

Univerza
v Ljubljani
Fakulteta
za gradbeništvo
in geodezijo



Jamova cesta 2
1000 Ljubljana, Slovenija
<http://www3.fgg.uni-lj.si/>

DRUGG – Digitalni repozitorij UL FGG
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

V zbirki je izvirna različica izdajatelja.

Prosimo, da se pri navajanju sklicujete na bibliografske podatke, kot je navedeno:

University
of Ljubljana
Faculty of
Civil and Geodetic
Engineering



Jamova cesta 2
SI – 1000 Ljubljana, Slovenia
<http://www3.fgg.uni-lj.si/en/>

DRUGG – The Digital Repository
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

This is a publisher's version PDF file.

When citing, please refer to the publisher's bibliographic information as follows:

Kolbl, S., Stres, B. 2013. Določanje bioplinskega potenciala peletov pšenične slame na laboratorijskem modelnem merilu in njihov vpliv na proces anaerobne presnove = Determination of lab-scale biomethane potential of wheat straw pellets and their influence on anaerobic digestion. Acta hydrotechnica 26, 44: 49-59.

<ftp://ksh.fgg.uni-lj.si/acta/a44sk.pdf>
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/5500/>

Datum arhiviranja / Archiving Date: 26-4-2016

UDK/UDC: 001.891.53:628.336.6(485)

Prejeto/Received: 02. 04. 2012

Izvirni znanstveni članek – *Original scientific paper*

Sprejeto/Accepted: 23. 01. 2015

DOLOČANJE BIOPLINSKEGA POTENCIALA PELETOV PŠENIČNE SLAME NA LABORATORIJSKEM MODELNEM MERILU IN NJIHOV VPLIV NA PROCES ANAEROBNE PRESNOVE

DETERMINATION OF LAB-SCALE BIOMETHANE POTENTIAL OF WHEAT STRAW PELLETS AND THEIR INFLUENCE ON ANAEROBIC DIGESTION

Sabina Kolbl¹, Blaž Stres^{2,*}

¹ Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Univerza v Ljubljani, Hajdrihova 28, 1000 Ljubljana

² Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, Groblje 3, 1230 Domžale

Izvleček

Kot primer kontrolirane rabe nekonvencionalnih substratov smo kot dodatni substrat na laboratorijski skali spremljali razgradnjo peletov pšenične slame za proizvodnjo metana. V laboratoriju smo določili biometanski potencial vhodnih substratov iz bioplinske elektrarne (BPE) Organica Nova, ki smo jim dodali pelete v različnih razmerjih. Obremenitev z organsko snovjo je bila 5 g OS/L v vseh različicah. Meritve smo izvedli z AMPTS I (BioprocessControl, Švedska). Na laboratorijskem modelnem merilu smo spremljali količino proizvedenega metana ter različne parametre, kot so pH, suha snov, organska snov in temperatura. Na podlagi rezultatov smo opredelili koeficient hitrost hidrolize peletov pšenične slame v primerjavi z uporabljeno mešanico peletov pšenične slame in substrata iz BPE Organica Nova v mikrobnih procesih anaerobne razgradnje ter količino proizvedenega metana. Največ biometana v primeru kombinacije pšeničnih peletov in substrata iz BPE (352 mL CH₄/g OS) je nastalo, ko so peleti predstavljali 10 % organske obremenitve doziranega substrata, v primeru uporabe samo substrata iz BPE Organica Nova pa je nastalo 438 mL CH₄/g OS.

Ključne besede: anaerobna presnova, peleti, bioplinski potencial.

Abstract

Laboratory scale degradation of wheat straw pellets as an additional substrate for methane production was monitored as an example of controlled usage of unconventional substrates. In the laboratory biomethane potential of input feedstock from biogas plant (BGP) Organica Nova to which pellets were added in different proportions was determined. Organic loading (volatile solids, VS) was 5 g VS/L in all cases. Measurements were carried out by AMPTS I (Bioprocess Control, Sweden). Amount of produced methane was monitored and environmental conditions such as pH, TS, VS and temperature were measured.

The coefficient of hydrolysis of straw pellets and mixture of straw pellets and substrate from BGP Organica Nova in anaerobic digestion process was determined. Mixture where straw pellets presented 10 % organic

* Stik / Correspondence: blaz.stres@bf.uni-lj.si

© Kolbl S., Stres B.; Vsebinska tega članka se sme uporabljati v skladu s pogoji [licence Creative Commons Priznanje avtorstva – Nekomercialno – Deljenje pod enakimi pogoji 4.0.](#)

© Kolbl S., Stres B.; This is an open-access article distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution – Non Commercial – Share Alike 4.0 Licence.](#)

loading rate of substrate added to the reactor achieved the biomethane potential of 352 mL CH₄/g VS. In the case of using only the substrate from the BPE Organica Nova the highest methane yield of 438 mL CH₄/g VS was achieved.

Keywords: anaerobic digestion, pellets, biomethane potential.

1. Uvod

Bioplin kot obnovljiv vir energije (OVE) se uporablja že več kot 100 let. Za Slovenijo je po Direktivi 2009/28 ES z dne 23. aprila 2009 o spodbujanju uporabe energije iz obnovljivih virov določeno, da mora do leta 2020 doseči najmanj 25% delež OVE v rabi bruto končne energije (AN OVE, 2010).

Anaerobna presnova organsko razgradljivih snovi v Sloveniji je zadnja leta v porastu. Anaerobna presnova je biokemijski proces razgradnje organsko razgradljivih snovi s pomočjo mikroorganizmov v odsotnosti kisika. Glavni stranski produkt procesa je bioplin, ki se ga navadno uporabi za hkratno proizvodnjo električne in toplotne energije.

