

**ROZPRAWY NAUKOWE
506**

KRZYSZTOF PILARSKI

**WYDAJNOŚĆ PROCESU FERMENTACJI METANOWEJ
W BIOGAZOWNIACH ROLNICZYCH**



POZNAŃ 2019

WYDAJNOŚĆ PROCESU FERMENTACJI METANOWEJ W BIOGAZOWNIACH ROLNICZYCH

ABSTRAKT

Literatura przedmiotu potwierdza, że większa część badań najczęściej odnosi się do warunków laboratoryjnych. Dotyczą one głównie ilości uzyskanego biogazu, jego składu z badanego substratu wraz z podstawowymi parametrami fizycznymi i chemicznymi. W badaniach tych nie analizuje się pracy instalacji biogazowych pod kątem konwersji biomasy w biogaz (biometan), która w bezpośredni sposób przekłada się na efekt ekonomiczny i ekologiczny bioelektrowni w Polsce. Ponadto brak jest danych literaturowych określających, w jakim stopniu ilość uzyskanego biogazu (metanu) z substratów w laboratorium znajduje odzwierciedlenie w instalacjach w skali technicznej.

Cel pracy. Celem była analiza i ocena związku pomiędzy efektywnością procesu fermentacji metanowej, uzyskiwanej w skali technicznej i w warunkach laboratoryjnych. Dla porównania produktywności instalacji przemysłowej z laboratoryjną wprowadzono nie stosowany dotąd współczynnik korekcji biochemicznego potencjału metanogenego (WKBPM).

Materiały i metodyka. Badania wykonano w warunkach laboratoryjnych oraz w wytypowanych trzech zakładach różniących się budową fermentorów, co w bezpośredni sposób wpływało na efektywność procesu fermentacji metanowej. W pracy analizowano wpływ takich czynników jak: rodzaj i ilość zadawanych substratów, temperatura procesu, czas mieszania substratów wewnątrz fermentorów, wpływ zagęszczenia wsadu wyrażony w suchej pozostałości (sucha masa) na obciążenie mieszadeł, dobowe obciążenie fermentorów oraz hydrauliczny czas retencji. Przeanalizowano biochemiczny potencjał metanogeny poszczególnych substratów otrzymywany w laboratorium oraz poddano analizie ilości uzyskiwanego metanu z tych samych substratów w skali technicznej. Do analizy wykorzystano autorskie rozwiązanie, które polegało na wprowadzeniu współczynnika korekcji biochemicznego potencjału metanogenego. Parametr ten pozwolił na wyznaczenie i wskazanie najefektywniejszej instalacji biogazowej przetwarzającej biomase organiczną w metan w odniesieniu do warunków laboratoryjnych.

Wyniki i wnioski. Wyniki wskazują, że uzyskany biochemiczny potencjał metanogeny w laboratorium różni się od wartości uzyskiwanych w skali technicznej. Różnice w masie metanu z tony świeżej masy substratów wahają się od 3% do nawet 20%. Wprowadzenie „współczynnika korekcji biochemicznego potencjału metanogenego” (WKBPM) pozwoliło na wskazanie, w jakim stopniu (procencie) biomasa w skali technicznej nie jest przetwarzana w metan w odniesieniu do warunków laboratoryjnych. Wykorzystano w tym celu elementarne wzory chemiczne poszczególnych substratów, które wyznaczono na podstawie składu chemicznego. W instalacji A ilość uzyskanego metanu z poszczególnych substratów zbliżona była do warunków laboratoryjnych. Wyższe wartości współczynnika korekcji biochemicznego potencjału metanogenego uzyskano w instalacji C, co świadczy

o słabszej konwersji biomasy w metan w skali technicznej w odniesieniu do warunków laboratoryjnych. Natomiast dla biogazowni B współczynnik korekcji okazał się najwyższy i na przykład dla kiszonki z kukurydzy wyniósł 20%, co wskazuje, że ilość uzyskanego metanu z tego substratu w skali technicznej jest niższa o 20% w odniesieniu do warunków laboratoryjnych. Zaproponowany współczynnik korekcji biochemicznego potencjału metanogenego może służyć jako narzędzie diagnozujące instalację biogazową w wybranym interwale czasowym, jak również może być wykorzystane do weryfikacji biochemicznego potencjału metanogenego poszczególnych substratów w odniesieniu do badań laboratoryjnych.

Słowa kluczowe: biogaz, biogazownia rolnicza, metan, biochemiczny potencjał metanogeny, współczynnik korekcji biochemicznego potencjału metanogenego

EFFICIENCY OF METHANE FERMENTATION PROCESS IN BIOGAS PLANT

ABSTRACT

The literature of the subject confirms that the majority of research mostly reflects laboratory conditions. It concerns mostly the amount of acquired biomass, its composition from the investigated substrate along with its basic physical and chemical parameters. The research does not analyse the biogas installation operation considering biomass conversion into biogas (biomethane) which translates directly to an economic and ecological effect of biogas plant in Poland. Moreover, there is no literature data to which extent the amount of biogas (methane) acquired from substrate in a laboratory is reflected in installations in a technical scale.

Aim of study. The study was undertaken which aim was to analyse and assess a relation between methane fermentation efficiency obtained in a technical scale and under laboratory conditions. For comparing the productivity of the industrial installation to the laboratory one, the biochemical methanogenic potential correction coefficient (BMPCC), which had not been applied before, was introduced.

Material and methodology. The research was conducted under laboratory conditions and in three selected plants varying in a fermenter structure, which affected directly methane fermentation efficiency. In the research the effect of the following factors was analysed: the type and amount of given substrate, process temperature, time of stirring substrate inside fermenters, the effect of feed concentration expressed in dry residue (dry mass) on stirrer load, daily fermenter load and hydraulic retention time. In the paper, the biochemical methanogenic potential of particular substrate obtained in a laboratory as well as the methane amount obtained from the same substrate in technical scale were analysed. The analysis applied the author's original solution, which regarded introducing biochemical methanogenic potential correction coefficient. The parameter made it possible to determine and indicate the most efficient biogas installation processing organic biomass into methane concerning laboratory conditions.

Results and conclusions. The obtained results show that the acquired methanogenic biochemical potential in a laboratory differs from the values obtained in a technical scale. The differences in mass of methane from a tonne of fresh substrate mass fluctuate from 3% to even 20%. The introduction of the biochemical methanogenic potential correction coefficient (BMPCC) resulted in indicating to which extent (percentage) biomass in a technical scale is not processed into methane in comparison to laboratory conditions. In order to achieve that, the rudimentary chemical formulas were employed, which were selected on the basis of the chemical composition. The amount of the methane obtained from particular substrate in the installation A was similar to the amount gained in laboratory conditions. Higher values of the biochemical methanogenic potential correction coefficient were obtained in the installation C, which means weaker biomass conversion into methane in a technical scale comparing to laboratory conditions whereas for the

biogas plant B, the correction coefficient proved to be the highest and for example for maize silage it was 20%, which implies the amount of methane gained from the substrate in a technical scale being lower by 20% comparing to laboratory conditions. The suggested biochemical methanogenic potential correction coefficient may be a tool applied to diagnose a biogas installation in a selected time interval as well as it can be used for verification of biochemical methanogenic potential of particular substrate in comparison to laboratory research.

Keywords: biogas, biogas plant, methane, biochemical methanogenic potential, biochemical methanogenic potential correction coefficient

KOMITET REDAKCYJNY

**Anna Golcz, Stanisław Grześ, Jolanta Komisarek, Andrzej Krauss,
Andrzej Mazur, Sebastian Nowaczewski, Julita Reguła, Arkadiusz Sadowski,
Jacek Wójtowski (przewodniczący), Anna Zielińska-Krybus**

Redaktor Działu

dr hab. Stanisław Grześ

Recenzent

prof. dr hab. inż. Janusz Piechocki

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

©Copyright by Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu

Poznań 2019, Poland



Książka jest dostępna na licencji Creative Commons – Uznanie autorstwa – Użycie niekomercyjne – Bez utworów zależnych 4.0 Międzynarodowe (CC BY-NC-ND 4.0)

ISSN 1896-1894

ISBN 978-83-7160-917-6

e-ISBN 978-83-67112-82-6

<https://doi.org/10.17306/978-83-67112-82-6>

Redakcja

Anna Zielińska-Krybus

Skład i łamanie

AERIS

WYDAWNICTWO UNIWERSYTETU PRZYRODNICZEGO W POZNANIU

ul. Witosą 45, 60-693 Poznań

tel.: 61 848 7808, e-mail: wydawnictwo@up.poznan.pl

<https://wydawnictwo.up.poznan.pl/>

Ark. wyd. 6,6

Wersja elektroniczna dostępna na stronie [https://wydawnictwo.up.poznan.pl/](https://wydawnictwo.up.poznan.pl/books.html?dostepnosc=open%20access)

books.html?dostepnosc=open%20access oraz w serwisie <https://www.ibuk.pl/>

SPIS TREŚCI

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ	9
1. WSTĘP	11
2. FERMENTACJA METANOWA	14
2.1. Podstawy teoretyczne	14
2.2. Polski rynek instalacji biogazowych – stan obecny i perspektywy rozwoju	14
2.3. Zastosowanie procesu fermentacji metanowej	17
2.4. Wykorzystywanie technologii beztlenowych w zagospodarowywaniu odpadów	18
2.5. Warunki fermentacji metanowej w biogazowniach rolniczych	20
2.6. Substraty wykorzystywane w biogazowniach rolniczych	21
2.7. Zakłócenia produkcji biogazu w skali technicznej	22
2.8. Stabilność procesu fermentacji metanowej	23
2.9. Podsumowanie	24
3. HIPOTEZA ORAZ CEL I ZAKRES PRACY	25
4. METODYKA BADAŃ	27
4.1. Plan badań	27
4.2. Stanowiska badawcze	28
Skala techniczna	28
Skala laboratoryjna	29
4.3. Materiały i metody badawcze	30
5. WYNIKI BADAŃ	34
5.1. Badania laboratoryjne	34
Wartości pH oraz przewodności elektrycznej właściwej	34
Wartości suchej pozostałości (suchej masy) i strat prażenia (sucha masa organiczna)	35
Objętość biogazu uzyskana z substratów w przeliczeniu na świeżą masę i suchą pozostałość (sucha masa)	37
Objętość biogazu uzyskana z substratów w odniesieniu do suchej masy organicznej i stężenie objętościowe metanu w biogazie	39
5.2. Badania w skali technicznej	42
Pomiary pH	42
Pomiary temperatury	44

