



**IŁOŚĆ WYTWORZONEGO BIOGAZU PODCZAS
FERMENTACJI BEZTLENOWEJ W ZALEŻNOŚCI
OD WYSOKOŚCI CHZT W ŚCIEKACH SUROWYCH
WYBRANEGO BROWARU**

Jakub Sikora, Karolina Żabnicka
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

***THE AMOUNT OF BIOGAS PRODUCED DURING ANAEROBIC
FERMENTATION DEPENDING ON THE AMOUNT OF COD
IN THE RAW SEWAGE BREWERY***

Streszczenie

Celem pracy było określenie potencjału wytworzonego biogazu podczas fermentacji metanowej z ścieków surowych wybranego browaru. Ilość biogazu wyznaczono na podstawie ładunku chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) w ściekach surowych po mechanicznym oczyszczeniu. Wyniki badań w pracy zostały opracowane na podstawie danych udostępnionych przez browar. Na podstawie ilości produkowanych ścieków surowych wyznaczono dobową zawartość ChZT, a także dobową produkcję biogazu. Obliczenia pozwoliły uzyskać wynik całkowitej energii zawartej w paliwie oraz moc nominalną generatora prądotwórczego w układzie kogeneracyjnym.

Słowa kluczowe: Biogaz, ścieki poprodukcyjne, energia odnawialna

Summary

The aim of this paper was to determine the potential of biogas produced in anaerobic fermentation depending on the COD (Chemical Oxygen Demand) in raw wastewater of a chosen Brewery. This

paper covers two parts, the theoretical and the empirical. Results of research work has been developed on the basis of data provided by the brewery. On the basis of the quantity of raw sewage COD content was determined daily and the daily production of biogas. Calculations allowed to get the result of the total energy contained in the fuel and the nominal power of the generator in a cogeneration system.

Key words: *Biogas, sewage post-production, renewable energy.*

WSTĘP

Do ścieków przemysłowych, biologicznie rozkładanych, zalicza się ścieki browarnicze, które posiadają w swoim składzie duży udział procentowy związków organicznych oraz zawiesin, udział ten jest znacznie wyższy niż w przypadku ścieków komunalnych (Wochowska i inni 2007). Parametrem określającym substancje organiczne jest ChZT, czyli chemiczne zapotrzebowanie na tlen. Różnego pochodzenia surowce są głównym powodem występowania zanieczyszczeń organicznych, a także zawiesin, innym źródłem ich występowania jest bezpośrednia styczność ścieków z odpadami organicznymi (Ministerstwo Środowiska, 2005). W browarze ścieki tworzą się na etapie sporządzania słoðu oraz produkowania piwa. Ścieki o dużym stężeniu pochodzą z leżakowni, warzelni, fermentowni oraz z rozlewni. Wymienione działy wyczerpują około jednej czwartej całkowitej miary wody, trzy czwarte wykorzystania wody należą do ścieków umownie niezanieczyszczonych, które zwracane są do procesu produkcyjnego. Ścieki piwarskie mogą powodować rozregulowanie pracy oczyszczalni, poprzez duże zmienności w ilościach przepływu jak i stężen (Wochowska i inni 2007). Browary, które zajmują się zagospodarowaniem odpadów produkcyjnych mają na celu zredukowanie wartości ładunku zanieczyszczeń organicznych znajdujących się w ściekach. Wartość ładunku zanieczyszczeń organicznych rośnie, gdy pewna ilość odpadów z przyczyn technicznych, z powodu braku dostępności odpowiedniego spożytkowania odpadów lub z powodu niepoprawnego skontrolowania etapu separacji odpadów, dostaje się do ścieków. Wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) w Browarach wynosi od 0,5 do 2,5 kg·hl⁻¹ piwa (Ministerstwo Środowiska, 2005). Zagospodarowanie ścieków browarniczych zależy od stopnia ich zanieczyszczenia, od ilości produkowanych ścieków, a także od zajmowanego terenu przez oczyszczalnię. Ścieki browarnicze po wstępnej redukcji związków organicznych oraz po zmniejszeniu stężeń wskaźników ChZT i BZT, mogą być transportowane do najbliższej miejskiej oczyszczalni ścieków, gdzie następuje dalszy proces oczyszczania.