Anaerobno presnovo lahko razdelimo na štiri faze: hidroliza, acidogeneza, acetogeneza in metanogena faza. V posameznih fazah sodelujejo različne skupine mikroorganizmov, ki so deloma v sintrofni medsebojni povezavi in za rast potrebujejo različne okoljske razmere. V fazi hidrolize se neraztopljeni in polimerne sestavine kot so celuloza, proteini in maščobe, razgradijo s pomočjo zunajceličnih encimov (hidrolaze) fakultativnih in obligatornih anaerobnih bakterij na monomerne in v vodi topne oblike. Hidroliza ogljikovih hidratov se zgodi v nekaj urah, medtem ko je za hidrolizo proteinov in lipidov potrebno nekaj dni. Lignoceluloza in lignin se nepopolno in počasi razgrajujeta v odsotnosti kisika. V acidogeni fazi mikroorganizmi porabijo in razgradijo monomere, ki so nastali pri hidrolizi, v kratkoverižne organske kisline, alkohole, vodik in ogljikov dioksid. Nastali produkti iz acidogeneze v acetogeni fazi služijo kot substrat za acetogene bakterije. V četrti fazi pride do tvorjenja metana iz nastalega acetata, vodika in ogljikovega dioksida, kjer sodelujejo metanogene arheje (Deublein & Steinhauser, 2008).

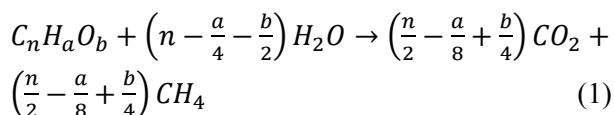
Za anaerobno presnovo in posledično pridobivanje bioplina so primerni organski in v anaerobnih

razmerah razgradljivi substrati. Zelo pogosto se uporabljajo rastlinski ostanki z različnimi deleži lignoceluloze, saj ta biomasa nastane kot stranski proizvod v kmetijstvu in predelavi hrane. Sestavljena je iz celuloze, hemiceluloze in lignina.

Celuloza in hemiceluloza sta prevladujoča polisaharida. Vodikove vezi, ki povezujejo verige celuloze in oblikujejo 3D strukturo, so odgovorne za mehansko moč in odpornost na biološko razgradnjo ter kislinsko hidrolizo (Ma, 2009).

Produkcija metana iz organsko razgradljivih substratov je v glavnem odvisna od deleža do metana razgradljivih organskih snovi v anaerobnih razmerah pri izbranih temperaturah. Sestava in biološka razgradljivost sta pomembna faktorja za izplen metana pri vhodnih substratih (Amon et al., 2002b, 2003, 2004a; Balsari et al., 1983, citirano po Amon et al., 2007).

Teoretično lahko metanski potencial izračunamo s pomočjo Bushwellove formule (Symons in Bushwell, 1933, citirano po Moller et al., 2004):



Pri tem so a, b in n število atomov glede na vrsto organske snovi. Proizvodnjo metana v obliki obremenitve z organsko snovjo (dm³ CH₄/kg OS), ko gre čas proti neskončnosti, imenujemo končni donos metana. Le-ta bo vedno nižji od teoretičnega donosa, saj se del substrata porabi za sintezo bakterijske mase, sestavine ki vsebujejo lignin, pa se bodo razgradile samo do določene stopnje (Angelidaki in Ahring, 2000 citirano po Moller et al., 2004; Angelidaki et al., 2009).

Namen raziskave je bil z eksperimentom oceniti ali dodajanje pšeničnih peletov kot kosubstrata lahko delno zamenja mešanico pripravljenih substratov iz mešalne jame na bioplinski elektrarni, ne da bi zmanjšali količino proizvedenega metana, saj se bioplinske elektrarne v Sloveniji v zadnjih letih

soočajo s problemom pomanjkanja substratov. Prav tako smo določili biometanski potencial za različne deleže substrata iz mešalne jame (MJ) iz bioplinske elektrarne Organica Nova in pšeničnih peletov.

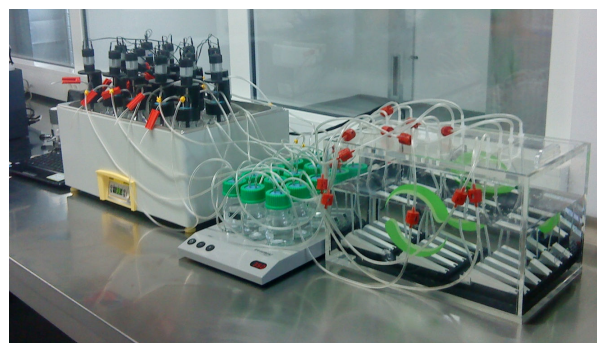
2. Metode

2.1 AMPTS in priprava vzorcev

Za anaerobno presnovo pšenične slame in določevanje biometanskega potenciala smo uporabili Automatic Methane Potential Test System (AMPTS I, Švedska). AMPTS I je laboratorijska analitična naprava, ki omogoča meritve ultra nizkih biometanskih tokov, proizvedenih med anaerobno presnovo biološko razgradljivih substratov. Na ta način lahko lažje določimo optimalni zadrževalni čas in uporabno mešanico substratov za anaerobno presnovo in ocenimo potrebo po dodatkih. Test za biometanski potencial se uporablja za določevanje anaerobne biorazgradljivosti in končnega biometanskega potenciala iz odpadnih snovi ali biomase ter določevanja hitrosti razgradnje v procesu anaerobne presnove. AMPTS I je sestavljen iz treh večjih enot. Prva enota vključuje 15 steklenic volumna 500 mL, ki predstavljajo majhne anaerobne reaktorje. Vsak anaerobni reaktor je opremljen s plinotesnim gumijastim pokrovom in mehanskim mešalom, ki je računalniško vodeno. Stekleničke so potopljene v termostatisirano vodno kopel. Druga in tretja enota zajemata 15 manjših steklenic volumna 100 ml, ki vsebujejo NaOH za absorpcijo plinastega CO₂ in napravo za merjenje volumna plina. Merjenje plina poteka po principu izpodrivanja tekočine in vzgona (Bioprocess Control, Švedska).

