

KOMPLEKSINIŲ ŽALIAVŲ PIRMINIO APDOROJIMO ĮTAKOS BIODUJŲ GAMYBOS PROCESO EFEKTYVUMUI TYRIMAS

Simonas BIMBIRIS, Vytauto Didžiojo universitetas, Žemės ūkio akademija, Inžinerijos fakultetas, el. paštas simonas.bimbiris@vdu.lt

Kęstutis VENSŁAUSKAS, Vytauto Didžiojo universitetas, Žemės ūkio akademija, Inžinerijos fakultetas, el. paštas kestutis.venslauskas@vdu.lt

Santrauka

Biodujos – tai viena iš atsinaujinančių energijos išteklių rūšių. Biodujų gamyba vyksta naudojant anaerobinį gamybos procesą, kur anaerobiniai mikroorganizmai skaidydami biomasę paverčia ją biodujomis. Biodujų gamyba yra pakankamai ilgas procesas, kadangi naudojant biodujoms gaminti šiaudų žaliavą bakterijoms ją sunku skaidyti, o tai didina energines sąnaudas. Todėl reikia ieškoti būdų, kaip šį procesą pagreitinoti. Vienas iš tokių būdų yra pirminis žaliavų apdorojimas siekiant pažeisti žaliavų paviršiaus sluoksnius, taip jas darant prieinamesnes bakterijoms. Ištyrus žaliavų, kurioms buvo taikomas pirminis apdorojimas, išsiskyrusį biodujų kiekį anaerobinės biodujų gamybos sąlygomis, nustatyta, kad apdorojus žaliavas rūgštinti ar vandeniui, buvo palengvintas ląstelių prieinamumas anaerobiniams organizmams. Pagal gautus rezultatus galima teigti, kad pirminis apdorojimas rūgštinti ir vandeniui pagreitina biodujų gamybą, tačiau nepadidina išsiskiriančio biodujų kiekio.

Reikšminiai žodžiai: biodujos, pirminis apdorojimas rūgštimis, pirminis apdorojimas vandeniui, biodujų gamyba.

Įvadas

Sparčiai didėjantis energijos poreikis visame pasaulyje lemia didelį iškastinio kuro išteklių išsekimą. Dėl to būtina ieškoti alternatyvių energijos šaltinių, kurie būtų efektyvūs ir darytų minimalų poveikį aplinkai (Karuppiyah et al., 2019). Vienas iš tokių būdų yra biodujų gamyba. Biodujos gaminamos iš organinių medžiagų, tokių kaip maisto atliekos, augalų liekanos, gyvulių mėšlas, nuotekų dumblas, biologiškai skaidi kietųjų komunalinių atliekų dalis ir kt. Paprastai biodujas sudaro 50–70 proc. metanas (CH_4) ir anglies dioksidas (CO_2) (Abbasi et al., 2011). Biodujų gamyba yra trijų pakopų biocheminis procesas, apimantis hidrolizę, acidogenezę ir acetogenezę bei metanogenezę (Ofoefule et al., 2009). Metano gamyba yra palyginti ilgas procesas, kartais siekiantis iki 80–100 parų (Ruile et al., 2015). Tokiam procesui palaikyti sunaudojama gana daug energijos (Kaparaju et al., 2010). Todėl šį anaerobinį biomasės skaidymo procesą tikslinga trumpinti.