Ilość ścieków, którą otrzymano w badanym browarze w roku 2013 r. wynosi 2500 m³·doba⁻¹, natomiast w sezonie wartość ta wzrosła do 2900 m³·doba⁻¹,

dane te dotyczą podocyszczalni w wybranym zakładzie produkcyjnym. Wartość średniej produkcji biogazu w 2013 r. wyniosła 0,33 kgbiogazu·kgusuniętego ładunku $\text{ChZT}_{\text{filt.}}^{-1}$.

Wytwarzany biogaz w wybranym Browarze poddawany jest procesowi spalania w specjalnie zaprojektowanych kotłowniach. Skutkiem spalania jest wyprodukowanie dużej ilości energii cieplnej, a także zredukowanie emisji dwutlenku węgla (CO_2) oraz metanu (CH_4) do środowiska. Stanowi to duże znaczenie ekologiczne, a także otrzymywany biogaz zaliczany jest w wielu przypadkach do tzw. „zielonej energii” i uznawany jest jako źródło energii odnawialnej (OZE).

Produktem beztlenowej fermentacji metanowej jest biogaz. Proces polega na wykorzystaniu mikroorganizmów do rozkładu substancji organicznych np. białek, węglowodanów, do metanu (50 – 65%) oraz ditlenku węgla. W następnym etapie biogaz jest oczyszczany i prowadzony do systemu kogeneracyjnego, gdzie jest spalany, końcowym produktem jest energia elektryczna oraz energia cieplna, które traktowane są jako „zielona energia”. Technologie biogazowe posiadają dużą wydajność, gdy od samego początku energetyczna biogazownia jest zaprojektowana do wytwarzania jak największych ilości energii elektrycznej (Józwiak, 2009).

Biomasa, czyli substrat do produkcji biogazu, uznawana jest jako jedna z ważniejszych surowców z której wytwarza się paliwa. Uzyskana energia ze źródeł odnawialnych wynosi ponad 98%, taką wartość można otrzymać, gdy stosowana jest biomasa. Biogaz, który powstaje wykorzystuje się w dwóch trzecich do wytwarzania energii elektrycznej, natomiast jedną trzecią wykorzystuje się do produkowania energii cieplnej. Wytwarzanie z biogazu energii elektrycznej w 2004 r. wynosiła około 14,9 TWh (terawatogodzin), lecz jedna druga tej wartości została wyprodukowana w elektrociepłowniach. Biogaz jako źródło energii odnawialnej jest także przetwarzane na paliwo transportowe. Obecnie w Szwecji około 779 autobusów stosuje biogaz, natomiast powyżej 4500 samochodów wykorzystuje specjalną mieszankę składającą się z biogazulub gazu ziemnego oraz z benzyny (Głodek i inni 2007).

Największy udział procentowy w powstałym biogazie posiada metan. Skład biogazu zależy od stosowanej technologii oraz od wykorzystanych surowców z których biogaz może być pozyskiwany. Procentowa wartość metanu w otrzymanym biogazie świadczy o wartości opałowej tego oto paliwa. Istnieje zależność, czym wyższy jest udział procentowy metanu, tym wartość kaloryczna biogazu wzrasta. Przykładem może być biogaz, który posiada w swoim składzie 65% metanu, a jego wartość kaloryczna wtedy wynosi 23 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ (Głodek i inni 2007).