5.3.	Masa substratów	46
	Kiszonka z kukurydzy	46
	Gnojowica i recyrkulat	47
	Korzonki z buraków	49
	Wysłodki buraczane	50
	Pomiot kurzy	50
5.4.	Parametry analizowane podczas badań	51
	Masa wyprodukowanego metanu w instalacjach	51
	Częstotliwość mieszania fermentorów	51
	Zawartość suchej pozostałości w fermentorach	53
	Obciążenie objętościowe	53
	Hydrauliczny czas retencji	53
	Sucha pozostałość (sucha masa) a czas pracy mieszadeł	54
	Obciążenie objętościowe a hydrauliczny czas retencji	55
	Obciążenie objętościowe a masa wyprodukowanego metanu	56
5.5.	Wyznaczenie konwersji biomasy	56
	Warunki laboratoryjne	56
	Warunki techniczne	61
6.	DYSKUSJA I WNIOSKI	66
7.	LITERATURA	68

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

a	– masa metanu uzyskana z instalacji z tony świeżej masy [kg·Mg ⁻¹ ś.m.]
k	– substrat $k = \{ 1, 2, 3 \dots \}$
A_k ś.m.	– masa substratu k zaaplikowana w zakładzie z w okresie t [Mg ś.m.]
B_{kL}	– masa metanu uzyskana z substratu k w laboratorium [kg ś.m.]
CPK	– czas pracy mieszadeł [min·h ⁻¹]
HCR	– hydrauliczny czas retencji [doba]
KMO-L	– konwersja materii organicznej w laboratorium [%]
KTBL	– Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft
MAE	– Mazowiecka Agencja Energetyczna
MM_{kL}	– masa metanu z substratu k otrzymana w warunkach laboratoryjnych [kg·Mg ⁻¹ ś.m.]
MM_{zt}	– masa metanu uzyskana w zakładzie z w czasie t [Mg]
MMB-I	– masa metanu w biogazie w skali technicznej [kg·Mg ⁻¹ ś.m.]
MMB-L	– masa metanu w biogazie w warunkach laboratoryjnych [kg·Mg ⁻¹ ś.m.]
MML	– masa metanu uzyskana w laboratorium [kg]
OO	– obciążenie objętościowe [kg s.m.o.·(m ³ ·doba) ⁻¹]
SP	– sucha pozostałość [%]
TMM	– teoretyczna masa metanu [kg·Mg ⁻¹ ś.m.]
WKBPM	– współczynnik korekcji biochemicznego potencjału metanogenego

1. WSTĘP

Po przystąpieniu Polski do Unii Europejskiej coraz większy nacisk kładzie się na zwiększenie bezpieczeństwa energetycznego Polski i promowanie przyjaznych technologii związanych z ochroną środowiska w skali technicznej i w gospodarstwach domowych (Redlarski i in., 2013; Pach-Gurgul, 2014). Sprzyjają temu między innymi inwestycje w odnawialne źródła energii (Dec i Krupa, 2014). Rozwijając tę część gospodarki, Polska jest w stanie spełnić zobowiązania wynikające z akcesji do Wspólnoty Europejskiej. Do najważniejszych punktów, które muszą być zrealizowane, należą zmniejszenie emisji dwutlenku węgla oraz zwiększenie produkcji energii ze źródeł odnawialnych (Wiśniewski, 2006). Jednym z nich jest instalacja zajmująca się przetwarzaniem biomasy rolniczej i odpadów organicznych w procesie fermentacji beztlenowej, która prowadzi do powstania biogazu, gdzie nośnikiem energii jest metan (Sikora, 2012). Ponadto efektem pracy takiego zakładu jest pulpa pofermentacyjna, która w odniesieniu do nieustabilizowanych odpadów pochodzenia rolniczego stanowi stabilne i przyjazne dla środowiska cenne źródło substratów pokarmowych dla roślin. Poferment zawiera materię organiczną oraz ważne związki mineralne (Łagocka i in., 2016; Muscolo i in., 2017). Ponadto ze względu na powstające instalacje biogazowe poferment zaczyna być postrzegany, pod względem ekonomicznym oraz środowiskowym, jako wartościowy nawóz organiczny (Kowalczyk-Juśko i Szymańska, 2015; Stoknes i in., 2016; Baryga i in., 2017). Jednak proces fermentacji metanowej musi być uzasadniony ekonomicznie i przebiegać w sposób prawidłowy. Do głównych czynników wpływających na wydajność fermentacji metanowej należą: jakość substratów, pH, temperatura, proces mieszania substratów, sucha pozostałość, zawartość materii organicznej zawarta w substracie, obciążenie fermentora oraz stężenia inhibitorów (Holm-Nielsen i Oleśkiewicz-Popiel, 2013; Czerwińska i Kalinowska, 2014).

Dążenie do coraz efektywniejszego wykorzystania biomasy na cele energetyczne powoduje, że należy szczególnie zweryfikować i przebadać oferowane na polskim rynku technologie w zakresie fermentacji metanowej. Jest to ważne, ponieważ stopień dofinansowania (wsparcia) dla energii produkowanej z biomasy rolniczej i materiałów odpadowych w naszym kraju, w porównaniu do innych krajów UE, jest na niskim poziomie, zwłaszcza do wysoko finansowanego modelu niemieckiego. Przez dokładną analizę i dobór odpowiednich technologii wykorzystywanych do produkcji biogazu inwestorzy będą w stanie efektywniej zarządzać daną instalacją fermentacji metanowej. Spowoduje to wzrost produkcji energii z odnawialnych źródeł, przy jednoczesnej redukcji gazów cieplarnianych. Ponadto im efektywniejsze i sprawniejsze instalacje biogazowe, tym koszty finansowe i społeczne przypadające na każdą wyprodukowaną kilowatogodzinę energii będą mniejsze niż w krajach, które uchodzą za pionierów w tej dziedzinie. Polska, jako państwo, które

jest ciągle na etapie rozwoju próbując dogonić kraje Europy Zachodniej, powinna dokładnie analizować proces wydawania funduszy na różnego rodzaju technologie w obszarze odnawialnych źródeł energii (Wiśniewski i in., 2013; Komisja Europejska, 2014). Analizując rozwój rynku OZE w Polsce po jej wejściu do struktur Unii Europejskiej, można wyróżnić trzy etapy. Lata 2004–2008 były okresem, w którym rynek zaczął się przygotowywać do wdrożenia różnego rodzaju technologii OZE. W latach 2009–2012 widać intensywny rozwój branży energii wiatrowej i współspalania biomasy w tzw. wielkiej energetyce; powstają także instalacje biogazowe. Natomiast od 2013 roku na rynku odnawialnych źródeł energii zaobserwowano wyraźne wyhamowanie inwestycji.

Dużą część na rynku odnawialnych źródeł energii to technologie produkcji biogazu rolniczego. Budowanie i eksploatacja instalacji do pozyskiwania biometanu z odpadowych substratów bogatych w substancje pokarmowe, z punktu widzenia rozwiązań proekologicznych i energetycznych, staje się coraz bardziej uzasadnione. Należy zwrócić uwagę na to, że każda działalność rolnicza wymaga dostarczenia energii. Na wszystkich etapach produkcji zwierzęcej i roślinnej powstają odpady bogate w substancje odżywcze. Odpowiedni dobór technologii pozwala wykorzystać odpadową biomasę rolniczą w procesie konwersji do biogazu, który w układach kogeneracyjnych przetwarzany jest na prąd elektryczny i ciepło (ewentualnie jeszcze chłód – w układach trójgeneracyjnych).

Zapotrzebowanie na nośniki energii rośnie, im bardziej zautomatyzowane i nowoczesne są procesy produkcji (Oniszk-Popławska i in., 2011; Popp i in., 2014). Jednak unowocześnianie polskiej wsi nie wiąże się z rozwojem infrastruktury energetycznej. Niedostateczny rozwój sieci przesyłowych spowodowany jest niedostatkami funduszy i niechęcią inwestowania przez wielkie koncerny na obszarach, gdzie brak energochłonnego przemysłu. Niedobór nowoczesnych rozwiązań energetycznych hamuje rozwój społeczności lokalnych i prowadzi do bezrobocia, wyludniania i starzenia się wsi, gdyż duża grupa młodych ludzi migruje na tereny miejskie lub emigruje z kraju.

Powstawanie nowych rozproszonych efektywnych źródeł energii w warunkach lokalnych pozwoli na odwrócenie niekorzystnego procesu, poprawi infrastrukturę energetyczną, co przyczyni się do zrównoważonego rozwoju miejscowych podmiotów. Obiektami, które w znaczący sposób byłyby w stanie poprawić lokalną koniunkturę to instalacje fermentacji metanowej, ponieważ umożliwiają one producentom rolnym intensyfikację produkcji roślinnej i zwierzęcej. Do każdej wybudowanej biogazowni należy dostarczyć substrat w celu zapewnienia jej ciągłości pracy, co determinuje lokalne grupy producentów rolnych do wspólnego działania. Wybudowanie tego typu zakładów prowadzi zazwyczaj do poprawy infrastruktury w jego sąsiedztwie.

Inwestycje czynione w sektorze biogazowym powinny być poparte dogłębną analizą krajowego rynku oraz specyfiką danego państwa. W początkowym okresie rozwoju instalacji biogazowych w Polsce obserwowano chęć inwestowania w duże zespoły rzędu dwa i więcej megawatów. Jednak rynek bardzo szybko to zweryfikował. Okazało się, że ten kierunek jest błędny, ponieważ potencjalny inwestor będzie ponosił duże koszty związane z transportem substratów. Do tak dużych fermentatorów potrzeba dziesiątki tysięcy ton substratów. Nie brano pod uwagę roz-

drobnienia polskiego rolnictwa. Po około trzech latach nastąpił zwrot w kierunku inwestowania w biogazownie od 0,5 do 1 megawata. Najczęściej usytuowane są one przy dużych gospodarstwach rolnych. Tak dobierane lokalizacje okazały się uzasadnione, ponieważ przy gospodarstwach wielkoobszarowych część terenu można było przeznaczyć na uprawy celowe (np. kukurydzę na kiszonkę), a powstająca przy produkcji zwierzęcej gnojowica lub obornik i wywar gorzelniany są utylizowane bezpośrednio w biogazowni przy jednoczesnej dezodoryzacji (Szwarc i in., 2015). Zadowolenie wśród właścicieli nie trwało jednak długo, ponieważ okazało się, że wydajność fermentacji jest znacznie mniejsza od prognozowanej. Ilość zakontraktowanych substratów nie wystarcza do zakładanej mocy nominalnej. Zużycie energii na armaturę jest wyższe od zakładanej, głównie przez zwiększoną i niestabilną pracę systemów mieszania, które wchodzi w skład każdej instalacji. Dlatego też oferowane technologie w Polsce powinny być dokładnie przeanalizowane i dostosowane do krajowych i lokalnych wymagań. Do tej pory w Polsce nie ma opracowanych założeń, które weryfikowałyby pracę biogazowni. Taki system weryfikujący jest coraz bardziej pożądany przez obecnych właścicieli i przyszłych inwestorów. Do analizy porównawczej biogazowni rolniczych potrzebne są dane charakterystyczne dla danego obiektu oraz informacje pozyskane w trakcie eksploatacji; akwizycja danych powinna obejmować okres roku, dotyczące technologii produkcji i wykorzystywanych substratów, a także dane uzyskane w warunkach laboratoryjnych.