Pastaraisiais metais buvo sukurta nemažai pirminio apdorojimo technologijų, kuriomis siekiama padidinti cukrų, ir kitų medžiagų prieinamumą bakterijoms žaliavų substratuose, ypač lignoceliuliozės turinčioje medžiagoje (Montgomery, Bochmann, 2014). Pirminis žaliavų apdorojimas skirstomas į fizinį, terminį, cheminį, biologinį, elektrinį. Rūgštinis cheminis apdorojimas charakterizuojamas kaip mažai energijos reikalaujantis ir nesudarantis pavojingų emisijų procesas (Karuppiyah et al., 2019). Atliekant šį apdorojimą, nutraukiami žaliavų sudarančių struktūrinių elementų cheminiai ryšiai, dėl ko pagreitėja jų skaidymas ir suintensyvėja biodujų gamyba. Rūgštinis apdorojimas padidina celiuliozės, hemiceliuliozės ir lignino skaidumą bei panaikina šiaudų lignino kristalizacijos laipsnį (Liu et al., 2019). Taigi, pagrindinis pirminio apdorojimo anaerobinio skaidymo procese tikslas – pakeisti arba pašalinti būdingas struktūrines ir sudėtines kliūtis hidrolizei, kuri yra biodujų gamybos intensyvumą lemiantis rodiklis (Mudhoo, 2012). Kviečiai yra viena iš labiausiai auginamų kultūrų pasaulyje, todėl kasmet susidaro daugiau nei vienas milijardas tonų kviečių šiaudų. Kviečių šiaudai yra tvari biokuro gamybos žaliava. Tačiau, kaip ir bet kurį kitą lignoceliuliozės substratą, kviečių šiaudų konversiją į biodujas apriboja sudėtinga šios medžiagos struktūra. Lignoceliuliozės medžiagos skaidymą riboja prieinamas paviršiaus plotas, celiuliozės kristališkumas ir lignino kiekis. Todėl norint įveikti lėtą hidrolizinį skaidymą reikia atlikti rūgštinį apdorojimą (Mancini et al., 2018).

Tyrimo tikslas – atlikti kompleksinių žaliavų pirminio apdorojimo įtakos biodujų gamybos proceso efektyvumui tyrimą.

Tyrimo uždaviniai

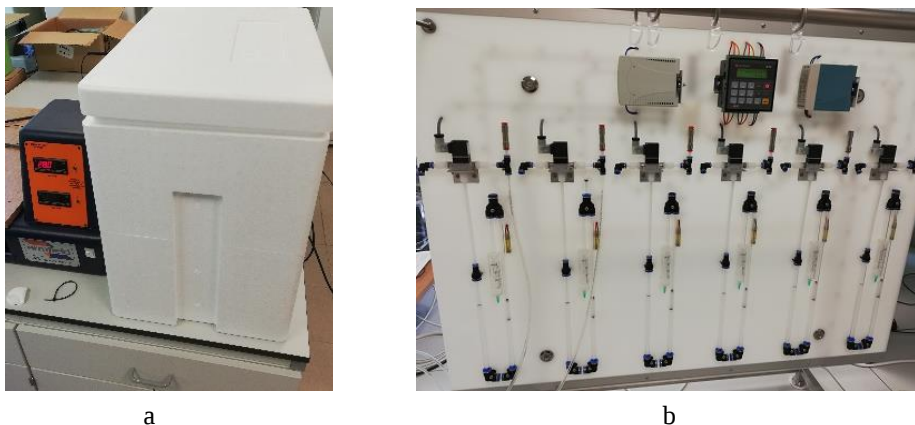
1. Atlikti bandymus su pasirinktomis kompleksinėmis žaliavomis, joms taikant pirminį apdorojimą;
2. Ištirti biodujų gamybos rodiklius pokyčius apdorojus žaliavas.

Tyrimų objektas ir metodai

Eksperimentiniai tyrimai atlikti naudojant vasarinių kviečių šiaudus. Viena iš šio tyrimo metodikos dalių yra kviečių šiaudų pirminis apdorojimas, kita – biodujų išeigos tyrimas. Iš informacinių šaltinių yra žinoma, kad pirminis apdorojimas pažeidžia žaliavų ląsteles taip, kad jas lengviau gali apdoroti anaerobinės bakterijos. Tad atliekant šį tyrimą

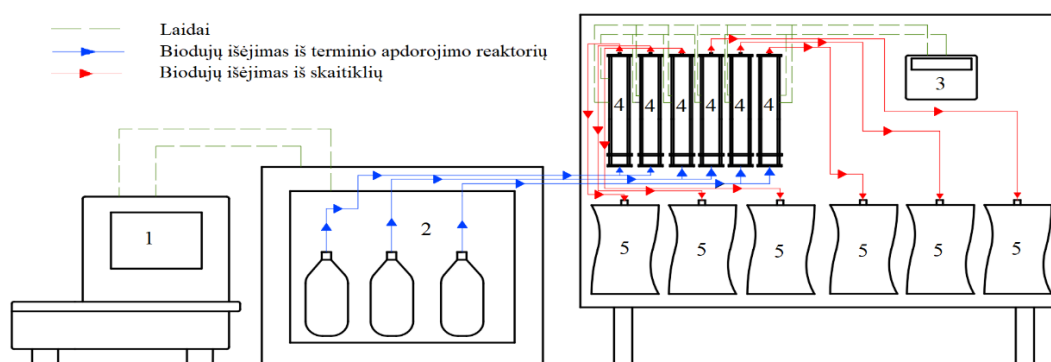
siekama ištirti, ar įvyks koks nors pokytis biudujų gamyboje vienkartinės įkrovos reaktoriuje apdorojus žaliavas, taikant rūgštinę hidrolizę ir apdorojimą vandeniu.

