proizvodnja bioplina u početku postepeno raste, zatim se rast ubrzava a pri kraju oscilira.

Udio N i CO₂ viši je u bioplinu proizvedenom iz svinjske gnojovke s većim udjelom ST (slika 2). Količina dušika obrnuto je proporcionalna količini metana ($r = -0,948$; $p < 0,001$). Dokazana je značajna razlika u količini dušika uspoređujući kontrolnu i pokusne skupine ($p = 0,008$).

Kod svih skupina je potvrđeno da je najviša vrijednost dušika početkom fermentacije i nakon toga naglo opada dok koncentracija metana raste tijekom cijelog procesa fermentacije, kod ugljičnog dioksida tijekom cijele fermentacije nema naglih skokova niti padova u koncentraciji.

E) Količina CO₂ i CH₄

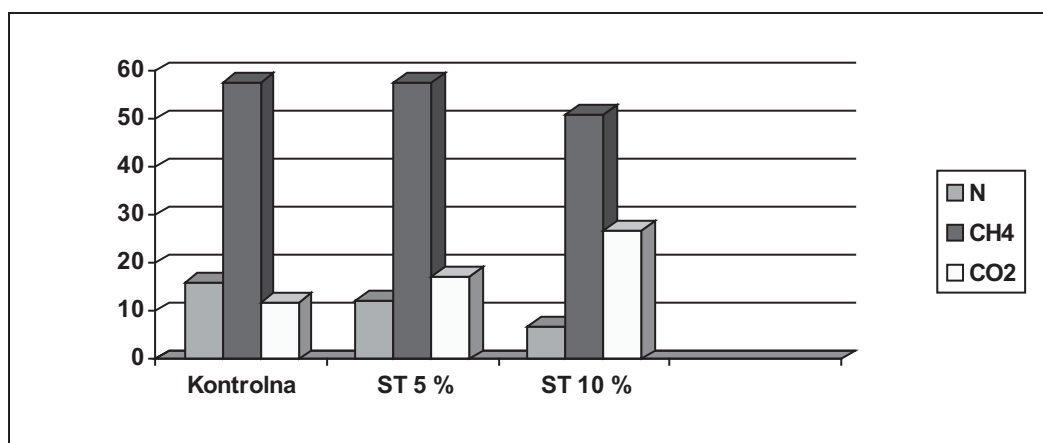
Prema istraživanjima drugih autora (Benčević, 1993., Dobričević i sur., 1999., Đulbić, 1986., Gačeša i sur., 1985) količina CH₄ kretala se od 50 do 70 % dok je količina CO₂ bila varijabilna i iznosila je 10-40 % što pokazuju ispitivani uzorci.

Oni spadaju u stakleničke plinove, nastali su antropogenim djelovanjem od čega je metan najviše nastao u stočarstvu a ugljični dioksid izgaranjem organskih tvari.

Metan nastao anaerobnom fermentacijom organske tvari, podržava gorenje i može biti adekvatna zamjena za fosilna goriva zbog svoje energetske vrijednosti. Ona ovisi o sastavu i pojedinim komponentama i stoga je koristan plin za različite vrste grijanja ali je štetan u atmosferi (Višković, 2008).

Ugljični dioksid nastaje izgaranjem biomase, oslobađa se u atmosferu i ne može se pretvoriti u druge neškodljive spojeve te ne postoji rentabilan način njegovog zbrinjavanja (Potočnik i sur., 2002).

Opterećenje atmosfere CO₂ pri korištenju biomase je zanemarivo, jer količina emitiranog CO₂



Slika 2. Količine metana, ugljičnog dioksida i dušika kod kontrolne i pokusne skupina

Fig. 2. Amounts of methane, carbon dioxide and nitrogen in control and experimental groups

prilikom izgaranja jednaka je količini apsorbiranog CO₂ tijekom rasta biljaka. Unatoč svemu CO₂ se odlaže u atmosferi i stvara efekt staklenika i jedini način smanjenja njegovog nastanka je trgovanje koje je započelo 1997 Kyoto protokolom (Feretić i sur. 1996).