Składniki biogazu często wykorzystuje się jako surowce chemiczne. Metan (CH_4) stosowany jest do wytwarzania takich związków jak etylen, acetylen lub propylen, które są fundamentem do produkowania mas plastycznych, rozpuszczalników oraz syntetycznego włókna i kauczuku itp.. Ditlenek węgla

(CO₂), jest użytkowany jako gaz przemysłowy, a także jest stosowany w trakcie produkowania sztucznego lodu. Nadmiar ditlenku węgla zużywany jest w trakcie spalania w pochodniach (Szparkowska, 2004).

Przemysły zielarskie, tytoniowe, rolno-spożywcze produkują około 10,7 mln Mg odpadów organicznych w ciągu roku. Odpady te w 90% podlegają odzyskowi, pozostałe 10% jest magazynowane, eliminowane na składowiska lub termicznie unieszkodliwiane (Jędrzak, 2007). Ważna jest precyzyjna kontrola odpadów przemysłowych. Kontrola ta jest uzasadniona obecnością w odpadach zanieczyszczeń takich jak: szkło, tworzywa sztuczne, a także obecnością różnego rodzaju substancji, które nie zawsze są pożądane, w tym przypadku mogą to być sole, tłuszcze itp. Zalecane jest sortowanie oraz rozważne dobieranie odpadów. Wilgotność rzędu 10% – 95% organicznych odpadów organicznych sprawia, że odpady te nie powinny być włączane do całościowego strumienia odpadów. Charakterystyczną cechą odpadów przemysłowych jest ich zróżnicowany skład białek, węglowodanów i tłuszczu. Proces fermentacji wymaga sprecyzowanego składu substancji odżywczych. Tłuszcze są składnikami odżywczymi, które powodują, że ilość wyprodukowanego biogazu jest największa. Charakteryzują się one niską skłonnością do biodegradacji, decyduje to o tym, że tłuszcze spędzają najwięcej czasu w komorze. Węglowodany oraz białka produkują mniejszą ilość metanu, uzasadnione jest to dużymi wartościami współczynnika rozkładu. Produkcja biogazu z odpadów przemysłowych jest w zakresie od 0,16 do 0,90 m³·kgs.m.o⁻¹, wynik uzależniony jest od właściwości fizycznych jak i chemicznych, natomiast stopień degradacji materii organicznej wynosi od 20 do 90% (Jędrzak, 2007).

METODYKA BADAŃ

Średnia produkcja biogazu, ilość wytworzonych ścieków oraz parametry ścieków surowych dopływających do podczyszczalni to dane, które zostały udostępnione przez kierownika wybranego browaru. Parametry ścieków surowych zostały podzielone na następujące wskaźniki zanieczyszczeń: ChZT_{total}, ChZT_{filt}, BZT₅, zawiesina ogólna, azot ogólny, fosfor ogólny oraz odczyn. Udostępnione wyniki pochodzą z 2013 roku.

Głównym celem biogazowni jest wytworzenie jak największej ilości energii, którą można wyznaczyć za pomocą wartości opałowej biogazu, która wynika z ilości metanu w biogazie. Wartość opałowa dla typowego biogazu mieści się w granicach od 19 do 30 MJ·m⁻³. Jeżeli znana jest wartość opałowa biogazu, a także faktyczna produkcja biogazu, to możliwe jest określenie wartości energii pierwotnej, która produkowana jest w konkretnej jednostce czasu. Istnieje również możliwość wyznaczenia ilości wyprodukowanej energii cieplnej i/lub

elektrycznej, poprzez uwzględnienie sprawności systemu konwersji energii początkowej w końcową (<http://www.pigeo.org.pl/>).

Badana oczyszczalnia pracuje przez 300 dni w ciągu roku, przez pozostałe 65 dni ścieki nie są doprowadzane do oczyszczalni, następuje przerwa w procesie. Ilość dopływających ścieków w każdym dniu roboczym jest równa wartości 2900 m³, ścieki te posiadają ładunek ChZT_{filt.}, który wynosi 4550 mg·l⁻¹. Z każdego kilograma ładunku ChZT na oczyszczalni wytwarza się 0,33 m³ biogazu.