Tyrimai atlikti Vytauto Didžiojo universiteto Biudujų laboratorijoje. Jie buvo atliekami naudojant biocheminio metano potencialo nustatymo tyrimo stendą, biudujų tūrinių skaitiklių stendą ir programuojamą loginį valdiklį *Unitronics M-90* duomenų apskaitai (1 pav.). Biudujų gamybos metu išsiskyrusioms biudujoms kaupti naudoti 25 litrų talpos „Restek“ specializuoti biudujų kaupimo maišai. Visų eksperimentų metu šiaudai buvo smulkinami, atliekamas pasirinktas pirminis apdorojimas bei juos patalpinus į vienkartinės įkrovos reaktorių stebima biudujų gamyba. Tyrimas buvo atliekamas 30 dienų stebint biudujų gamybos rodmenis. Tuomet gavus galutinius rezultatus buvo nagrinėjamas biudujų gamybos pokytis.



1 pav. Tyrimo stendas: a – biocheminio metano potencialo nustatymo tyrimo stendas; b – biudujų skaitikliai
Fig. 1. Research stand: a – biochemical methane potential determination stand; b – biogas volume counters

Bendra modifikuoto tyrimo stendo schema pateikiama (2 pav.).



2 pav. Tyrimų stendo schema: 1 – reaktoriaus temperatūros valdiklis; 2 – terminio apdorojimo reaktorių su žaliavų talpomis; 3 – skaitiklių duomenų registratorius; 4 – biudujų kiekio skaitikliai; 5 – biudujų kaupimo maišai

Fig. 2. Scheme of the research stand: 1 – reactor temperature controller; 2 – heat treatment reactor with raw materials tanks; 3 – meter data recorder; 4 – biogas quantity counters; 5 – biogas storage bags

Kiekviena reaktoriuje (2) esanti talpa buvo prijungta prie biudujų skaitiklio (4), kur gaminantis biudujoms buvo apskaitomas jų kiekis. Kai skaitiklyje susikaupia 10 ml biudujų, skaitiklis išleidžia biudujas į biudujų kaupimo maišus (5), tuo pačiu metu siųsdamas signalą į loginį valdiklį (3), kuris užfiksuoja gautų biudujų kiekių duomenis.

Kviečių šiaudai natūraliai išdžiovinami ir susmulkinami iki 1–5 mm frakcijos. Po to vienodai pasveriant po 10 g pilama į 1000 ml talpas. Paruošus žaliavas, joms atliekamas pirminis apdorojimas rūgštimi ir vandeniu. Rūgštiniam apdorojimui naudota 2, 4 ir 8 proc. koncentracijos sieros rūgštis (H_2SO_4). Atliekant tyrimą po rūgštinio apdorojimo proceso buvo naudotas rūgšties neutralizavimas natrio hidroksidu (NaOH). Rūgščių neutralizacijai naudotas 8 proc. koncentracijos NaOH. Apdorojimui vandeniu naudotas vanduo iš čiaupo. Reikiami rūgšties ir šarmo kiekiai mililitrais buvo apskaičiuoti pagal šias formules (Generalic, 2023):

$$c_0 = \frac{d_0(H_2SO_4) \cdot (w_0(H_2SO_4) \cdot 0,01)}{M_0(H_2SO_4)}, \quad (1)$$

čia c_0 – bazinio tirpalo molinė koncentracija mol/L;

d_0 – bazinio tirpalo tankis g/L;

w_0 – bazinio tirpalo koncentracija proc.;

M_0 – bazinio tirpalo molinė masė g/mol.