W niniejszej pracy poddano analizie porównanie efektywności technologii fermentacji metanowej w skali technicznej z wydajnością otrzymywaną w skali laboratoryjnej z tych samych substratów oraz dokonano weryfikacji poziomu istotności czynników determinujących efektywność pracy instalacji. W celu zweryfikowania produktywności technologii w skali technicznej, pod kątem potencjału metanogennej biomasy, zaproponowano wprowadzenie **współczynnika korekcji biochemicznego potencjału metanogennej (WKBPM)**.

2. FERMENTACJA METANOWA

2.1. PODSTAWY TEORETYCZNE

Wykorzystanie technologii beztlenowej rozkładającej biomasę sięga co najmniej X wieku, gdy Asyryjczycy używali jej do podgrzewania wody do kąpeli (Ostrem, 2004). W 1776 roku Volta uznał, że w wyniku procesów beztlenowych następuje rozkład substancji organicznych i powstaje gaz, w którego skład wchodzi między innymi metan (McCarty, 2001). W 1881 roku francuski dziennik „Cosmos” opisał pierwszą w pełnej skali beztlenową technologię oczyszczania ścieków domowych w szczelnej hermetycznej komorze. Szambo na wzór tej technologii zostało wybudowane w mieście Exeter, w Anglii, w 1895 roku przez Donalda Camerona. Powstający metan to nośnik energii, który został w tamtym czasie wykorzystany do ogrzewania i oświetlenia. W 1897 roku technologie fermentacji metanowej były wykorzystane do unieszkodliwiania odpadów w kolonii trędowatych w mieście Matunga. W tym samym roku w Indiach zaprojektowano biogazownię, z której pozyskiwano biogaz jako paliwo do zasilania silników gazowych (Bushwell i in., 1938). Wraz z rozwojem systemów oczyszczania ścieków wprowadzono układ dwustopniowy, zwany jako Travis (1904) i Imhoff (1905), który polegał na wytworzeniu osadów ściekowych, a następnie przeprowadzeniu procesu fermentacji metanowej (Imhoff, 1938). Pierwszą taką instalację wybudowano w Essen-Rellinghausen, gdzie osady ściekowe zostały poddane rozkładowi beztlenowemu. Technologię Travis Tank wdrożono w 1927 roku, natomiast dla metody Imhoff był to rok 1938. Powyższe procesy znalazły szerokie zastosowanie w większych miastach, gdzie pozyskany metan był wykorzystywany do ogrzania fermentorów, a nadwyżki wtłaczano do miejskich sieci gazowych. Obecnie fermentacja powszechnie jest wykorzystywana w procesach stabilizacji komunalnych osadów i innych odpadów organicznych.

Ze względu na skomplikowanie i nierozumienie podstaw procesu rozkładu beztlenowego ta technologia w małym stopniu była wykorzystywana do 1950 roku. Dopiero G.J. Stander w 1950 roku jako pierwszy wprowadził pojęcie hydraulicznego czasu retencji (HCR). Spowodowało to znaczną poprawę wydajności i jakości reaktorów anaerobowych. Zrozumienie zależności między czasem przebywania substancji w komorze fermentacyjnej a ilością powstałego biogazu sprawiło, że technologie beztlenowe zaczęto na nowo wykorzystywać do przetwarzania odpadów organicznych.

2.2. POLSKI RYNEK INSTALACJI BIOGAZOWYCH – STAN OBECNY I PERSPEKTYWY ROZWOJU

Polska przystępując do Unii Europejskiej, zobowiązała się, że osiągnie 15% udziału energii z odnawialnych źródeł w całkowitym bilansie energetycznym do 2020 roku. Odnawialne źródła energii to między innymi: energia wiatru, słońca,

wody oraz biomasy i biogazu. Dzisiaj obserwuje się wzrost zainteresowania sektorem biogazowym, pomimo zawirowań wokół zielonych certyfikatów i niekorzystnych rozwiązań prawnych. Aktualnie w Polsce funkcjonuje blisko 270 biogazowni o sumarycznej zainstalowanej mocy elektrycznej wynoszącej około 230 MW. Na oczyszczalniach ścieków zbudowanych jest 75 obiektów, na składowiskach odpadów znajduje się kolejne 90. Pozostałą grupę stanowią biogazownie rolnicze, których jest około 100. Szacowana moc wszystkich obiektów rolniczych przekroczyła w 2017 roku poziom 100 MW. Jednoznacznie z przedstawionych liczb widać, że biogazownie rolnicze zaczynają dominować nad pozostałymi. Natomiast przed 2012 rokiem biogaz głównie był otrzymywany w zakładach pracujących na oczyszczalniach ścieków i znajdujących się na wyposażeniu wysypisk śmieci.

Potencjał biomasy w Polsce jest duży. Mogłaby być ona efektywnie wykorzystana do rozwoju instalacji rolniczych (Czapiewska, 2014). Zgodnie z założeniami Krajowego Planu Działania w zakresie energii ze źródeł odnawialnych biogazownie w 2020 roku w sektorze rolniczym powinny stanowić około 700 MW. Jednak cel ten obecnie jest niemożliwy do osiągnięcia. Pomimo niezrealizowania założeń do 2020 roku w Polsce istnieje bardzo dużo możliwości rozwoju biogazowni rolniczych. Nasz kraj klasyfikuje się na trzecim miejscu w Unii Europejskiej pod względem areалу, który może być wykorzystany rolniczo. W skład gruntów, które mogą być zagospodarowane na cele energetyczne, wchodzi: ugory, odłogi, jak również obszary uprawne, które służą do produkcji paszy dla zwierząt lub żywności dla człowieka (Stańczyk i Ludwik, 2003; Sajnog i Wójcik, 2013). Możliwość pozyskania biomasy w Polsce jest bardzo duża i ilościowo zbliżona do francuskiej czy niemieckiej. Użytki rolne stanowią w Polsce około 13,1 mln ha (GUS, 2017). Do tego należy dodać jeszcze według różnych szacunków od 0,1 do 0,2 mln ha gruntów ugorowanych. Przeznaczając cały areal ugorowany pod uprawy roślin energetycznych, otrzymano by do około 0,5 mld m³ metanu. Stanowi to 3% zapotrzebowania rocznego zużycia gazu ziemnego, którego w Polsce w zależności od warunków pogodowych zużywa się do 15 mld m³. Polska produkcja stanowi około 4,5 mld m³ rocznie (Ruszel, 2017).

W latach 2008–2012 w Polsce obserwowano rozwój branży agrogazu rolniczego na poziomie kilkudziesięciu procent rocznie. Wyhamowanie inwestycji w sektorze biogazowym nastąpiło od roku 2013, kiedy banki wstrzymały finansowanie, ponieważ było zbyt duże ryzyko wynikające z niestabilności zielonych certyfikatów przy całkowitym wycofaniu wsparcia dla certyfikatów żółtych (od 1 stycznia 2013). Obecne propozycje zmian prawnych nie wskazują precyzyjnie drogi rozwiązania problemów energetyki odnawialnej. Coraz bardziej widoczne stają się natomiast ograniczenia prawne i wpływ finansowania na cenę energii elektrycznej (Bućko, 2013).

Instalacje biogazowe z punktu stabilności dostaw energii elektrycznej do sieci energetycznych są bardziej stabilne niż farmy fotowoltaiczne i wiatrowe, gdyż są one sprawniejsze i całkowicie niezależne od warunków pogodowych (Błażejewska, 2010; Achinas i in., 2017; Pääkkönen i in., 2018). Kolejną ważną zaletą tych obiektów jest ich wykorzystanie do celów utylizacji odpadów, jak również dezodoryzacji (Kazimierowicz, 2014). Zagospodarowanie materiałów odorogennych w biogazowniach powoduje, że stają się one mniej uciążliwe dla środowiska i otoczenia, a ich

koszt obróbki spada. Prawidłowo przeprowadzony proces fermentacji metanowej pozwala na otrzymanie z odpadów wartościowych nawozów organicznych (Prask i in., 2018).

Agrogaz może być wykorzystywany jako uzupełnienie konwencjonalnych nośników energii, a w szczególności stanowi cenny ekologiczny surowiec do produkcji energii elektrycznej lub ciepłej na obszarach, gdzie nie ma dobrze rozwiniętej infrastruktury przesyłowej. Biogazownie, dzięki stabilnej pracy, pełnią również funkcję stabilizatora końcówek sieci elektroenergetycznych, które na oddalonych terenach wiejskich dostarczają często prąd o parametrach odbiegających od nominalnych (Obrycka, 2014).

Tradycja polskiego biogazu sięga lat 80. poprzedniego stulecia. Były to instalacje mało efektywne, nie gwarantujące określonych standardów stabilnej pracy, co spowodowało, że żaden z ówczesnie zbudowanych obiektów nie dotrwał do czasów obecnych. Technologicznie zaawansowane biogazownie zostały sprowadzone po wejściu Polski w strukturę Unii Europejskiej za pośrednictwem firm niemieckich, austriackich i duńskich. Dzięki zaawansowanym rozwiązaniom technicznym zakłady stały się bardzo kosztowne, ale znacznie bardziej sprawne i wydajniejsze, co przełożyło się na wzrost opłacalności i znacznie lepszy wynik ekonomiczny. Obecnie w Polsce jest kilkanaście firm rodzimych oferujących budowę bioelektrowni na najwyższym poziomie technicznym i technologicznym.