Gęstość biogazu wynosi 1,2 kg·Nm⁻³, zakładane są warunki normalne oraz obliczenia przeprowadzane są dla jednego metra sześciennego biogazu. Wartość opałowa wydzielanego biogazu wynosi 29 MJ·m⁻³. Z 1 m³ biogazu o podanej wartości opałowej można uzyskać strumień energii równy 8 kW·h·m⁻³. Biogaz w swoim składzie posiada w przeważającej części metan (CH₄), którego masa molowa wynosi 16 g·mol⁻¹. Dobowy wskaźnik zanieczyszczeń ChZT wyznaczono mnożąc wartość ilości wyprodukowanych ścieków w ciągu doby oraz wartość parametru ChZT w ściekach.

$$\mathbf{ChZT}_{dob} = \mathbf{S} \times \mathbf{C} \quad (1)$$

gdzie:

ChZT_{dob} – dobowy wskaźnik zanieczyszczeń ChZT [kg·doba⁻¹],

S – ilość wyprodukowanych ścieków w jednostce czasu [l·doba⁻¹],

C – wartość wskaźnika zanieczyszczeń ChZT [kg·l⁻¹].

Roczną wartość ChZT otrzymano poprzez iloczyn dobowego wskaźnika zanieczyszczeń ChZT oraz ilość dni roboczych w ciągu roku.

$$\mathbf{ChZT}_{roczny} = \mathbf{ChZT}_{dob} \times \mathbf{D} \quad (2)$$

gdzie:

ChZT_{roczny} – wartość wskaźnika zanieczyszczeń ChZT w skali roku [kg·rok⁻¹],

ChZT_{dob} – dobowy wskaźnik zanieczyszczeń ChZT [kg·doba⁻¹],

D – ilość dni roboczych w ciągu roku.

Ilość powstałego biogazu w ciągu doby, wyznaczono poprzez zastosowanie iloczynu wartości parametru ChZT_{filt.} w ściekach oraz objętości wytworzonego biogazu.

$$\mathbf{V}_{sub} = \mathbf{ChZT}_{dob} \times \mathbf{A}_{sub} \quad (3)$$

gdzie:

V_{sub} – współczynnik wytwarzania biogazu w ciągu doby [Nm³·doba⁻¹],

ChZT_{dob} – masa parametru ChZT_{filt.} w ściekach surowych [kg·doba⁻¹],

A_{sub} – strumień objętości biogazu [m³·kg usuniętego ChZT⁻¹].

Moc nominalną generatora prądotwórczego w układzie kogeneracyjnym, wyznaczono z następującej zależności następująca zależność:

$$E_{el} = \frac{E_{tot} \times \eta_{el}}{T_p} \quad (4)$$

gdzie:

E_{el} – moc nominalna generatora prądowórczego w układzie kogeneracyjnym [kW],

E_{tot} – całkowita energia zawarta w paliwie [kWh],

η_{el} – sprawność przetwarzania energii elektrycznej [%],

T_p – czas wprowadzania biogazu [h].

Zakładana sprawność jest równa 40%, czas wprowadzania biogazu wynosi 24 godziny (Domasiewicz i inni 2011).

Całkowitą energię cieplną wyznacza się za pomocą poniższego wzoru:

$$E_{tot} = V_{sub} \times Q_{bio} \quad (5)$$

gdzie:

E_{tot} – całkowita energia zawarta w paliwie [kWh],

V_{sub} – strumień objętości biogazu [$m^3 \cdot doba^{-1}$],

Q_{bio} – wartość opałowa biogazu [$kWh \cdot m^{-3}$] (Domasiewicz i inni 2011).