$$c_1 = \frac{d_1(H_2SO_4) \cdot (w_1(H_2SO_4) \cdot 0,01)}{M_1(H_2SO_4)}, \quad (2)$$

čia c_1 – reikiamos tirpalo molinė koncentracija mol/L;
 d_1 – reikiamo tirpalo tankis g/L;
 w_1 – reikiamo tirpalo koncentracija proc.;
 M_1 – reikiamo tirpalo molinė masė g/mol.

$$V_1 = \frac{V_0 \cdot c_0}{c_1}, \quad (3)$$

čia V_1 – reikiamas koncentracijai rūgštis tūris l;
 V_0 – galutinis reikiamos koncentracijos tirpalo tūris, l.

Gavus reikiamos koncentracijos rūgštis po 100 ml buvo pilama į 2 talpas su 10 g šiaudų. Iš viso buvo paruoštos 4 talpos su 2 proc. rūgštimi ir po 2 talpas su 4 ir 8 proc. rūgštimi. Dviem talpoms su 2 proc. rūgštimi buvo atliktas rūgštis neutralizavimas, o likusioms neutralizavimas nebuvo atliekamas. Taip pat buvo įpilta po 100 ml vandens į 2 talpas su 10 g šiaudų. Tuomet buvo matuojamas talpose esančio mišinio pH. Paruošti mėginiai inkubuoti 37 °C temperatūroje tris paras. Po trijų parų vėl buvo pamatuotas visų 10 talpų mišinių pH. Dvi talpos su 2 proc. sieros rūgštimi buvo neutralizuojamos naudojant NaOH, t. y. į juos pilant po 9 ml 8 proc. koncentracijos NaOH tirpalo. Po to buvo paruoštos dar 2 talpos su 10 g neapdorotų šiaudų ir į visas 12 talpų su apdorotais ir neapdorotais šiaudais, buvo pilama po 790 g inokulianto (veikiančio biodujų reaktoriaus bakterijų mišinio). Taip pat buvo paruoštos ir 2 kontrolinės talpos po 800 g inokulianto. Supylus į talpas inokuliantą dar kartą buvo matuojama visų 14 talpų pH. Taip paruošti mėginiai inkubuoti 37±0,5 °C temperatūroje ir 30 dienų stebima biodujų išeiga.

Talpose esančių žaliavų, paruoštų talpinti į tiriamąjį stendą, išmatuoti pH rodikliai pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Talpose esančių žaliavų pH biodujų gamybos pradžioje

Table 1. The pH of the raw materials in the tanks at the beginning of biogas production

Vidutinis talpose esančių žaliavų pH dujų gamybos pradžioje						
2 % sieros rūgštis (H ₂ SO ₄)	2 % neutralizuota sieros rūgštis (H ₂ SO ₄)	4 % Sieros rūgštis (H ₂ SO ₄)	8 % Sieros rūgštis (H ₂ SO ₄)	Vanduo (H ₂ O)	Inokuliantas su neapdorotais šiaudais	Inokuliantas be žaliavų
6,47	6,96	5,09	4,27	7,5	8	7,95

Gavus tyrimo duomenis, biodujų išeiga iš perdirbtos biomasės B_M , per visą atlikto tyrimo laikotarpį buvo apskaičiuojama pagal šią formulę (Malaškevičius, 2017):

$$B_M = \frac{\sum b_{At}}{m} \quad (4)$$

čia b_{At} – biodujų išeiga iš biomasės l;
 m – perdirbtos biomasės svoris kg.