Eksperiment in meritve smo izvedli v laboratoriju na bioplinski napravi BPE Organica Nova v Vučji vasi. Inokulum za izvedbo testa smo pridobili iz fermentorja 1 bioplinske elektrarne Organica Nova, ki obratuje pri mezofilnih razmerah pri temperaturi 38°C in kot substrat uporablja koruzno silažo, prašičjo gnojevko, micelij, kravji gnoj, grobo mleto koruzno zrnje in sirek. Inokulum smo 5 dni termostatisirali pri temperaturi 38°C ± 2°C.

Sveži vzorec industrijsko pripravljenega substrata smo pridobili iz mešalne jame v bioplinski napravi BPE Organica Nova. Pred sestavljanjem AMPTS I smo vzorce homogenizirali s paličnim mešalnikom in jim zmanjšali velikost delcev za večjo natančnost pri razdelitvi na enake dele (aliquotiranje) in doziranje v anaerobne reaktorje. Določili smo jim suho snov (SS) in organsko snov (OS) (APHA, 2005). Glede na dobljene meritve SS in OS smo izračunali obremenitve biomase s substrati (5 g OS/L). Sestavili smo 5 različnih mešanic v treh ponovitvah. Anaerobne reaktorje volumna 500 mL smo napolnili do 80% (400 mL). Prva mešanica (na grafih z oznako E) nam je služila kot pozitivna kontrola. Tam smo v 3 anaerobne reaktorje dozirali 200 mL inokuluma, 4 mL substrata iz mešalne jame in do 400 mL dopolnili z destilirano vodo. Steklenice smo nepredušno zatesnili z gumijastimi zamaški, na katerih so podaljški za mešala in 2 odprtini za izhajanje plina in prepihanje z N₂. Druga mešanica je bila negativna kontrola (D), kjer je potekala anaerobna razgradnja inokuluma brez dodatnih substratov. Vsebinsko anaerobnega reaktorja smo napolnili z 200 mL inokuluma in dopolnili z vodo. Naslednje mešanice smo razdelili tako, da so peleti predstavljali 100% (C), 50% (B) in 10% (A) obremenitev biomase s 5 g OS/L. Preostanek substrata je predstavljal substrat iz mešalne jame.



Slika 1: AMPTS I (Automatic Methane Potential Test System I) za merjenje biometanskega potenciala.

Figure 1: AMPTS I for measuring biomethane potential.

Pri 100% deležu smo anaerobne reaktorje napolnili z 200 mL inokuluma in 1,555 g peletov,

preostanek do 400 mL smo dopolnili z vodo (C). Anaerobni reaktorji s 50% deležem peletov (B) so vsebovali 1g OS iz mešalne jame in 1g OS iz peletov, anaerobni reaktorji z 10% deležem (A) pa 1,8 g OS iz mešalne jame in 0,2 g OS iz peletov. Anaerobna presnova v vseh anaerobnih reaktorjih je potekala v šaržnem (batch) sistemu.

Za absorpcijo CO₂ in H₂S smo pripravili 4 M raztopino NaOH. Na ta način smo zagotovili, da je v napravo za merjenje volumna nastalega plina bil doveden 99 % biometan (Bioprocess Control, Švedska). Sistem smo povezali s silikonskimi cevki. Za zagotovitev anaerobnih razmer smo vse pripravljene vzorce v reaktorjih pred zagonom 1 minuto prepihovali z dušikom, nato pa sistem zagnali in po zagonu inkubirali v termostaturani kopeli pri 38°C ± 2°C. Kontinuirano mešanje 10 sekund s 50 sekundnim premorom je bilo računalniško vodeno, prav tako odčitavanje proizvedenega metana.

2.2 Analiza substratov

Suho snov (SS) smo določili tako, da smo vzorec 24 h sušili na 105°C, organsko snov (OS) pa s sežigom vzorca pri 550°C (APHA, 2005). Na bioplinski napravi Organica Nova v Vučji vasi smo spremljali delovanje in sestavo fermentorja 1 (F1) in vhodne mešanice substratov v mešalnih jamah, kjer smo določili SS in OS, hlapne organske kisline HOK (FOS – Flüchtige Organische Säuren), alkalno pufersko kapaciteto, CAO (celotni anorganski ogljik) in razmerje med njima ter celotni dušik (N_{total}). HOK in CAO smo določili s titratorjem TIM 840 proizvajalca Hach Lange po navodilih proizvajalca. Celotni dušik smo določili z Automated Wet Chemistry Analyzers - Continuous Flow Analyzer (CFA) proizvajalca Skalar Analytical B.V. (Kolbl et al., 2012).

Statistično primerjavo signifikantnih razlik med izmerjenimi vrednostmi biometanskega potenciala med posameznimi anaerobnimi reaktorji smo določili z NP-MANOVA s programsko opremo PAST (<http://folk.uio.no/ohammer/past/>). Podobnosti oziroma razlike med metanskimi potenciali smo izrazili s prekrivanjem obodnih

konveksnih obrisov znotraj funkcionalnih značilnosti prostora (Cornwell et al., 2006).

3 Rezultati meritev in diskusija

Analizirali smo proizvodnjo bioplina v posameznih anaerobnih reaktorjih. Sestava vhodnih substratov je prikazana v preglednici 1. Substrat iz mešalne jame (MJ) bioplinske elektrarne Organica Nova, ki je sestavljen iz gnoja, gnojevke in koruzne silaže, je vseboval 8,3% suhe snovi in 79,3% organske snovi, pH se je gibal med 6,6 in 6,7. Povprečna vrednost hlapnih organskih kislin (HOK) za mešalno jamo je znašala 6130 mg/L, alkaliteta pa 13449 mg /L. Celotnega dušika je bilo v povprečju okrog 2,9 g/L. Za inokulum biomase iz fermentorja 1(F1) BPE Organica Nova smo izmerili vrednost pH 7,6, vsebnost suhe snovi je bila 6,5%, vsebnost organske snovi pa 70,8%. Povprečna vrednost organskih hlapnih kislin za inokulum iz fermentorja 1 (F1) bioplinske elektrarne je znašala 3268 mg/L, za celotni anorganski ogljik pa 10004 mg/L. Suha snov peletov je v povprečju znašala 85,7%, organska snov pa 90,7%.