Tabela 1. Parametry ścieków surowych dopływających do podczyszczalni ścieków w wybranym browarze

Table 1. Parameters of raw sewage flowing into the pre-treatment plants in selected brewery

Wskaźnik	Jednostka	Wartość średnia dobową (pn-pt) 2013r.
ChZT _{total}	($mg \cdot l^{-1}$)	5000
ChZT _{filtr.}	($mg \cdot l^{-1}$)	4550
BZT ₅	($mg \cdot l^{-1}$)	3300
Zawiesina ogólna	($mg \cdot l^{-1}$)	580
Azot ogólny	($mg \cdot l^{-1}$)	77
Fosfor ogólny	($mg \cdot l^{-1}$)	15
Odczyn	-	6-12

WYNIKI BADAŃ

W 2013 r. ilość wyprodukowanych ścieków u wybranego producenta piwa wyniosła $2500 m^3 \cdot dobę^{-1}$, jednakże w sezonie wartość ta podwyższyła się do $2900 m^3 \cdot dobę^{-1}$. Wytworzone ścieki są wstępnie oczyszczone, a także wskaźniki zanieczyszczeń są zredukowane do wartości minimalnej. Następnym kro-

kiem jest przekierowanie ścieków do Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji, gdzie następuje ich dalsze oczyszczanie. Etap przetransportowania ścieków z oczyszczalni w Browarze do MPWiK wymaga dużego nakładu finansowego, co może stanowić problem dla browaru.

Obliczenia:

I.) Dobowa wartość parametru ChZT:

$$\mathbf{ChZT}_{dob} = S \times C = 2900000 \times 0,00455 = 13195 \times 1000 = 13,195$$

$$[\mathbf{l} \cdot \mathbf{doba}^{-1}] \times [\mathbf{kg} \cdot \mathbf{l}^{-1}] = [\mathbf{kg} \cdot \mathbf{doba}^{-1}] \times 1000 = [\mathbf{t} \cdot \mathbf{doba}^{-1}]$$

II.) Roczna wartość parametru ChZT:

$$\mathbf{ChZT}_{roczny} = \mathbf{ChZT}_{dob} \times D = 13195 \times 300 = 3958500 \div 1000 = 3958,5$$

$$[\mathbf{kg} \cdot \mathbf{doba}^{-1}] \times \mathbf{dni} = [\mathbf{kg} \cdot \mathbf{rok}^{-1}] \div 1000 = [\mathbf{t} \cdot \mathbf{rok}^{-1}]$$

III.) Produkcja biogazu w ciągu doby:

a) Wartość $V_{sub[1]}$ z wytworzoną w wybranym browarze objętością biogazu:

$$\mathbf{V}_{sub[1]} = \mathbf{ChZT}_{dob} \times \mathbf{A}_{sub[1]} = 13195 \times 0,33 = 4354,35$$

$$[\mathbf{kg} \cdot \mathbf{doba}^{-1}] \times [\mathbf{m}^3 \cdot \mathbf{kg}^{-1}] = [\mathbf{Nm}^3 \cdot \mathbf{doba}^{-1}]$$

b) Wartość $V_{sub[2]}$ z obliczoną ilością $A_{sub[2]}$

$$\mathbf{A}_{sub[2]} = \frac{m_{biogazu}}{\rho_{biogazu}} = \frac{0,33}{1,2} = 0,275$$

$$\frac{[\mathbf{kg} \cdot \mathbf{kg}_{usuniętego\ ChZT}^{-1}]}{[\mathbf{kg} \cdot \mathbf{m}^{-3}]} = [\mathbf{m}^3 \cdot \mathbf{kg}_{usuniętego\ ChZT}^{-1}]$$

$$\mathbf{V}_{sub[2]} = \mathbf{ChZT}_{dob} \times \mathbf{A}_{sub[2]} = 13195 \times 0,275 = 3628,625$$

$$[\mathbf{kg} \cdot \mathbf{doba}^{-1}] \times [\mathbf{m}^3 \cdot \mathbf{kg}^{-1}] = [\mathbf{Nm}^3 \cdot \mathbf{doba}^{-1}]$$