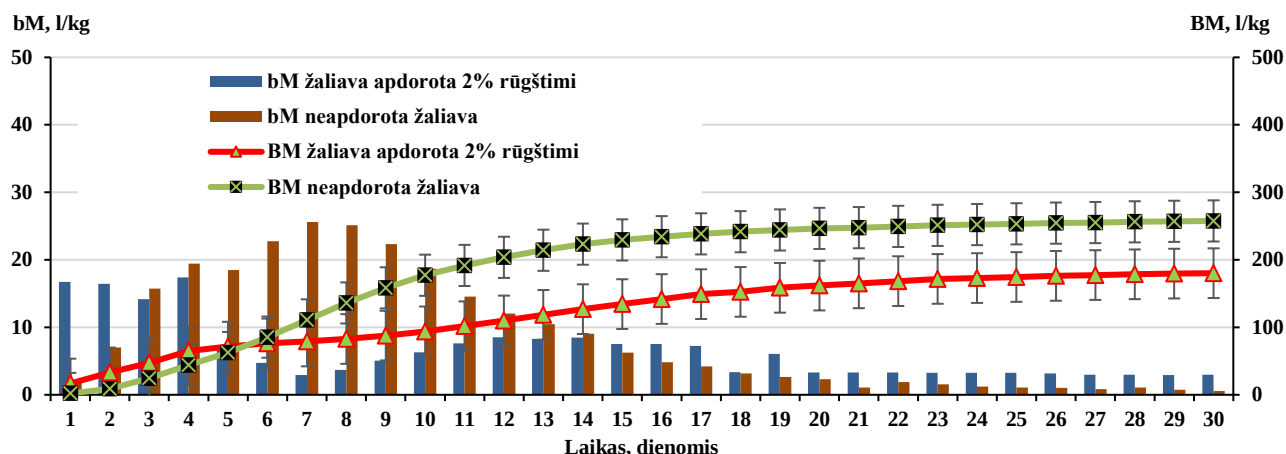
Atlikus skaičiavimus buvo gauti duomenys, kuriais remiantis buvo stebima, kaip kito biodujų išeigos iš skirtingai apdorotų žaliavų.

Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Pirmojo eksperimento metu buvo matuojamos biodujų išeigos per dieną iš natūralios medžiagos ir apdorotų žaliavų, kurios nebuvo neutralizuotos, bei kumuliatyvios biodujų išeigos per visą tyrimo laikotarpį (3 pav.). Lyginant išsiskyrusių biodujų kiekį iš žaliavų, apdorotų 2 proc. sieros rūgštimi ir visiškai neapdorotų šiaudų, pastebėta, kad neapdoroti šiaudai generavo daugiau biodujų (3 pav.). Tai galėjo atsitikti dėl to, kad atliekant pirminį apdorojimą 2 proc. sieros rūgštimi nebuvo taikoma apdorotų žaliavų rūgštimi neutralizacija, todėl gauti žemi pH rodikliai (4,27 – 5,09). Optimalus pH diapazonas anaerobiniame reaktoriuje turi būti nuo 6,8 iki 7,2 (Cioabla et al., 2012). Pagal atliktus pH matavimus, kurie pateikti 1 lentelėje, nustatyta, kad apdorojus žaliavas 2 proc. sieros rūgštimi ir netaikant neutralizavimo pH siekė 6,47. Tai reiškia, kad pH siekė toleruotiną diapazoną, todėl reaktoriuose mezofilinėms bakterijoms buvo sukurtos optimalios sąlygos skaidyti žaliavas bei gaminti biogasus. Pagal gautus matavimus, apdorojus žaliavas 4 ir 8 proc. sieros rūgštimi be neutralizavimo, gauta, kad pH atitinkamai buvo 5,09 ir 4,27, tad toleruotina pH riba nebuvo pasiekta, dėl to nebuvo sukurtos palankios sąlygos mezofilinėms bakterijoms ir biodujų gamyba nevyko.