O usytuowaniu instalacji biogazowej powinna decydować przede wszystkim dostępność i jakość substratów wsadowych, które będą musiały być dostarczane przez cały okres pracy bioelektrowni. Najczęściej na inwestycję w biogazownię decydują się producenci rolni prowadzący produkcję zwierzęcą i posiadający odpowiedni areal gruntów w celu uprawy wsadu uzupełniającego, którym dziś jest głównie kukurydza uprawiana na kiszonkę (Romaniuk i in., 2008; Franco i in., 2015). W związku z dużym regresem cen paliw kopalnych na rynkach światowych od 2015 roku do dziś dnia obserwuje się intensywne poszukiwanie materiałów odpadowych jako substratu głównego do biogazowni – zamiast kiszonki z kukurydzy. Jest to związane ze spadkami cen energii „czarnej”. Mimo wszystko, ze względu na wzrost kosztów utylizacji odpadów, obserwuje się zwiększenie zainteresowania biogazowniami wśród producentów w sektorze roślinnym i właścicieli zakładów przetwórczych (pochodzenia zwierzęcego – ubojni, rzeźni, masarni, mleczarni). Wynika to z jednej strony z możliwości regularnego, zgodnego z prawem pozbywania się odpadów, jak również gwarancji wykorzystania ciepła produkowanego w układzie kogeneracyjnym, co przekłada się bezpośrednio na obniżenie kosztów produkcji energii i utylizację odpadów (Stejskal, 2008; Piwowar i in., 2016).

W początkowej fazie rozwoju rynku biogazu inwestorzy skupiali się na instalacjach o mocy powyżej 1 MW. Jednak trudności związane z pozyskaniem substratów do tak dużych obiektów i kosztów z ich dowozem spowodowały, że rynek zaczął ewoluować w kierunku mniejszych (około 0,5 MW). Wiedza ta nie jest jednak w pełni akceptowalna przez duży kapitał, który ma lepszą pozycję w negocjacjach z finansującymi te inwestycje bankami i wypiera mniejsze, które są w obszarze zainteresowania inwestorów o mniejszym potencjale finansowym. Rząd wychodząc naprzeciw oczekiwaniom rynku, wprowadza rozwiązania prawne preferujące biogazownie mniejsze o mocy kilkudziesięciu kilowatów. Przykładem jest

rozpisanie konkursu o dofinansowanie minibiogazowni o mocy do 50 kW z PROW w ramach Działania 3.1.1. Do konkursu zgłosiło się 176 potencjalnych inwestorów. Jednak większość z tych wniosków, które dostały dofinansowanie, nie została zrealizowana, ponieważ nie było jednoznacznych uregulowań prawnych co do kierunku rozwoju sektora produkcji agrogazu w Polsce. Pomimo dużego optymizmu związanego z rozwojem rynku biogazu, w Polsce powstało znacznie mniej biogazowni rolniczych, niż zakładano na przykład w pierwotnej wersji ustawy o OZE zaprezentowanej w 2010 roku pod hasłem „biogazownia w każdej gminie”. Na taki rozwój rzeczy wpływ miało kilka bardzo ważnych czynników: brak wystarczającej liczby specjalistów, niedobór odpowiednich programów wsparcia finansowego czy to w formie dotacji, czy preferencyjnych kredytów, brak jednoznacznych przepisów oraz wyraźnego wskazania co do kierunku rozwoju branży w ustawie zasadniczej i znaczny spadek cen paliw kopalnych w ostatnich kilku latach. Przy spadających cenach paliw kopalnych i braku stabilnych cen certyfikatów okres zwrotu z inwestycji się wydłużał lub w wielu przypadkach inwestycja stawała się wręcz nieopłacalna. Ponadto inwestycje, w których nie było możliwości sprzedaży ciepła, stawały się całkowicie nieopłacalne, dlatego w dzisiejszych realiach instalacja biogazowa powinna być zlokalizowana przy zakładzie mogącym odebrać ciepło lub węźle ciepłowniczym. Takie rozwiązanie powoduje ograniczenie liczby miejsc, w którym może być zlokalizowana inwestycja.

2.3. ZASTOSOWANIE PROCESU FERMENTACJI METANOWEJ

Ochrona środowiska przed zanieczyszczeniami to jedno z najważniejszych wyzwań XXI wieku (Koziański, 2016). Ponadto obserwowane są znaczne zmiany klimatu oraz konsekwencje tych zmian (Kundzewicz, 2011; Agovino i in., 2018). Kraje rozwijające się zwiększają zapotrzebowanie na paliwa kopalne. Rządy państw, w związku z intensywnym rozwojem gospodarczym, chcą zapewnić bezpieczeństwo energetyczne dla swoich krajów, kontraktując coraz więcej nośników energii (Świątkowska, 2012; Hauser i in., 2018). Natomiast firmy wydobywcze kierując się chęcią zysku, coraz intensywniej eksploatują złoża naturalne. Prowadzi to do postępującej degradacji środowiska naturalnego oraz większego zanieczyszczenia atmosfery (smog występujący w licznych krajach świata), a także kurczenia się zasobów naturalnych. W celu ograniczenia degradacji środowiska należy poszukiwać nowych nośników energii, zwłaszcza opartych na odnawialnych źródłach. Biogazownie są instalacjami przyjaznymi środowisku i mogą odgrywać rolę ekologicznego źródła prądu (Rogulska, 2011; Weitemeyer i in., 2015).

Obecnie rozwiązywanie problemów związanych z ochroną środowiska i redukcją zanieczyszczeń polega na wprowadzaniu zrównoważonych metod, które mają na celu hamować dalszą degradację przyrody z jednoczesnym rozwojem społeczeństwa. Takie możliwości daje wykorzystanie metod biotechnologicznych. Technologia beztlenowa stwarza potencjał dla zrównoważonego rozwoju, ponieważ łączy

w sobie bezpieczny odzysk odpadów z jednoczesną produkcją nośników energii (Biernat i in., 2011). Ponadto w technologii beztlenowej wykorzystać można dodatkowo jako nośnik energii materiał odnawialny, którymi są rośliny energetyczne lub odpady biodegradowalne (biomasa) (Majoch i Jabłońska, 2013; Piechocki i in., 2015; Ardolino i in., 2018). Przez wykorzystanie lokalnych surowców energetycznych zwiększa się dywersyfikację dostaw energii i uniezależnienie się od dostaw tzw. wielkiej energetyki, co z kolei zmniejsza niepewność energetyczną (Pilarska i in., 2014a; Zawadzka i Kurdyś-Kujawska, 2015; Florkowski i in., 2018). Wykorzystanie odnawialnych nośników energii ogranicza emisję toksycznych zanieczyszczeń powietrza, w tym gazów cieplarnianych (Brodowska i Kaczor, 2011). Węgiel, wodór, azot i siarka pochodzące z odpadów przemysłowych, komunalnych i rolniczych są przekształcane w procesach biochemicznych w cenne surowce (Willke i Vorlop, 2004; Binder i Raines, 2010). Należą do nich biopaliwa: metan, wodór, etanol i butanol, ustabilizowane nawozy naturalne oraz inne substancje chemiczne: kwasy organiczne i siarka. Siarka może być wykorzystana w roli dawcy elektronów do bioługowania metali lub usuwania azotanów przez denitryfikację bakterii autotroficznych. Pulpę powstałą po procesie fermentacji beztlenowej można zastosować do celów nawozowych (Czekała i in., 2012; Pilarska i in., 2014b; Stefaniuk i in., 2015).

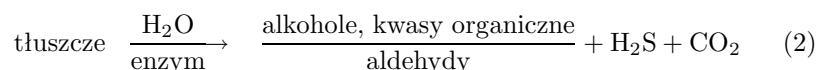
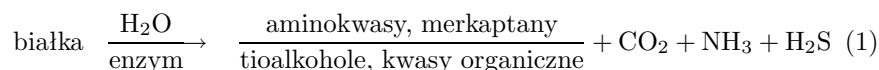
2.4. WYKORZYSTYWANIE TECHNOLOGII BEZTLENOWYCH W ZAGOSPODAROWYWANIU ODPADÓW

Procesy anaerobowe są szeroko stosowane i wykorzystywane w oczyszczalniach ścieków (Stazi i in., 2018). Technologie beztlenowe mają dodatkowo duży potencjał do wykorzystania w zagospodarowywaniu wielu odpadów organicznych (Piechocki i in., 2010; Silva dos Santos i in., 2018). Z biomasy organicznej zawierającej białka, tłuszcze i cukry przy braku obecności tlenu powstaje gaz (Ledakowicz i in., 2005; Lebiocka i Pawłowski, 2009; Angelidakia in., 2018). Gaz ten, ze względu na pochodzenie i proces otrzymywania wskutek działalności żywych mikroorganizmów, nazywany jest biogazem. Proces wytwarzania biogazu jest szeroko rozpowszechniony w przyrodzie i zachodzi w miejscach bogatych w materię organiczną, na przykład dnach jezior, mórz i oceanów, terenach podmokłych – bagna, torfowiska, pola ryżowe – w gnojowicy świńskiej lub bydłowej oraz w żwaczu stanowiącym część układu pokarmowego przeżuwaczy (Rabajczyk, 2009; Smurzyńska i in., 2016). Biomasa poddana procesowi fermentacji składa się z kilku gazów. Głównymi składnikami tej mieszaniny są metan oraz dwutlenek węgla, które stanowią łącznie około 95–99% mieszaniny (Graża i in., 2011). Pozostałymi gazami, które w niewielkich ilościach wchodzi w skład agrogazu, są: wodór, amoniak, siarkowodór oraz nieliczne inne, na przykład tlenki azotu. W odpowiednich warunkach środowiskowych przyjaznych dla bezustannego odtwarzania się flory bakteryjnej metanotwórczej biogaz może powstawać w sposób ciągły. Jego skład i ilość zależą od parametrów środowiska, w którym powstaje (Rutkowski, 2011). Proces fermentacji

tacji metanowej zasadniczo można podzielić na cztery etapy, gdzie za odpowiedni cykl odpowiada charakterystyczna grupa mikroorganizmów. Każda z nich wymaga właściwych dla siebie warunków środowiskowych (Ziemiński i Frąc, 2012). Ten proces najczęściej prowadzi się jedno- lub dwustopniowo, wydzielając dwa zbiorniki fermentacyjne. Chcąc efektywnie prowadzić fermentację metanową i wykorzystać maksymalnie potencjał produkcyjny poszczególnych grup bakterii, należy przygotować odpowiedni materiał żywieniowy i warunki środowiskowe (Chynowetha i in., 2001; Weiland, 2010; Jabłoński i in., 2014).