Kyoto protokolom je dogovoreno smanjenje CO₂ time da sve zemlje članice i potpisnice imaju određene kvote CO₂ koje emisijom ispuštaju u atmosferu. Razvijene zemlje mogu kupovati kvote od nerazvijenih zemalja kako u teoriji ne bi usporili svoj razvoj. Budućnost sporazuma iz Kyota je nesigurna zbog američkog odbacivanja i neki smatraju da je protokol postavio preskromne ciljeve bez većih pomaka (Labudović i sur., 2002).

Potrebna je zamjena fosilnih goriva sa obnovljivim izvorima energije.

Dobiveni rezultati sukladni su s teorijom što pokazuje da se istraživanje provodilo pravilno i da je gnojovku moguće primjeniti za proizvodnju bioplina.

ZAKLJUČAK

Uspoređujući rezultate provedenog laboratorijskog istraživanja svinjske gnojovke za proizvodnju bioplina rezultati pokazuju da sastav i osobine bioplina ovise prvenstveno o vrsti materijala i tehnološkim uvjetima pri anaerobnoj razgradnji, te prema tome variraju. Većim sadržajem ST u gnojovci postiže se bolja proizvodnja bioplina po jedinici volumena. Dokazana je visoko pozitivna korelacija između koncentracije ST i količine bioplina ($r = 0,947$, $p < 0,001$). Količina bioplina ovisi o sadržaju suhe tvari s posebnim naglaskom na visoki postotak organske tvari. Koncentracija metana najveća je kod skupina s najnižom proizvodnjom bioplina. Što je veći sadržaj suhe organske tvari i veći udio masti u supstratu veći je postotak metana. Ako u supstratu prevladavaju ugljikohidrati, količine razvijenog bioplina su manje i s manjim sadržajem metana jer razgradnjom ugljikohidrata nastaje više ugljičnog dioksida. Bioplin s visokim postotkom CH₄ ima veću energetska vrijednost i tada je iskoristiviji za energetska proizvodnju. Ostale komponente su nepromijenjene i nalaze se u tragovima.

Utvrđen je negativan utjecaj koncentracije dušika na koncentraciju metana u sastavu bioplina, odnosno padom koncentracije dušika raste koncentracija metana.

Dodavanjem suhe tvari nije došlo do porasta koncentracije metana u bioplinu.

LITERATURA

1. Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Zollitsch, W., Mayer, K., Gruber, L. (2007): Biogas production from maize and dairy cattle manure – influence of biomass composition on the methane yield, *Agriculture, ecosystems & Environment*, Volume 118, Issue 1 – 4, Pages 173 – 182
2. Benčević, K. (1993) : Biokont- osnove biološkog poljodjelstva, Zagreb,
3. Briški, F. (2002): Obrada otpadnih voda, interna skripta za studente PTF i FKIT, Zagreb
4. Dobričević, N., Pilešić, S., Krička, T., Miletić, S., Jukić, Ž. (1999): Energetski potencijali biomase iz poljoprivrede u Republici Hrvatskoj, *Krmiva*, 41, Zagreb, 283-289
5. Domac, J. (1997): Motorna goriva iz biljaka!?, *Hrvatski zemljopis* 40, Zagreb, 51-53
6. Domac, J. (1998): Bioen program korištenja energije i biomase i otpada – prethodni rezultati i buduće aktivnosti, *Energetski institut « Hrvoje Požar »*, Zagreb
7. Đulabić, M. (1986): Biogas, dobijanje, korišćenje i gradnja uređaja, *Tehnička knjiga Beograd*
8. Feretić, D., Tomšić, Ž. (1996): Mogućnost primjene biomasa u elektroenergetici Hrvatske, *UDK 621.31:620.95*, časopis *Energija* 4, godina 45, Zagreb, 205-210
9. Glancer-Šoljan, M., Dragičević, L. T., Šoljan, V., Ban, S. (2001): Biološka obrada otpadnih voda, interna skripta *Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta u Zagrebu*
10. Jelavić, V., Domac, J. (1999): Biomasa- izvori energije za obuzdavanje emisije stakleničkih plinova, *UDK 620.9:57.088*, časopis *Energija* 1, godina 48, broj 1, Zagreb, veljača 1999., 35-39
11. Krička, T., Voća, N., Jukić, Ž., Janušić, V., Matin, A. (2006): Iskustva u proizvodnji i iskorištavanju obnovljivih izvora energije u Europskoj uniji, *Krmiva* 48, 1;49-54
12. Labudović, B., Barbir, F., Domac, J., Horvath, L., Hrastnik, B., Majdandžić, Lj., Risović, S. (2002): Obnovljivi izvori energije, *Energetika marketing*, Zagreb.
13. Lebegner, J. (1995): Mogućnost proizvodnje bioplina u Hrvatskoj, *UDK 662.76:620.95*, časopis *Energija* 1, godina 44, broj 1, Zagreb, veljača 1995, 17-23