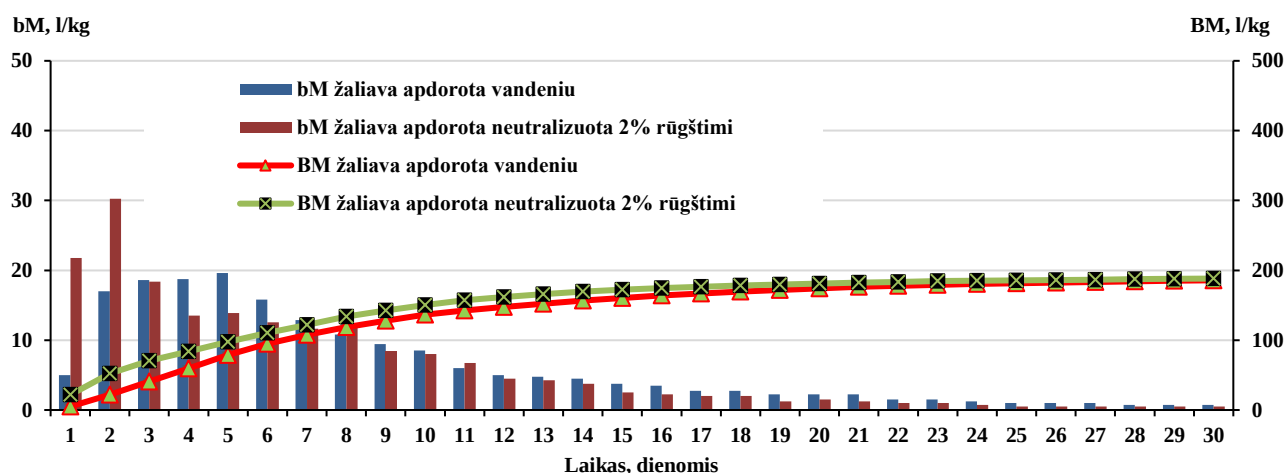
Pagal gautus duomenis iš išsiskyrusių biodujų kiekių, apdorojus žaliavas 2 proc. sieros rūgštimi ir neatliekant jokio žaliavų apdorojimo, pastebėta, kaip kito biodujų gamyba. Žvelgiant į stulpelines diagramas, matyti, kad dvi pirmąsias dienas biogujos labai intensyviai gaminosi iš apdorotų rūgštimi žaliavų. Taip nutiko dėl to, kad žaliavų veikimas rūgštimis suardė šiaudų išorinius apsauginius sluoksnius, dėl to anaerobinės bakterijos galėjo lengviau skaidyti žaliavas. Tačiau jau trečiąją dieną biodujų kiekiai iš neapdorotų žaliavų smarkiai šoktelėjo ir viršijo gaunamus iš apdorotų. Didžiąją dalį šio eksperimento paros biodujų išeigos iš neapdorotų žaliavų buvo didžiausios. Didžiausias biodujų kiekis per dieną, gautas

iš neapdorotų žaliavų, buvo 25,58 l/kg, o didžiausias iš apdorotų rūgštimis –17,40 l/kg. Maksimali gaunama biodujų išeiga per visą tyrimo laikotarpį gauta iš neapdorotų žaliavų buvo 257,59 l/kg, o iš apdorotų rūgštimis –180,18 l/kg. Mažesnę biodujų kiekį iš apdorotų žaliavų galėjo lemti netinkamas pH anaerobinėms bakterijoms reaktoriuje.



3 pav. Biodujų išeigos iš perdirbamos biomasės, apdorotos rūgštimis be neutralizacijos
Fig. 3. Biogas yield from biomass treated with acids without neutralization

Antrojo eksperimento metu buvo lyginama įtaka biodujų gamybai, kai buvo atliekamas pirminis žaliavų apdorojimas rūgštimis ir po apdorojimo neutralizuojama (4 pav.)



4 pav. Biodujų išeigos iš perdirbamos biomasės, apdorotos neutralizuota rūgštimi ir vandeniu (H₂O)
Fig. 4. Biogas yield from biomass treated with neutralized acid and water (H₂O)

Pagal gautus antro eksperimento rezultatus pastebėta, kad išsiskyrusių biodujų kiekiai skyrėsi nuo gautų pirmojo eksperimento metu. Tačiau, nors ir neutralizavus rūgštis bei apdorojus vandeniu, lyginant grafikus, biodujų kiekiai gauti didesni tik už gaunamus iš žaliavų, kurioms netaikytas pirminis apdorojimas rūgštimis ir neutralizavimas. Šio eksperimento metu, kaip ir pirmojo, pirmąsias dienas biodujų išsiskyrimo kiekiai buvo didesni iš žaliavų, apdorotų rūgštimis negu iš apdorotų vandeniu, tačiau vėliau krito ir daugiau biodujų pradėjo gaminti žaliavos, apdorotos vandeniu. Per dieną gaunamų biodujų didžiausias kiekis iš žaliavų, apdorotų neutralizuotomis rūgštimis, gautas 30,25 l/kg, o apdorojus vandeniu, didžiausias biodujų kiekis siekė 19,63 l/kg. Galutiniai eksperimento pabaigoje gauti biodujų kiekiai iš apdorotų neutralizuotomis rūgštimis žaliavų siekė 185,72 l/kg, o apdorotų vandeniu – 188,22 l/kg.