Proces fermentacji metanowej przebiega w następujących etapach:

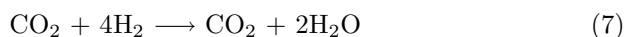
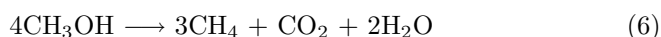
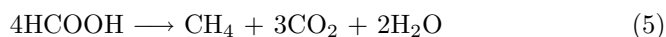
- **Hydroliza** – bakterie z tej grupy są zdolne do rozkładu złożonych związków organicznych (cukry, tłuszcze i białka) (Cibis i in., 2016). W tym celu wykorzystują enzymy, które rozkładają białka, tłuszcze, kwasy nukleinowe i inne związki chemiczne na składniki proste, a więc spełniają w komórce funkcję układu trawienia (Gurung i in., 2013). Nowo powstałe na drodze przemian biochemicznych związki to: cukry proste, aminokwasy i kwasy tłuszczowe (Mao i in., 2015). W wyniku rozkładu biopolimerów na związki prostsze podany pokarm – biomasa zaczyna zmieniać konsystencję w bardziej płynną i przyjmuje postać podobną do budyniu.



- **Kwasogeneza** – na tym etapie ważną rolę odgrywają bakterie kwasotwórcze. W tej części procesu wytwarzane są kwasy tłuszczowe (kwas octowy, kwas propionowy oraz kwas masłowy) (Chakraborty i Mohana, 2018). Ponadto odnotowuje się powstawanie dwutlenku węgla oraz niewielkich ilości wodoru (Staszewska i Pawłowska, 2011; Mameri i Tabet, 2016). Obserwuje się również powstawanie małych ilości alkoholi (etanol) oraz kwasu mlekowego (Niu in., 2014). Etap ten jest bardzo istotny i ma wpływ na mieszanie ze względu na zmianę odczynu pH, który może gwałtownie ulec obniżeniu przy zbyt intensywnym rozkładzie i wydzielaniu kwasów tłuszczowych. Faza ta jest odpowiedzialna również za potencjał buforowy LKT/OWN (lotne kwasy tłuszczowe i ogólny węgiel nieorganiczny). Ponadto faza ta wpływa na potencjał utleniania – redukcji. Jest to miara właściwości utleniających utleniacza i redukujących reduktora, czyli zdolność do oddawania lub przyjmowania elektronów przez jony lub cząsteczki. Stabilność wyżej wymienionych czynników na tym etapie decyduje, w zasadniczej mierze, o stabilności całego procesu (Montusiewicz, 2012).
- **Octanogeneza** – trzecia faza procesu, w której bakterie octanogenne rozkładają powstałe kwasy organiczne oraz alkohole do kwasu octowego stanowiące najważniejsze źródło powstania metanu (Aydin i in., 2015). Bakterie w tym etapie charakteryzują się długim czasem namnażania trwającym około 48 h.

Mikroorganizmy w tym czasie potrafią również wytwarzać octany z powstającego dwutlenku węgla i wodoru (Braun i in., 1981; Zabranska i Pokorna, 2018). Zbyt duże stężenie wodoru wpływa negatywnie na tę fazę, dlatego bardzo ważna jest równowaga między bakteriami octanowymi i metanowymi.

- **Metanogeneza** – w obecności bakterii metanowych kwas octowy, drobnocząsteczkowe alkohole, częściowo dwutlenek węgla i wodór przekształcane są w metan. Poniżej reakcje zachodzące podczas metanogenezy:



Istotne dla procesu fermentacji metanowej jest utrzymanie równowagi powyższych procesów. Reakcje fazy II i III zachodzą prawidłowo, jeżeli powstały w trakcie reakcji wodór będzie, za pośrednictwem bakterii metanowych, wykorzystany do produkcji metanu (Mulka i in., 2011; Shah, 2015; Zhao i in., 2017).

2.5. WARUNKI FERMENTACJI METANOWEJ W BIOGAZOWNIACH ROLNICZYCH

Chcąc prowadzić wydajnie proces fermentacji metanowej, należy spełnić kilka podstawowych warunków:

- substrat bezwzględnie powinien być zamknięty w szczelnej komorze fermentacyjnej
- należy ograniczyć do minimum dostęp światła
- obowiązkowo należy wyeliminować możliwość przedostawania się tlenu do komór fermentacyjnych
- należy zapewnić podczas fermentacji odpowiedni poziom suchej masy, który powinien wynosić około 10%
- proces mieszania i zadawania substratów powinien być stabilny i jednorodny
- należy zapewnić odpowiedni czas retencji surowca w komorze fermentacyjnej, który powinien być dopasowany do jakości i rodzaju substratu w taki sposób, by nastąpił jak największy jego rozkład.

Substancje organiczne ulegają rozkładowi w różnym czasie (Rieke i in., 2018). Do dobrze rozkładalnych związków przez bakterie należą tłuszcze, dlatego wsad o zwiększonej ilości tłuszczy wymaga krótszego czasu retencji. Cukry złożone (np. celuloza) rozkładają się znacznie wolniej, wobec czego substrat z dużą zawartością celulozy potrzebuje dłuższego czasu retencji (Li i in., 2002; Lynd i in., 2002; Worwąg i in., 2011; Wu i in., 2016). Mieszanie biomasy w fermentorze ma zasadniczy

wpływ na wydajność produkcji biogazu. Odpowiednie mieszanie i rodzaj mieszadeł pozwalają na zachowanie jednolitej konsystencji oraz temperatury wsadu w całej objętości komory fermentacyjnej. Mieszanie umożliwia jednorodne odgazowanie powstałego biogazu z całej objętości fermentora oraz ułatwia dostęp bakteriom do świeżej materii bogatej w substancje organiczne. Odpowiedni dobór mieszadeł i czas mieszania zapobiega frakcjonowaniu biomasy i spadkowi aktywności bakterii oraz wydajności biogazowej. Biomasa powinna być dostarczana do reaktora kilka razy dziennie w równych odstępach czasu. Odpowiedni dobór mieszadeł zapewnia rozproszanie świeżej biomasy w całej objętości reaktora (Calise i in., 2015; Trad i in., 2016).

Dla fermentacji metanowej bardzo ważny jest odczyn pH. Powinien on mieścić się w przedziale od 6,8 do 7,5, gdyż wówczas zapewnione są optymalne warunki do życia i rozmnażania bakterii wszystkich czterech faz procesu fermentacji metanowej (Zhou i in., 2016; Yan i in., 2018). Inna wartość pH, poza wymienionym zakresem, powoduje spadek wydajności biogazowej. Natomiast gdy wartości pH w znaczny sposób odbiegają od przedstawionych powyżej, zachodzi inhibicja procesu w dużym stopniu, a w skrajnych przypadkach ulega całkowitemu zahamowaniu (Yang i in., 2015).

Dla wydajności procesu ważna jest również temperatura prowadzenia fermentacji metanowej. Najczęściej w Polsce prowadzi się proces w warunkach mezofilnych przy temperaturze około 39°C. Obniżenie temperatury poniżej przedstawionej wartości powoduje w dużym stopniu spowolnienie procesu fermentacji. Natomiast szybki wzrost temperatury, poza wartość wskazaną, może doprowadzić do szoku termicznego bakterii, co spowoduje znaczącą inhibicję procesu fermentacji metanowej i spadek wydajności (Navickas i in., 2013). W Europie dominują instalacje mezofilne, jednak są również termofilne, które wykorzystują więcej energii cieplnej na własne potrzeby w celu utrzymania procesu (Vindis i in., 2009; Ruiz i in., 2018; Scarlet i in., 2018).

Ponadto należy monitorować stężenia związków niebezpiecznych, tj. siarkowodoru i amoniaku, pozostałości po antybiotykach oraz stosunek C : N wprowadzanych substratów. Do prawidłowej oceny pracy instalacji może również posłużyć pomiar alkaliczności, stężenia lotnych kwasów organicznych, potencjał oksydoredukcyjny oraz pH (Schlegel i in., 2008; Skowron i in., 2015).

2.6. SUBSTRATY WYKORZYSTYWANE W BIOGAZOWNIACH ROLNICZYCH

Polskie rolnictwo ma znaczące zasoby, które mogą być wykorzystane w zakresie produkcji biogazu, energii elektrycznej i ciepła. Zagospodarowanie tego potencjału może przynieść bardzo duże korzyści ekologiczne, społeczne i ekonomiczne (Pawlak, 2013). W rolnictwie powstaje wiele odpadów, które są składowane w sposób całkowicie niekontrolowany. Obornik najczęściej znajduje się na przyzmacach, z których do atmosfery wydostaje się dwutlenek węgla i silnie działające gazy cieplarniane.

niane – metan i podtlenek azotu (Chasnyk i in., 2015; Woźniak i Twardowski, 2018). Podobnie jest z gnojowicą magazynowaną w zbiornikach otwartych. Oba odpady w obecnych czasach można przechowywać w sposób kontrolowany i czerpać z tego korzyści. Takie możliwości daje biogazownia, w której w odpowiednich warunkach intensyfikuje się produkcję metanu, głównego składnika agrogazu. Następnie biometan wykorzystywany jest jako nośnik energii i może być spalany bezpośrednio w kotłach lub silnikach spalinowych. (Podeszwa i Biernat, 2014). Substraty poddawane procesowi fermentacji metanowej powinny zawierać odpowiedni bilans składników pokarmowych. Materiał wsadowy do biogazowni może charakteryzować się różną zawartością suchej masy. Najczęściej stosowanymi substratami w obiektach rolniczych są gnojowica bydłęca i świńska, natomiast jako uzupełniające obornik bydłowy i świński oraz kiszonka z kukurydzy, która stanowi uzupełnienie w materię organiczną (Fugol i Szlachta, 2010; Budzianowski, 2012; Stürmer, 2017).