Sestava mešanic v anaerobnih reaktorjih je prikazana v preglednici 2. Vse anaerobne reaktorje smo obremenili s 5 g OS/L. Delež organske snovi mešanice substratov A je znašal 40%, mešanice substratov B 38,1%, mešanice substratov C 35,7%, mešanice substratov D 35,4% in mešanice substratov E 36,2%. Obremenitev 5 g OS/L smo določili računsko glede na povprečno obremenitev bioplinske elektrarne Organica Nova.

Rezultati proizvodnje biometana so prikazani na sliki 1. Po 14 dneh je največ biometana (0,753 mL in 0,764 mL) nastalo v anaerobnih reaktorjih R1 – R3 (A) in R4 – R6 (B), kjer so peleti nadomestili 10% in 50% celotne dodane OS iz MJ. Pričakovano je najmanj metana 0,48 L nastalo v anaerobnih reaktorjih, ki so vsebovali samo inokulumom (nismo dodajali substrata). Za MJ smo računsko določili, da bi v 14 dneh pri obremenitvi s 5 g OS/L nastalo 0,856 L biometana, kar je med 11 in 12% več kot pri mešanici v reaktorjih A in B. Razlika med količino proizvedenega metana med mešanico A in B je zelo majhna. Pričakovano je bila kinetika tvorbe

metana največja v prvih dneh anaerobne presnove (Slika 3) in je s časom počasi upadala. Vzrok temu je, da je najverjetneje v prvih dneh procesa prišlo do pretvorbe lažje razgradljive organske snovi v metan, medtem ko težje razgradljive sestavine, na primer lignoceluloza in lignin, zavirajo nastajanje metana (Sánchez, 2009; Hendriks & Zeeman, 2009). Posledično se produkcija metana po izrabi lažje razgradljivih organskih snovi zmanjša. Tudi sama vsebnost lignina in celuloze v substratu vpliva na biometanski potencial (Triolo et al., 2011).

Prav tako je znano, da lignin ni anaerobno razgradljiv in predstavlja največjo oviro pri hidrolizi substratov in tvorbi metana (Sánchez,

2009). V splošnem je sprejeto, da je lignin neke vrste lepilo, ki zlepi različne komponente lignocelulozne biomase in tako prispeva k netopnosti v vodi. Zaradi tesne povezanosti s celuloznimi vlakni, je lignin glavni zaviralec za encimsko in mikrobnno hidrolizo lignocelulozne biomase (Agbor et al., 2011). Zato v veliko primerih eksperimenti s težje razgradljivimi lignoceluloznimi substrati vključujejo tudi različne biološke, mehanske in kemijske predobdelave (Mudhoo, 2012, Kolbl et al., 2014), s katerimi se pospeši hidrolizo in posledično poveča tudi metanski donos, vendar na realni skali njihova uporaba ni zelo razširjena, predvsem zaradi velikih stroškov (Hendriks & Zeeman, 2009).

Preglednica 1: Mešanica vhodnih substratov za šaržne reaktorje.

Table 1: Content of feedstock mixture used for batch reactor feeding.

| Substrat/ Substrate | Suha snov (SS)/Dry matter (DM) [%] | Organska snov (OS)/ Volatile solids (VS) [%] | pH [-] | Suha snov ^a / Dry matter ^a [%] | Organska snov ^a /Volatil e solids ^a [%] | Hlapne organske kisline (HOK)/Volatile organic acids [mg/L] | Celotni organski ogljik (CAO)/ Total organic carbon [mg/L] | Ntotal [g/L] |
|------------------------|---|--|-----------|---|---|---|--|-----------------|
| MJ* | 8,3 | 79,6 | 6,64 | 8,3 | 79,3 | 6130 | 13449 | 2,90 |
| | 8,4 | 79,9 | 6,66 | | | | | |
| | 8,1 | 78,5 | 6,69 | | | | | |
| INOK.** | 6,6 | 71,4 | 7,65 | 6,5 | 70,8 | 3268 | 10004 | 2,96 |
| | 6,4 | 70,3 | 7,65 | | | | | |
| | 6,4 | 70,7 | 7,65 | | | | | |
| PELETI/ PELLETS | 86,0 | 90,7 | | 85,7 | 90,7 | NA | NA | NA |
| | 85,9 | 90,1 | | | | | | |
| | 85,8 | 91,7 | | | | | | |
| | 85,4 | 89,3 | | | | | | |
| | 85,2 | 91,8 | | | | | | |

^a povprečje, *average*;

*mešalna jama (MJ), *mixing tank*;

**inoculum (INOK.), *inoculum*.

Preglednica 2: Mešanica vhodnih substratov.

Table 2: Content of feedstock mixture used for batch reactor feeding.

| Reactor/ Reactor | Oznaka mešanice v steklenicah/Name of the mixture in reactors | Organska obremenitev/ Organic load [g OS/l] | Mešanica v steklenicah/ Mixture in reactors | | |
|---------------------|---|--|--|---------------------------------------|---|
| | | | g OS iz MJ/g VS of mixing tank | g OS iz peletov/g VS of pellets | Organska snov (OS)/Volatile solids (VS) [%] |
| R1 - R3 | A | 5 | 1,8 | 0,2 | 40 |
| R4 - R6 | B | 5 | 1 | 1 | 38,1 |
| R7 - R9 | C | 5 | 0 | 2 | 35,7 |
| R10 - R12 | D | 0 | 0 | 0 | 35,4 |
| R13 - R15 | E | 0,8 | 0,31 | 0 | 36,2 |
| MJ | F | 5 | 2 | 0 | 40,5 |

A – 1,8 g OS iz MJ + 0,2 g OS, ki so ga predstavljali peleti

B – 1 g OS iz MJ + 1 g OS, ki so ga predstavljali peleti

C – 2 g OS, ki so ga predstavljali peleti

D – inokulum

E – 0,31 g OS iz MJ

F – 2 g OS iz MJ; določeno računsko.