Išvados

1. Ištyrus žaliavų, kurioms buvo taikomas pirminis apdorojimas, išsiskyrusių biodujų kiekį anaerobinės biodujų gamybos sąlygomis, nustatyta, kad apdorojus žaliavas rūgštimi ar vandeniu, per pirmas 5 paras pasigamino apie 57 proc. daugiau biodujų lyginant su nepadorota žaliava.

2. Nustatyta, kad apdorojus žaliavas rūgštimi ar vandeniu, biodujos pradeda gamintis anksčiau ir intensyviau. Apdorojus rūgštimi intensyviausia biodujų gamyba buvo pirmas tris dienas, o vėliau sumažėjo. Pagal gautus 30 dienų duomenis galima teigti, kad pirminis apdorojimas rūgštimis ir vandeniu nepadidino išsiskiriančių biodujų kiekio.

Literatūra

1. Abbasi T., Tauseef S. M., Abbasi S. A. 2011. *Biogas Energy*. Springer Science & Business Media, p. 184.
2. Cioabla A. E., Lonel I., Dumitrel G. A., Popescu F. 2012. Comparative study on factors affecting anaerobic digestion of agricultural vegetal residues. *Biotechnology for biofuels*, Vol. 5(1), p. 1–9.
3. Kaparaju P., Serrano M., Angelidaki I. 2010. Optimization of biogas production from wheat straw stillage in UASB reactor. *Applied Energy*, Vol. 87(12), p. 3779–3783.
4. Karuppiyah T., Azariah E. 2019. Biomass pretreatment for enhancement of biogas production. *Anaerobic Digestion*, Vol. 215, ID 111509.
5. Generalic. 2023. *Laboratory report with calculations*. Prieiga per internetą: <https://www.periodni.com/solcalc-laboratory-report.php/> (žiūrėta 2023-02-25).
6. Liu T., Zhou X., Li Z., Wang X., Sun J. 2019. Effects of liquid digestate pretreatment on biogas production for anaerobic digestion of wheat straw. *Bioresource technology*, Vol. 280, p. 354–351.
7. Malaškevičius A. 2017. Skerdyklos atliekų perdirbimo į biodujas tyrimas. Magistrantūros studijų baigiamasis darbas. Kaunas–Akademija, 2017, P. 51.
8. Mancini G., Papirio S., Lens P. N. L., Esposito G. 2018. Increase biogas production from wheat straw by chemical pretreatments. *Renewable energy*, Vol. 119, p. 608–614.
9. Montgomery F.R., Bochmann G. 2014. *Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production*. Ireland: IE Bioenergy, p.1- 24.
10. Mudhoo A. 2012. *Biogas production Pretreatment Methods in Anaerobic Digestion*. John Wiley & Sons, P. 282.
11. Ofoefule A. U., Uzodinma E. O., Onukwull O. D. 2009. Comparative study of the effect of different pretreatment methods on biogas yield from Water Hyacinth (*Eichhornia Crassipes*). *Academic Journals*, Vol. 4(8), p. 535-539.
12. Ruile S., Schmitz S., Mönch-Tegeder M., Oechsner H. 2015. Degradation efficiency of agricultural biogas plants-a full scale study. *Bioresource technology*, Vol. 178, p. 341–349.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF PRIMARY PRETREATMENT OF COMPLEX RAW MATERIALS ON THE EFFICIENCY OF BIOGAS PRODUCTION PROCESS

Summary

Biogas is one of the types of renewable energy resources. Biogas is produced using an anaerobic production process, where anaerobic microorganisms break down biomass and turn it into biogas. The production of biogas is quite a long process, because using straw raw material for biogas production, it is difficult for bacteria to break it down, which increases energy costs. Therefore, there is a goal to find ways to speed up this process. One such method is the pretreatment of raw materials in order to damage the surface layers of the raw materials, thus making them more accessible to bacteria. After examining the amount of biogas released from pre-treated raw materials under anaerobic biogas production conditions, it was found that acid or water treatment of raw materials facilitated the availability of fiber to anaerobic organisms. According to the obtained results, it can be stated that the pre-treatment with acid and water accelerates the production of biogas, but does not increase the biogas yield.

Keywords: biogas, acid pretreatment, water pretreatment, biogas production.