Podczas prowadzenia procesu fermentacji metanowej może dojść do „zatrucia” fermentora, na przykład antybiotykami, co prowadzi do gwałtownego spadku produkcji biogazu. Wówczas należy wprowadzić substancje odbudowujące florę bakteryjną. Są to tzw. substraty inokulujące, zwane potocznie zaszczepkami, bogate w mikroorganizmy zasadnicze dla przebiegu wszystkich etapów procesu fermentacji, między innymi gnojowica bydła i świń oraz treść żwacza przeżuwaczy. Ponadto w biogazowniach możemy tworzyć dogodne warunki do życia mikroorganizmów przez tworzenie w fermentorach tzw. wysp, unoszących się przy powierzchni, na których bakterie fazy III i IV przywierają i tworzą skupiska zwane aglomeratami. Wyspy te pozwalają na przywieranie flory bakteryjnej, która nie opada na dno zbiornika i bierze aktywny udział w przemianach biochemicznych. Bakterie metanowe i octowe wykazują pełną aktywność metaboliczną, kiedy są przyłączone do materiału znajdującego się we właściwych przestrzeniach fermentora.

2.7. ZAKŁÓCENIA PRODUKCJI BIOGAZU W SKALI TECHNICZNEJ

Niewielka zmiana warunków procesu fermentacji metanowej w biogazowni może doprowadzić do zachwiania procesem lub do całkowitego zatrzymania. Jednym z czynników, który ma zasadniczy wpływ na przebieg procesu fermentacji, jest temperatura. Jej niewielkie zmiany i czas retencji wpływają na aktywność bakterii (Abubaker i in., 2013), co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia produkcji agrogazu.

Podczas aplikacji biomasy do komór fermentacyjnych substratów o wysokiej zawartości białka dochodzi często do powstawania zbyt dużej ilości azotu amonowego. Nadmiar amoniaku w znaczący sposób spowalnia proces produkcji biogazu. Wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się wprost proporcjonalnie inhibitujące działanie amoniaku na proces fermentacji metanowej (Nie i in., 2015; Bousek i in., 2016). Niektóre substraty bogate w siarkę przyczyniają się do jej pojawienia w nad-

miarze w fermentorze. Ten pierwiastek może być w postaci jonów rozpuszczonych w fazie ciekłej lub występuje jako siarkowódór w mieszaninie cieczy i gazu. Wzrost temperatury sprzyja rozpuszczalności siarkowodoru, co skutkuje wzrostem jego stężenia w fazie ciekłej (Sun i in., 2014).

W początkowym etapie pracy biogazowni bardzo ważne jest zadawanie substratów, które powinno odbywać się małymi porcjami o jednorodnym składzie. Wpływa to na całkowicie poprawną pracę poszczególnych bakterii z każdego etapu procesu fermentacji (Gilroyed i in., 2010; Goberna i in., 2015). W czasie eksploatacji biogazowni należy przestrzegać czasu retencji dla poszczególnych substratów organicznych. Jest to czas, w którym dany substrat powinien spędzić w fermentorze do odpowiedniego poziomu rozkładu.

2.8. STABILNOŚĆ PROCESU FERMENTACJI METANOWEJ

Biogazownie to systemy biologiczne, które obejmują współpracę różnych mikroorganizmów degradujących w warunkach beztlenowych materię organiczną. Rozkład obejmuje cztery kolejne procesy biologiczne: hydrolizę, kwasogenezę, octanogenezę i metanogenezę (Kushkevych i in., 2017). Jeśli jeden z tych etapów jest zaburzony, to wpływa on negatywnie na kolejne procesy i praca biogazowni staje się niestabilna. Do typowych błędów procesowych w bioelektrowniach zalicza się między innymi przeciążenie organiczne i hydrauliczne oraz negatywny wpływ inhibitorów (Drosg, 2013). Monitorowanie pracy instalacji pozwala zrozumieć, co dzieje się w biogazowni i pomaga utrzymać stabilny proces fermentacji metanowej. Często w instalacjach biogazowych obserwuje się silne wyhamowanie rozwoju populacji mikroorganizmów lub w skrajnych przypadkach następuje całkowita dezaktywacja flory bakteryjnej w fermentorach. Monitorowanie procesu daje ogólny obraz pracy fermentorów i pozwala zidentyfikować nieprawidłowości pojawiające w beztlenowych komorach fermentacyjnych. Koszty monitoringu podstawowego są często dużo niższe niż utracone dochody związane z przywracaniem flory bakteryjnej do optymalnych warunków życia, po uprzedniej biologicznej destabilizacji. Gdy flora bakteryjna w bioelektrowni ulegnie zatruciu, może dojść do przymusowego opróżniania zbiorników fermentacyjnych, które należy następnie ponownie napełnić nowym inokulum. To w połączeniu z koniecznym okresem rozruchu, trwającym kilka miesięcy, powoduje duże straty w czasie, gdy instalacja nie pracuje przy pełnym obciążeniu (Henkelmann i in., 2010).

Monitorowanie biogazowni jest wymagające, ponieważ dotyczy głównie interakcji biologicznych i znacznie różni się od procesów przemysłowych. Oprócz parametrów biologicznych istnieją również parametry techniczne, które powinny być kontrolowane. Oznacza to regularne sprawdzanie funkcjonalności urządzeń (np. wydajność pomp, zawory itp.). Ważny również jest skład jakościowy biogazu ze względu na gazy toksyczne, na przykład H_2S czy NH_3 . W każdym układzie fermentorów rozwija się własna unikalna flora bakteryjna, która decyduje o jakości procesu, w wyniku czego biogazownie nie funkcjonują jak zakład chemiczny. Jest

to żywy organizm, który stanowi biochemiczną indywidualność. W tego typu zakładzie w sposób ciągły powinno monitorować się pH, temperaturę oraz ilość podawanej masy organicznej z rozbiem na poszczególne substraty, a także szybkość i częstotliwość zadawania (Schriewer, 2011).

Najczęściej na niestabilność pracy biogazowni wpływa występowanie substancji inhibujących proces fermentacji, które dostarczane są wraz z substratem lub pojawiają się w trakcie niestabilnego procesu. Ponadto brak pierwiastków śladowych negatywnie oddziałuje na jakość procesu. Również duże wahania dobowe wsadu substratów powodują zmienną produkcję biogazu, która wpływa na wydajność biogazowni. Innym aspektem mogą być przerwy w dopływie surowca do bioelektrowni. W zależności od surowca i konkretnej inwestycji podawanie substratów z przerwami, w niektóre dni, a czasem nawet godziny, może powodować poważne problemy ze stabilnością procesu fermentacji metanowej. Jest to charakterystyczne dla każdej instalacji. Zależy od jakości procesu, pojemności buforowej oraz od ilości podawanych substratów. Warto podkreślić, że wielu problemów można uniknąć, stosując się do dobrej praktyki eksploatacyjnej. Zatem personel nadzorujący pracę bioelektrowni powinien być przeszkolony. Tematyką kursu należałoby objąć głównie informacje związane z biochemicznym charakterem pracy zakładu (Gallert i Winter, 2008; Myczko i in., 2011; Draa, 2017).

2.9. PODSUMOWANIE

Po przeanalizowaniu literatury stwierdzono, że w wyniku szeregu zależności, następujących w biogazowniach, zasadne wydaje się wprowadzenie dodatkowego parametru określającego sprawność instalacji pod kątem konwersji biomasy w biometan do warunków laboratoryjnych. Ponadto zauważono, że brakuje informacji, w jakim stopniu biochemiczny potencjał metanogeny uzyskiwany w laboratorium przekłada się na warunki w skali technicznej. W wyniku czego nasunął się autorski pomysł, aby opracować i przedstawić wskaźnik (współczynnik korekcji), który definiowałby wydajność pracy zakładu w stosunku do potencjału biomasy uzyskiwanej w warunkach laboratoryjnych.

Przeprowadzono w tym celu badania w laboratorium, które miały określić wydajność biogazową substratów wykorzystywanych na instalacjach. Przeanalizowano czasy mieszania fermentorów, monitorowano obciążenie mieszadeł w stosunku do możliwości zagęszczenia wsadu wyrażonej w suchej pozostałości (sucha masa), analizowano maksymalne dobowe obciążenie fermentorów, hydrauliczny czas retencji i inne parametry opisane w pracy. Znając te wszystkie wyróżniki, w następnym kroku można było wyznaczyć konwersję biomasy w metan (biochemiczny potencjał metanogeny) w badanym zakładzie. Odnosząc to do warunków laboratoryjnych, można wyznaczyć **współczynnik korekcji biochemicznego potencjału metanogenego (WKBPM)**. Stanowi on stosunek konwersji substratów w metan (w warunkach pracy instalacji w skali technicznej) do uzyskanej ilości metanu w warunkach laboratoryjnych.

3. HIPOTEZA ORAZ CEL I ZAKRES PRACY

Na podstawie dokonanego przeglądu literatury stwierdzono, że mogą występować rozbieżności pomiędzy rzeczywistą wydajnością biogazowni rolniczych a wydajnością prognozowaną na podstawie wyników badań laboratoryjnych w odniesieniu do tych samych substratów. W związku z tym celem pracy stało się wyjaśnienie, co może być przyczyną takiego stanu rzeczy oraz zaproponowanie metody określenia wydajności biogazowni rolniczej na podstawie chemicznego modelu procesu fermentacji metanowej.

Została postawiona hipoteza: na podstawie chemicznych modeli procesu fermentacji metanowej (odpowiednio skorygowanych) możliwe jest wyznaczenie wydajności biogazowni rolniczych.

Zaplanowano następujący program badań:

- zbadanie rocznej wydajności trzech wybranych biogazowni rolniczych przy założonym rocznym składzie substratów w poszczególnych instalacjach i na tej podstawie wytypowanie składu substratów
- opracowanie chemicznych modeli procesu fermentacji metanowej poszczególnych substratów wykorzystywanych w badanych zakładach i na ich podstawie określenie przewidywanej wydajności metanowej
- wykonanie badań laboratoryjnych określających biochemiczny potencjał metanogeny substratów, dla których opracowano modele chemiczne
- przeprowadzenie korekty badań modelowania na podstawie wyników laboratoryjnych
- prognoza potencjału biochemicznego metanogenego w skali technicznej na podstawie wyników skorygowanych
- porównanie skorygowanego biochemicznego potencjału metanogenego otrzymanego w skali technicznej do laboratoryjnej.

Zakres pracy obejmował:

- analizę literatury dotyczącą zagospodarowania odpadów biodegradowalnych w procesie fermentacji metanowej
- analizę właściwości fizycznych i chemicznych wykorzystywanych substratów w badanych lokalizacjach
- badania w warunkach laboratoryjnych substratów (kiszonka z kukurydzy, recyrkulat, gnojowica, korzonki i wysłodki buraczane oraz pomiot kurzy) wykorzystywanych w wytypowanych instalacjach biogazowych
- klasyfikację i zdefiniowanie czynników technologicznych wpływających bezpośrednio na proces fermentacji metanowej w skali technicznej (konwersję biomasy)
- opracowanie metodyki wyznaczania współczynnika korekcji biochemicznego potencjału metanogenego (WKBPM).