Anaerobna razgradnja lignoceluloznih substratov je odvisna tudi od površine delcev (Hendriks & Zeeman, 2009) in že z mehanskim zmanjšanjem velikosti delcev lahko do neke mere na laboratorijski skali vplivamo na metanski donos substratov (Kolbl et al., 2014), kar posledično v veliko primerih preceni dejansko stanje v primerjavi z realno bioplinsko elektrarno.

Pretok plina v vseh anaerobnih reaktorjih je bil največji prvih pet dni, nato je s časoma upadal, po 14 dneh pa je padel pod 0,5 mL/h. Iz slike 2 je lepo razvidno, da je bil v anaerobnih reaktorjih z negativno kontrolo pretok na začetku nižji, saj so bili ti manj organsko obremenjeni. Iz meritev smo določili metanski potencial za mešanice A, B in C (Slika 3). Metanski potencial za mešanici A in B je zelo podoben in znaša 352 mL CH₄/ g OS za mešanico A in 363 mL CH₄/ g OS za mešanico B. Metanski potencial mešanice C (pšenični peleti) je 192 mL CH₄/ g OS, kar je v območju, ki so ga za pšenično slamo dobili tudi drugi avtorji (Sambusiti

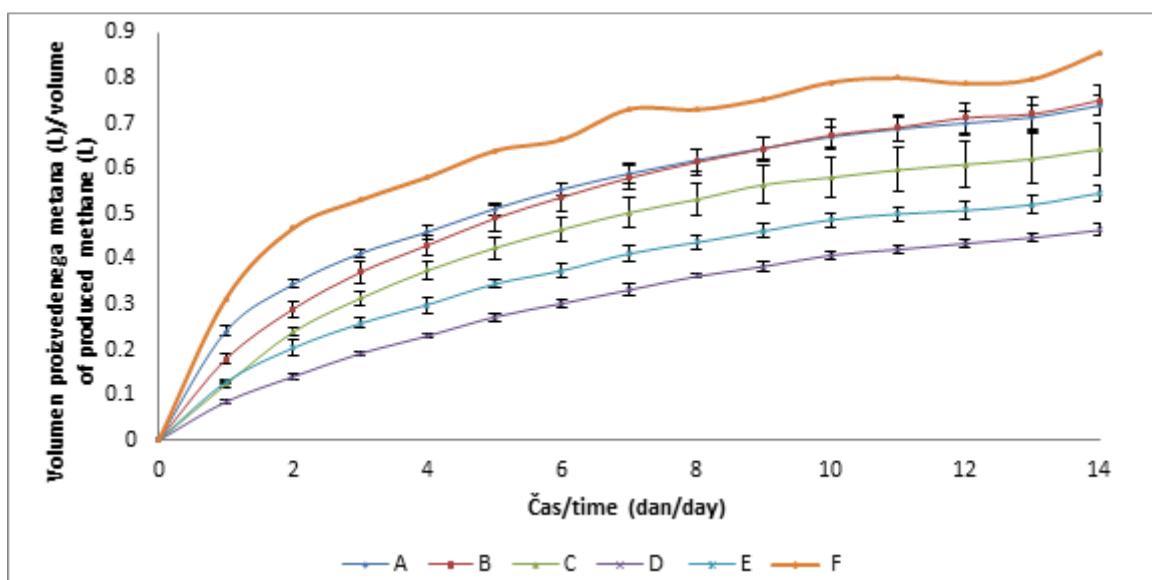
et al., 2013; Theuretzbacher et al., 2015). Metanski potencial substrata iz BPE (F) je znašal 438 mL CH₄/ g OS, kar je skladno z meritvami Kolbl et al. (2014).

Na hitrost hidrolize vpliva tudi vrsta substrata. Za različne kombinacije substratov smo izračunali koeficiente hidrolize (Angelidaki et al., 2009) (Slika 4). Največji koeficient hidrolize kH = 0,83 d⁻¹ smo dobili pri peletih (C), sledil je substrat iz MJ (F), mešanica B in mešanica A. Koeficienti hidrolize potrjujejo, da je večina biometana nastala v prvih dveh dneh, ko je bil koeficient hidrolize največji. Pri substratu iz MJ bioplinske elektrarne je koeficient hidrolize (kH) spet nekoliko narastel sedmi dan, ko se je tudi nekoliko povečala tvorba metana. Najverjetneje je takrat prišlo do večje pretvorbe dodatnega organskega materiala, ki je po sedmih dneh hidroliziral in se s pomočjo mikroorganizmov pretvoril v biometan. Po sedmih dneh je dnevna tvorba metana začela upadati v vseh primerih, saj je bilo na razpolago manj lažje

dostopnega materiala za anaerobne bakterije, ki razgrajujejo organsko snov in tudi manj vmesnih produktov za metanogene arheje, ki so proizvajalci metana.

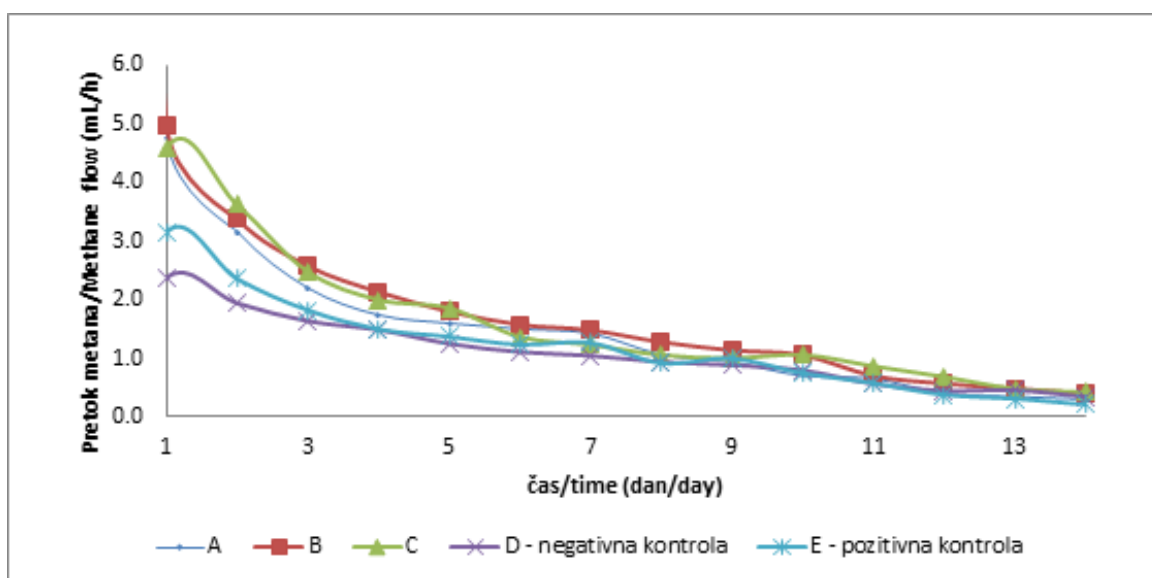
Pri primerjavi nastajanja metana skozi čas (n = 14 dni) smo zaznali, da se različne mešanice med seboj signifikantno razlikujejo (NP-MANOVA; $p < 0,05$; $F = 117,1$, vsota kvadratov = 0,2194, vsota