14. Majkovčan Ivana (2003): Proizvodnja bioplina iz svinjske gnojovke u kontinuiranom reaktoru, diplomski rad, Poljoprivredni fakultet Osijek, 2003.
15. Potočnik, V., Lay, V. (2002): Obnovljivi izvori energije i zaštita okoliša u Hrvatskoj; Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja Republike Hrvatske, Zagreb, 2002
16. SAS Institute Inc. SAS Procedure Guide, Version 8. Cary (NC): SAS Institute Inc; 1999
17. Schulte – Schulze, A. B. (2005): Stand der Technik zur Nutzung von aufbereitetem Bio und Klargas in Europa – Anwendungsbeispiele aus Schweden und der Schweiz, Proceedings of Conference „Kraftstoffe der Zukunft“, Block III 1- 9, Berlin, Njemačka
18. Šalamon, J., Zdenko, F., Glanser-Šoljan, M., Ban, S., Balvanić, S., Ristić, G. (1983): Ispitivanje osnove proizvodnje bioplina iz tekućeg svinjskog gnoja farme Nova Topola, Institut za menanzaciju, tehnologiju i graditeljstvo u poljoprivredi, Zagreb, Izveštaj o istraživanju
19. Thompson, W. H. (2001): Test Methods for the Examination of Composting and Compost. The United States Composting Council Research and Education Foundation. The United States Department of Agriculture.
20. Višković, A. (2008): Svjetlo ili mrak, o energetici bez emocija, Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Lider press d.d., Zagreb.

SUMMARY

Taking advantage of pig manure as biomass for production of biogas, is one of the ways of efficient use of waste with minimum interaction with the environment. Biogas and biomass opposite on fossil fuels has less emission of harmful gasses and wastage rate. Emissions of carbon dioxide (CO₂) in biomass, as a fuels, become from burning out is almost equal with amount of absorbed CO₂ during growth of plants.

Material from investigation was pig manure from a farm near Osijek, where all the pigs were kept on latticed floor. Methods of investigation were quantitative procedure with standard methods. On pig manure was investigated percent of dry matter (DM) and her correlation on amount of biogas with different composition. Amount of (DM) is low and theoretically between 0,5- 10 %. Results are variable and depends on rase, nutrition, handling conditions, technology... The sample with low (DM) had high amount of ash > 50 % mineral part and high amount of (DM) had > 70 % dry organic matter (DOM). Higher amount of (DM) represents nutritive base for microorganisms with growing faster and produce more methane (CH₄). High amount of (DM) gave high percentage of nitrogen N and CO₂. Amount of N was in inverse proportion to the amount of CH₄ ($r=-0,948$; $p<0,001$).

Highly positive correlation was determined between (DM) on special accent on (DOM) and biogas amount ($r = 0,947$, $p<0,001$). Methane concentration was the highest in the group with the lowest biogas production. Higher content the (DOM) and the share of has positive correlation with fat in pig manure and gave high percentage of CH₄.

Key words: biogas, pig manure, carbon dioxide, methane, dry matter