Praca przyczyni się do rozszerzenia wiedzy w zakresie metod identyfikacji istotnych czynników decydujących o wydajności fermentacji metanowej w skali technicznej. Poczynione analizy dotyczące jakości substratów i ich stopnia konwersji w warunkach laboratoryjnych i w skali technicznej mają wyróżniony wątek użytkowy i mogą przyczynić się do praktycznego rozwiązania problemów dotyczących przebiegu procesu fermentacji metanowej w skali technicznej.

Za nowatorskie uznaje się wprowadzenie współczynnika korekcji biochemicznego potencjału metanogenego (WKBPM) jako obiektywnego parametru weryfikującego sprawność instalacji biogazowej pod kątem konwersji biomasy w metan w odniesieniu do warunków laboratoryjnych.

4. METODYKA BADAŃ

4.1. PLAN BADAŃ

Etap I. Badania laboratoryjne substratów wykorzystywanych w wytypowanych obiektach badawczych dotyczyły:

- wydajności biogazowej w warunkach mezofilnych odpowiadającej badanym obiektom następujących materiałów: kiszonki z kukurydzy, gnojowicy świńskiej, recyrkulatu, korzonków i wysłodków buraków cukrowych oraz pomiotu kurzego
- analizy właściwości fizykochemicznych (pH, przewodność elektryczna właściwa, sucha pozostałość, pozostałość po prażeniu, zawartość węgla, wodoru, tlenu, azotu i siarki)
- objętości biogazu w laboratorium uzyskanej z substratów w przeliczeniu na świeżą masę, suchą pozostałość, straty prażenia
- wyznaczenia objętościowego stężenia metanu
- wyznaczenia masy metanu
- konwersji strat prażenia (sucha masa organiczna) w metan.

Etap II. Badania na obiektach technicznych obejmowały pomiary:

- pH w poszczególnych fermentorach
- temperatury poszczególnych fermentorów
- masy podawanych substratów
- masy wyprodukowanego metanu.

Etap III. Badania ilości i rodzaju podawanego wsadu oraz częstotliwości mieszania fermentorów ze względu na:

- stopień konwersji biomasy w metan
- obciążenie objętościowe
- hydrauliczny czas retencji
- pozostałość suchej masy w fermentorach w stosunku do czasu pracy mieszadeł
- obciążenie objętościowe w stosunku do hydraulicznego czasu retencji
- obciążenie objętościowe w stosunku do masy wyprodukowanego metanu
- wyznaczenie współczynnika korekcji biochemicznego potencjału metanogenego (WKBPM) dla poszczególnych substratów w analizowanych lokalizacjach.

4.2. STANOWISKA BADAWCZE

Skala techniczna

Badania konwersji biomasy przeprowadzono w trzech biogazowniach rolniczych, które różniły się: liczbą i wolumenem komór fermentacyjnych, rodzajem i rozmieszczeniem mieszadeł oraz sposobem zadawania wsadu.

Charakterystyka badanych obiektów

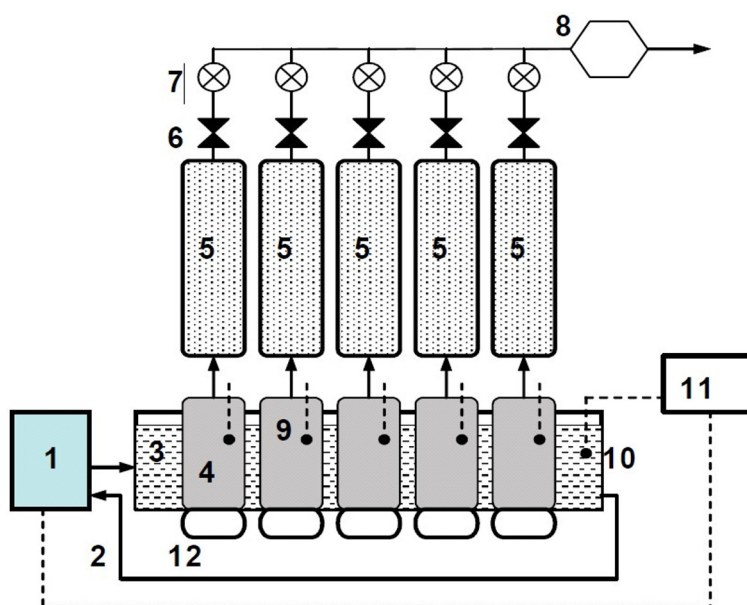
Biogazownia A była zasilana substratami zielonymi: kiszonką z kukurydzy, korzonkami i wyciekami z buraków cukrowych bez komponentów odpadowych z produkcji zwierzęcej. Czynnikiem upłynniającym materiał stały był recyrkulat powstający po separacji pulpy pofermentacyjnej. Instalacja została zbudowana z trzech fermentorów (dwa fermentory fermentacji wstępnej i jeden fermentor fermentacji wtórnej, który pełnił jednocześnie funkcję zbiornika na pulę pofermentacyjną). W komorach fermentacji pierwotnej znajdowały się trzy mieszadła z możliwością regulacji pochylenia. Elektryczna moc biogazowni to 0,9 MW_{el}, a moc cieplna 1,1 MW_{ec}. Roczna zakładana produkcja energii elektrycznej wynosiła 7,2 tys. MW_{el} i 8,8 tys. energii cieplnej MW_{ec}.

Instalacja B pracowała na substratach zielonych, którymi były: kiszonka z kukurydzy, korzonki i wysłodki buraczane, pomiot kurzy i gnojowica świńska. Biogazownia składała się z dwóch zasadniczych fermentorów, umieszczonych jeden w drugim, oraz zbiornika trzeciego – przeznaczonego na pulę pofermentacyjną. W zbiorniku zewnętrznym prowadzona była fermentacja pierwotna, natomiast w wewnętrznym fermentacja wtórna. Ponadto instalacja została wyposażona w zbiornik wstępny, do którego podawano pomiot kurzy i korzonki z buraków cukrowych ze względu na dużą zawartość zanieczyszczeń w formie ziemi i drobnych kamyków. Do tego zbiornika podawano również gnojowicę świńską. W komorze zewnętrznej fermentacji pierwotnej znajdowały się trzy mieszadła. Zbiornik wewnętrzny był przeznaczony do fermentacji wtórnej. Jednocześnie fermentor ten pełnił funkcję zbiornika buforowego na biogaz. Elektryczna moc biogazowni to 1,0 MW_{el}, a moc cieplna 1,4 MW_{ec}. Zakładana roczna produkcja energii elektrycznej miała wynosić 8,0 tys. MW_{el} i 11,2 tys. energii cieplnej MW_{ec}.

Biogazownia C wykorzystywała substraty takie jak kiszonka z kukurydzy oraz gnojowica świńska. W skład instalacji wchodziły cztery fermentory fermentacji pierwotnej oraz dwa fermentacji wtórnej i dwa zbiorniki na pulę pofermentacyjną. Obiekty na pulę pofermentacyjną pełniły również funkcję magazynów buforowych na biogaz. W każdej komorze fermentacyjnej znajdowało się jedno zasadnicze mieszadło usytuowane w centralnej części zbiornika, przez które materiał pobierano z góry ku dołowi. Moc biogazowni elektrycznej to 1,0 MW_{el} i 1,2 MW_{ec} mocy cieplnej. Zakładana roczna produkcja energii elektrycznej miała wynosić 8,0 tys. MW_{el} i 9,6 tys. energii cieplnej MW_{ec}.

Skala laboratoryjna

W celu określenia biochemicznego potencjału metanogenego pobrane substraty zostały poddane procesowi fermentacji metanowej w biofermentorach w Instytucie Inżynierii Biosystemów Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu (Pilarzki i in., 2010). W doświadczeniu zastosowano fermentory znajdujące się w płaszczu wodnym o temperaturze 38°C w celu zapewnienia mezofilowych warunków fermentacji. Wyprodukowany biogaz magazynowano w zbiornikach, z podziałką, wypełnionych wodą. Biogaz przepływał ze zbiorników do aparatury pomiarowej, której zadaniem była analiza składu jakościowego gazu: metanu i dwutlenku węgla, amoniaku i siarkowodoru, jak również kontrola tlenu (rys. 1).



Rys. 1. Schemat stanowiska do prowadzenia fermentacji: 1 – ogrzewacz wody z regulatorem temperatury, 2 – izolowane przewody cieczy ogrzewającej, 3 – płaszcz wodny o temperaturze 36–41°C, 4 – biofermentor z wsadem o pojemności 1,4 dm³, 5 – zbiorniki na biogaz, 6 – zawory odcinające, 7 – przepływomierze gazowe, 8 – analizator gazowy (CH₄, CO₂, NH₃, H₂S, O₂), 9 – sensor pH, 10 – sensor temperatury, 11 – centrala sterująco-rejestrująca, 12 – mieszadła magnetyczne wsadu

Fig. 1. A schematic diagram of the research position for conducting a process of fermentation: 1 – water heater with temperature regulator, 2 – isolated lines of heating liquid, 3 – water jacket with temperature of 36–38°C, 4 – biofermenter with a charge of 1.4 dm³, 5 – biogas containers, 6 – cut-off valves, 7 – gas flow meters, 8 – biogas analyzer (CH₄, CO₂, NH₃, H₂S, O₂), 9 – pH sensor, 10 – temperature sensor, 11 – control-measurement switchboard, 12 – feedstock magnetic stirrer

4.3. MATERIAŁY I METODY BADAWCZE

Badania prowadzono pod kątem uzysku biogazu oraz konwersji biomasy w metan jako głównego nośnika energii w wytypowanych biogazowniach. Badano substraty wykorzystywane do fermentacji pod kątem właściwości fizykochemicznych. Jednocześnie prowadzono doświadczenia laboratoryjne w Instytucie Inżynierii Biosystemów na Uniwersytecie Przyrodniczym w Poznaniu. Część analiz wykonano w akredytowanym laboratorium. Badaniami zostały objęte trzy biogazownie rolnicze znajdujące się na terenie Polski. We wszystkich biogazowniach proces był prowadzony w warunkach mezofilnych.