kvadratov znotraj skupin = 0,004885). To smo pokazali tudi z NM-MDS analizo istega nabora podatkov z prekrivanjem obodnih konveksnih obrisov (Cornwell et al., 2006) znotraj funkcionalnih značilnosti prostora (functional trait space) (Slika 5), kjer ni prekrivanja obodnih konveksnih obrisov biometanskih potencialov različnih mešanic substratov in nakazuje razlike med posameznimi šaržami različnih mešanic.



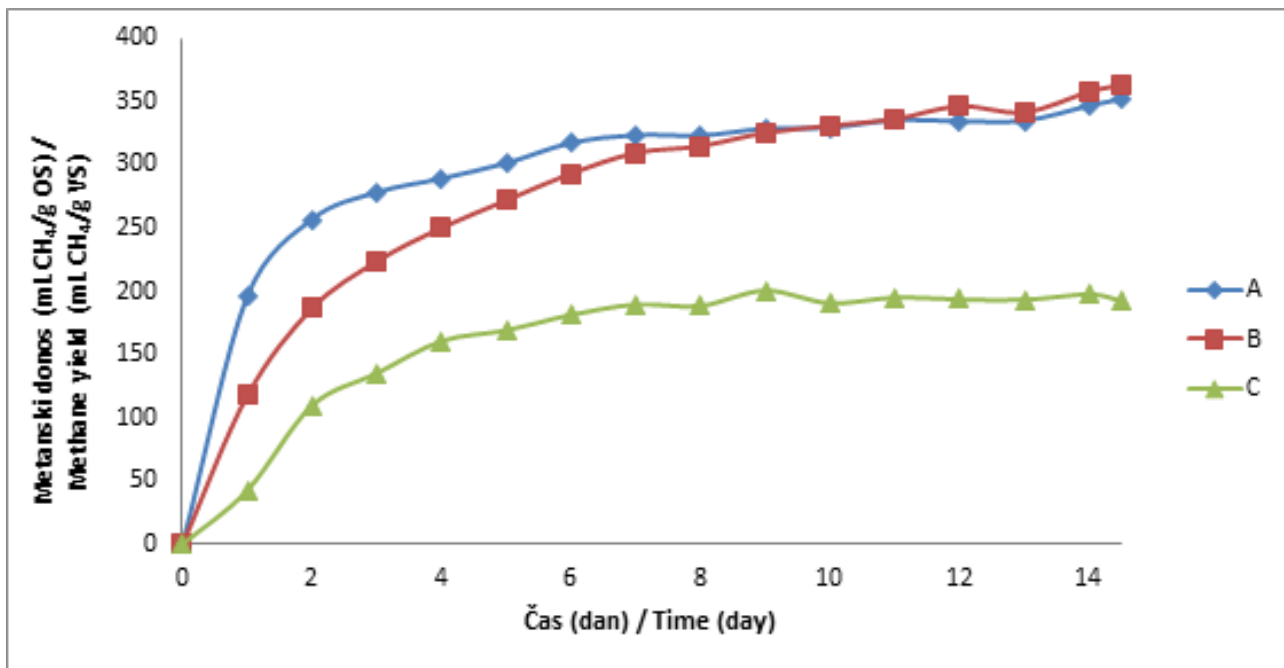
Slika 1: Povprečni volumen proizvedenega metana v anaerobnih reaktorjih v 14 dneh \pm standardna napaka meritev.

Figure 1: Average volume of produced methane in period of 14 days \pm standard deviation.