IV.) Całkowita energia zawarta w paliwie:

$$\mathbf{E}_{tot} = \mathbf{V}_{sub} \times \mathbf{Q}_{bio} = 3628,625 \times 8 = 29029$$

$$[\mathbf{m}^3 \cdot \mathbf{doba}^{-1}] \times [\mathbf{kWh} \cdot \mathbf{m}^{-3}] = [\mathbf{kWh} \cdot \mathbf{doba}^{-1}]$$

V.) Moc nominalna generatora prądowłórczego w układzie kogeneracyjnym:

a) Wytwarzana energia elektryczna:

$$\mathbf{E}_{el} = \frac{\mathbf{E}_{tot} \times \eta_{el}}{T_p} = \frac{29029 \times 0,4}{24} = 483,81$$

$$\frac{[\mathbf{kWh}]}{[\mathbf{h}]} = [\mathbf{kW}]$$

b) Wytwarzana energia cieplna:

$$E_{el} = \frac{E_{tot} \times \eta_{el}}{T_p} = \frac{29029 \times 0,4}{24} = 483,81$$
$$\frac{[\text{kWh}]}{[\text{h}]} = [\text{kW}]$$

WNIOSKI

Produkowane ścieki w wybranym browarze w ilości 2900 m³ o ładunku ChZT równym 13195 kg, mogą napędzać generator prądowórczy o mocy 483,81 kW energii elektrycznej, oraz takiej samej ilości energii cieplnej.

W ciągu jednej doby z wytwarzanych odpadów płynnych z linii produkcyjnej piwa można uzyskać biogaz w ilości 4354,35 Nm³.

Produkowany biogaz jest w stanie napędzać kogenerator o zainstalowanej mocy 0,5 MW. Wytwarzany biogaz może generować w trakcie doby moc o wartości 12 MWh·doba⁻¹.

Biogaz stanowi dobre zagospodarowanie odpadu płynnego w przemyśle rolno-spożywczym, zwłaszcza przy produkcji piwa, gdzie odpad jest w dużym stopniu uwodniony.

LITERATURA

- Domasiewicz T., Głaszczka A., Romaniuk W., Wardal W. (2011), *Technologie Energii Odnawialnej*. Wydawnictwo Multico.
- Głodek E., Kalinowski, W., Janecka L. (2007), *Pozyskiwanie i energetyczne wykorzystanie biogazu rolniczego, cz. I – proces technologiczny*. Część 1. Proces technologiczny. Opole, 26
- Jędrzak A. (2007), *Biologiczne przetwarzanie odpadów*, PWN.
- Jóźwiak M. (2009), *Technologie biogazowe na polskim rynku OZE. Technologia biogazowa – referat TAIEX*
- Ministerstwo Środowiska. (2005), *Najlepsze dostępne techniki (BAT) wytyczne dla przemysłu piwowarskiego*. Warszawa
- Szparkowska I. (2004), *Wykorzystanie biogazu jako niekonwencjonalnego źródła energii na obszarze Polski*. Kwartalnik EKOTECHNIKA 1 (29). Wydawnictwo Lektorium.
- Wochowska D., Jeznach J., Lis W. (2007), *Analiza skuteczności oczyszczania ścieków obciążonych dużym ładunkiem zanieczyszczeń browarniczych w oczyszczalni w Sierpcu*. Przegląd Naukowy, Inżynierii i Kształtowanie Środowiska 2(29)
- Strony internetowe:
Data korzystania ze strony: 16 I 2015r. Pozyskano z: <http://www.pigeo.org.pl/?menu=przegladaj&id=63>

Dr inż. Jakub Sikora, inż. Karolina Żabnicka
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie
Wydział Inżynierii Produkcji i Energetyki
Instytut Inżynierii Rolniczej i Informatyki
Ul. Balicka 116 b, 30-149 Kraków
tel: +48 12 662 46 60
e-mail: Jakub.Sikora@ur.krakow.pl

Wpłynęło: 17.12.2014

Akceptowano do druku: 24.02.2015