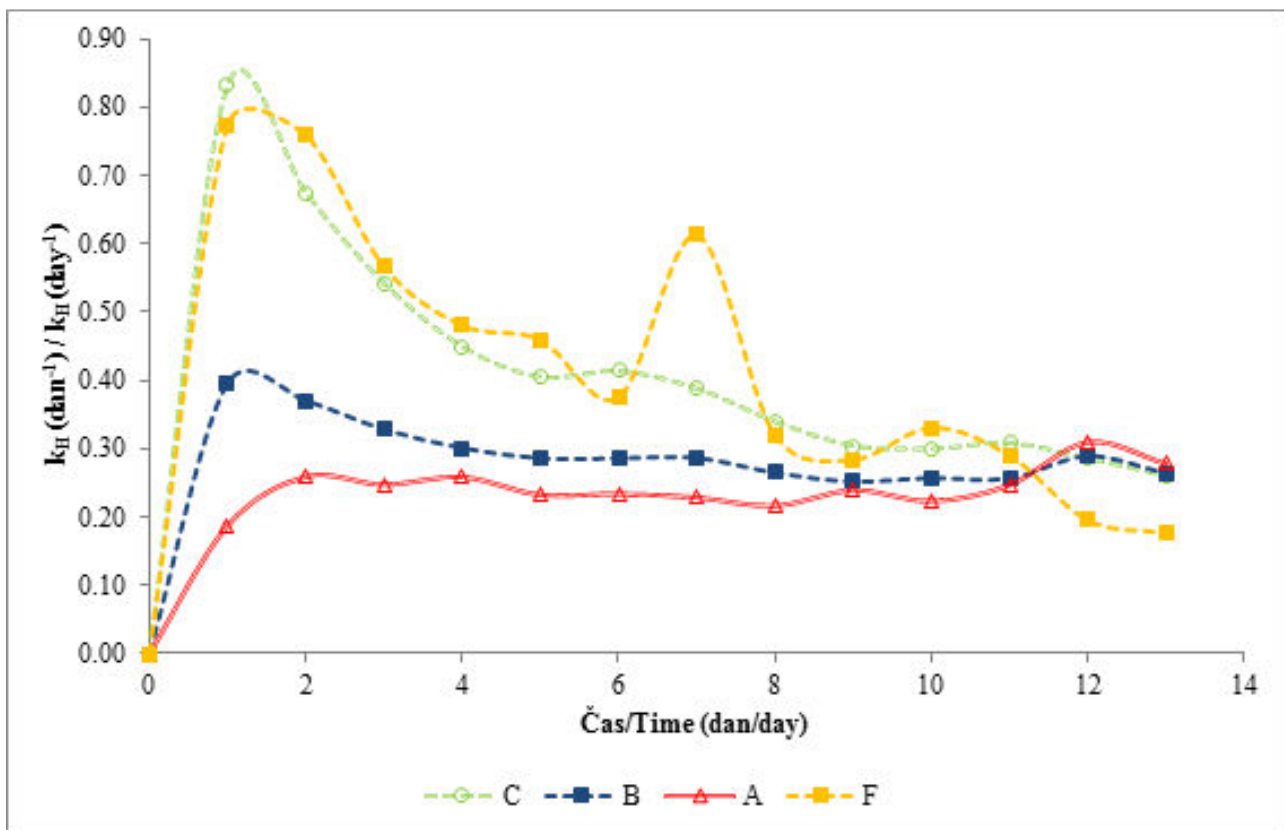
Slika 2: Povprečni pretok metana v anaerobnih reaktorjih v 14 dneh.

Figure 2: Average gas flow of produced methane in 14 days.



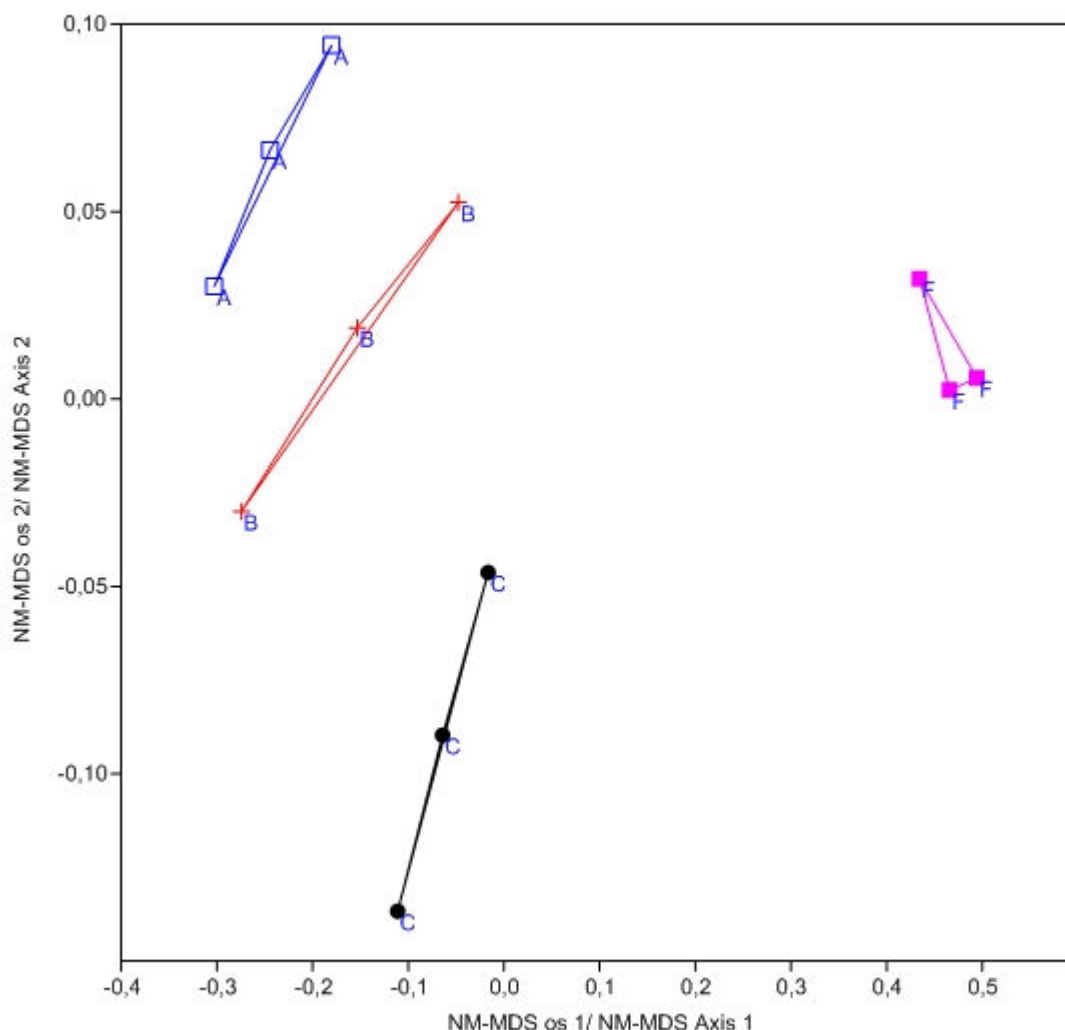
Slika 3: Biometanski potencial mešanice substratov.

Figure 3: Biomethane potential of substrate mixtures.



Slika 4: Koeficient hidrolize substratov.

Figure 4: Hydrolysis coefficient of substrates



Slika 5: Prikaz odnosov med biometanskimi potenciali različnih mešanic substratov izraženih kot prekrivanje obodnih konveksnih obrisov z uporabo nemetričnega večdimenzionalnega lestvičenja (NM-MDS), index=Bray-Curtis, stress = 0,02515, Shepard plot $R^2 > 0,76$.

Figure 5: Relationship between biomethane potentials of different substrate mixtures expressed as an overlap of convex hulls in nonmetric-multi dimensional scaling (NM-MDS) trait space, index=Bray-Curtis, stress = 0,02515, Shepard plot $R^2 > 0,76$.

4 Zaključek

V eksperimentu smo v laboratorijskem merilu preizkusili vpliv kosubstrata pšeničnih peletov na proizvodnjo bioplina z realno biomaso in realnim substratom. Zato v eksperimentih nismo uporabili klasične pozitivne kontrole, ki bi prejela glukozo. Za interpretacijo rezultatov je bilo potrebno zagotoviti ustrezno natančnost pri razdeljevanju delcev različnih materialov iz industrijskih fermentorjev na enake dele (aliquotiranje partikulatnih materialov). Zato je bilo potrebno substrate in biomaso homogenizirati. S tem smo

spremenili velikost delcev, ki so dostopni za razgradnjo. Posledično je lahko prišlo do precenjevanja metanskega potenciala za 20–30% (Kolbl S., neobjavljeni rezultati). Dodajanje pšeničnih peletov ni povečalo izplena biometana, najverjetneje se je zaradi večje vsebnosti lignina zmanjšala hitrost razgradnje organske frakcije substrata, lignin pa anaerobno ni razgradljiv. Največji metanski donos, ki je bil za 11 in 12% večji od mešanice A in B ter za 56% večji od pšeničnih peletov, smo dobili v primeru substrata iz mešalne jame (F). Iz tega lahko zaključimo, da

pšenični peleti niso primeren substrat za povečanje metanskega izplena ali za zamenjavo trenutnih substratov, če želimo zagotoviti enako produkcijo biometana.

V nadaljevanju bomo dopolnili priporočila proizvajalca Bioprocess Control za postavitev eksperimenta in laboratorijsko merilo povečali na 5 L delovni volumen reaktorjev. S tem bomo omogočili testiranje substratov brez predhodnih obdelav substratov in biomase ter zagotovili večjo reprodukcijo realnih industrijskih razmer v laboratoriju. Za potrebe bioplinske elektrarne bi bilo smiselno raziskati tudi biološke predobdelave z dodajanjem hidrolitskih encimov in na ta način z manj substrata zagotoviti podobno produkcijo metana.

Zahvala

Študijo financira Javna agencija za tehnološki razvoj Republike Slovenije (TIA), Ministrstvo za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo ter EU v okviru Operativnega programa razvoja človeških virov za obdobje 2007–2013.

Zahvala gre tudi dr. Domnu Novaku za pomoč pri delu z AMPTS I ter BPE Organica Nova za uporabo laboratorija.

Viri

Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., Levin, D. B. (2011). Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*, **29**, 675–685.

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, Ecosystem and Environment*, **118**, 173–82.

AN OVE (2010). *Akcijski načrt za obnovljive vire energije za obdobje 2010–2020*. Slovenija, Ljubljana, 134 p.

Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., van Lier, J. B. (2009).

Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology*, **59**(5), 927–934.

APHA (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, Washington, 1496 p.

Cornwell, W. K., Schwilk, D. W., Ackerly, D. D. (2006). A trait-based test for habitat filtering: convex hull volume. *Ecology*, **87**(6), 1465–1471.

Deublein, D., Steinhauser, A. (2008). *Biogas from Waste and Renewable Resources*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 443 p.

Hendriks, A. T. W. M., Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, **100**(1), 10–18.

Kolbl, S., Paloczi, A., Drev, D., Panjan, J., Stres, B., (2012). Vpliv hidrolitičnih encimov na izkoristek anaerobne presnove lignoceluloznega substrata. Zbornik povzetkov Slovenski kemijski dnevi 2012, Portorož.

Kolbl, S., Paloczi, A., Panjan, J., Stres, B. (2014). Addressing case specific biogas plant tasks: Industry oriented methane yields derived from 5L Automatic Methane Potential Test Systems in batch or semi-continuous tests using realistic inocula, substrate particle sizes and organic loading. *Bioresource Technology*, **153**, 180–188.

Ma, A. (2009). Impacts of Maleic Anhydride and Sodium Hydroxide on Interfacial Properties of Wheat straw Low Density Linear Polyethylene (LLDPE) Composites. CHEM 497 p. http://wasteforlife.org/wiki/images/5/55/Ma_maleic_anhydride_interfacial_impacts.pdf (29.11.2012).

Moller, H. B., Sommer, S. G., Ahring, B. K. (2004). Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. *Biomass and Bioenergy*, **26**, 485–495

Mudhoo, A. (2012). *Biogas production: Pretreatment Methods in Anaerobic Digestion*. Willey & Sons, New Jersey, 352 p.

Sambusiti, C., Monlau, F., Ficara, E., Carrère, H., Malpei, F. (2013). A comparison of different pre-

treatments to increase methane production from two agricultural substrates. *Applied Energy*, **104**, 62–70.

Sánchez, C. (2009). Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances*, **27**(2), 185–194.

Theuretzbacher, F., Lizasoain, J., Lefever, C., Saylor, M. K., Enguidanos, R., Weran, N., Gronauer, A., Bauer, A. (2015). Steam explosion pretreatment of wheat straw to improve methane yields: Investigation of the degradation kinetics of

structural compounds during anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, **179**, 299–305.

Triolo, J. M., Sommer, S. G., Moller, H. B., Weisbjerg M. R., Jiang X. Y. (2011). A new algorithm to characterize biodegradability of biomass during anaerobic digestion: Influence of lignin concentration on methane production potencial. *Bioresource Technology*, **102**, 9395–9402.