Główne różnice w badanych obiektach dotyczyły ilości i formy wykonania fermentorów wraz z systemem mieszania i podawania substratów. We wszystkich biogazowniach fermentory miały kształt koła. Różniły się średnicą i wysokością, co przekładało się na objętość. Moc nominalna wynikająca z objętości fermentorów biogazowni powinna wynosić około 1 MW. Taki dobór instalacji miał na celu uzyskanie różnych warunków pracy fermentorów i parametrów substratów na wejściu do biogazowni. Instalacje, w których prowadzono badania, charakteryzowały się prawidłową funkcjonalnością z pewnymi drobnymi usterkami i przerwami technicznymi, które wynikały z cyklu pracy biogazowni. Odpowiedni okres badań wynoszący minimum rok gwarantował obiektywne spojrzenie na każdy analizowany obiekt. W badanych biogazowniach głównym substratem wsadowym była kiszonka z kukurydzy uzupełniana różnymi odpadami pochodzącymi z przemysłu rolno-spożywczego. Odpadami tymi były: gnojowica świńska, recyrkulat, pomiot kurzy, wysłodki buraczane oraz korzonki z buraków cukrowych.

Przy analizach fizykochemicznych korzystano z następujących norm:

- PN-EN 12176:2004 – pH – metoda potencjometryczna
- PN-EN 12880:2004 – sucha pozostałość – metoda wagowa
- PN-EN 12879:2004 – straty prażenia (pozostałość po prażeniu) – metoda wagowa
- PN-EN ISO 5667-13: 2011 – pobieranie próbek do badań chemicznych i fizycznych
- PN-ISO 11265 + AC1:1997, PN-EN 27888:1999 – przewodność elektryczna właściwa
- EN ISO 16948:2015 – węgiel, wodór, azot
- tlen (z obliczeń)
- PN-EN ISO 11885:2009 – siarka.

Pobieranie próbek do badań

Podczas pobierania próbek brano pod uwagę dostęp do punktu poboru, możliwość bezpiecznego przerywania strumienia pobieranego materiału w przypadku ręcznego pobierania oraz rodzaj budowy komory fermentacyjnej ze względu na uwarstwienie badanego materiału. Ponadto przeanalizowano najbezpieczniejsze

i najpraktyczniejsze stanowisko do ręcznego pobierania oraz przeanalizowano praktyczność lokalizacji miejsca pobrania próbki ze względu na kluczową rolę i reprezentatywność pobranego materiału do badań. Zawsze pobierano co najmniej trzy próbki w celu zwiększenia ufności dla reprezentatywności pobieranego materiału.

Analiza ilościowa i jakościowa biogazu

Analiza ilościowa i jakościowa wytworzonego biogazu była dokonywana raz na dobę. Dla skutecznego pomiaru jakości biogazu musiał być spełniony warunek ilościowy, który musiał wynosić co najmniej $0,4 \text{ dm}^3$ na dobę. Gdy ilość wyprodukowanego biogazu była mniejsza, nie dokonywano analizy składu chemicznego biogazu. Metodę pomiaru zaczerpnięto z niemieckiej normy DIN 38414-8. Skład jakościowy biogazu polegał na oznaczeniu CH_4 , CO_2 , NH_3 i H_2S oraz O_2 jako czynnika informującego o szczelności fermentorów laboratorium. Natomiast ilość i jakość otrzymanego biogazu w badanych instalacjach w warunkach rzeczywistych bazowała na zainstalowanych tam systemach pomiarowych. Układy te były zamontowane na stałe i odnosiły się do niemieckiej normy DIN 38414-8. W całym okresie badań nie zaobserwowano ich awarii.

Wyznaczenie niepewności pomiarów

W wielu dziedzinach większość decyzji podejmuje się na podstawie wyników badań analitycznych. W związku z postępem techniki nadaje się im coraz bardziej znaczącą wagę i wymaga się od nich, by były jakościowo jak najlepsze. Niepewność pomiaru jest składową pojedynczych odcinków postępowania analitycznego. W związku z tym bardzo ważne jest określenie źródła oraz typy niepewności dla poszczególnych etapów jednostkowych procedur analitycznych (Ellison i Williams, 2012). Obliczanie fluktuacji wyniku analizy i związane z tym pojęcia w Polsce są dopiero poznawane. Niepewność jest podstawową właściwością każdego pomiaru. Spotykamy się z nią na każdym etapie każdej procedury pomiarowej. Zazwyczaj źródłami niepewności w trakcie badania próbek z wykorzystaniem odpowiedniej procedury analitycznej mogą być (ISO, 1993):

- błędnie lub nieprecyzyjnie zdefiniowana wielkość oznaczenia
- niespełnienie wymogu reprezentatywności dla pobranej próbki
- nieprawidłowo zastosowana metoda oznaczeń
- osobowe błędy systematyczne w odczytach sygnałów analogowych
- nieznaną wszystkich warunków zewnętrznych mających wpływ na wynik pomiaru analitycznego
- niepewność związana z kalibracją stosowanego przyrządu pomiarowego
- niepewności związane ze stosowanymi wzorcami i/lub materiałami odniesienia
- niepewności parametrów wyznaczonych w osobnych pomiarach, a stosowanych w obliczeniach wyniku końcowego oznaczenia takich jak stałe fizykochemiczne
- przybliżenia i założenia związane ze stosowaniem danego przyrządu pomiarowego, zastosowane w trakcie wykonywania pomiaru

- wahania w trakcie powtórzeń pomiarów w przypadku zdawałoby się identycznych warunków zewnętrznych.

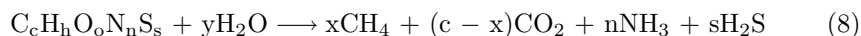
Należy zatem jasno przedstawić różnicę między błędem pomiaru a niepewnością. Błąd to różnica między wartością oznaczaną a oczekiwaną, natomiast określona niepewność to zakres przedziału, w którym wartość oczekiwana może się z danym prawdopodobieństwem znaleźć (Konieczka i Namieśnik, 2007). Przez wyznaczenie niepewności pomiaru zwiększa się jego miarodajność, co pozwala na jego porównywanie między laboratoriami.

Przy szacowaniu niepewności pomiaru w niniejszej pracy zdefiniowano procedury zgodne z normami polskimi i jedną niemiecką. Ponadto opracowano modele służące do obliczenia wyniku analizy na podstawie mierzonych parametrów. Nadano wartości wszystkim parametrom mogącym mieć wpływ na wynik końcowy analizy wraz z określeniem dla każdej z nich wielkości standardowej niepewności.

Do weryfikacji stabilności uzyskanych wyników badania w laboratorium, w którym były wykonywane analizy, korzystano z kart kontrolnych Shewharta.

Metodyka wyznaczania współczynnika korekcji biochemicznego potencjału metanogenego (WKBPM) została opracowana przez autora pracy.

Pierwsza część polegała na wyznaczeniu wydajności biogazowej substratu wyrażona w $\text{m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ ś.m. w warunkach laboratoryjnych. Równoległe prowadzono pomiar składu biogazu, takich związków chemicznych jak CH_4 i CO_2 (stężenia NH_3 i H_2S były pomijalne). W następnym kroku wyliczono objętość metanu na podstawie składu biogazu. W kolejnym etapie wyznaczono masę zawartego metanu w biogazie w warunkach laboratoryjnych (MMB-L) (masa metanu w biogazie w warunkach laboratoryjnych uzyskana ze świeżej masy substratu). Drugi etap to wykonanie analiz pod kątem: suchej pozostałości, strat prażenia i wyznaczenie zawartości węgla, wodoru, tlenu i azotu oraz siarki w badanym substracie. Następnie wyliczono zgodnie z zasadą zachowania masy (równanie stechiometryczne 8), ile teoretycznie można otrzymać metanu, znając wartości C, H, O, N i S – teoretyczna masa metanu (TMM), na podstawie chemicznych wzorów elementarnych:



W czwartym kroku wyliczono konwersję materii organicznej zawartej w biomacie w warunkach laboratoryjnych (KMO-L) (konwersja materii organicznej w warunkach laboratoryjnych (KMO-L) – laboratoryjny stopień konwersji biomasy) ze wzoru 9:

$$\text{KMO-L} = \frac{\text{MMB-L}}{\text{TMM}} \quad (9)$$

Piąty etap polegał na wyliczeniu konwersji materii organicznej zawartej w biomacie w warunkach pracy instalacji (KMO-I) (konwersja materii organicznej w instalacji – techniczny stopień konwersji biomasy) ze wzoru 10:

$$\text{KMO-I} = \frac{\text{MMB-I}}{\text{TMM}} \quad (10)$$

Ostatnim etapem było wyznaczenie współczynnika korekcji biochemicznego potencjału metanogenego (WKBPM) każdego substratu jako stosunek uzyskanej

masy metanu w pracy instalacji do uzyskanej masy metanu w warunkach laboratoryjnych ze wzoru 11:

$$WKBPM = 100 - \frac{KMO-I}{KMO-L} \cdot 100 \quad (11)$$

Właściciele biogazowni wyrażając zgodę na współpracę, życzyli sobie zachować w pełni poufność. Dlatego badane obiekty zostały opisane za pomocą liter A, B i C wraz z opisem wykorzystywanych substratów i ich skrótami zawartymi w pracy, co przedstawia tabela 1. Nie podano rejonu Polski ani nazwy miejscowości, w których są zlokalizowane badane biogazownie.

Tabela 1. Informacje dotyczące oznaczeń instalacji i substratów

Table 1. The information concerning the determination of the installations and substrates

Oznaczenie próbki Sample designation	Numer próbki Sample number	Miesiąc pobrania w roku Month of download in year	Nazwa substratu The name of the substrate	Kod instalacji Installation code	
1.07KKA 2.10KKA 3.01KKA 4.04KKA	1 2 3 4	7 10 1 4	kiszonka z kukurydzy (KK) maize silage (KK)	A	
1.07RA 2.10RA 3.01RA 4.04RA	1 2 3 4	7 10 1 4	recyrkulat (R) recirculated (R)		
1.10KBA	1	10	korzonki buraczane (KB) beet roots (KB)		
1.01WBA	1	1	wysłodki buraczane (KW) beet pulp (KW)		
1.07KKB 2.10KKB 3.01KKB 4.04KKB	1 2 3 4	7 10 1 4	kiszonka z kukurydzy (KK) maize silage (KK)		B
1.07GB 2.10GB 3.01GB 4.04GB	1 2 3 4	7 10 1 4	gnojowica (G) liquid manure (G)		
1.10KBB	1	10	korzonki buraczane (KB) beet roots (KB)		
1.01WBB	1	1	wysłodki buraczane (KW) beet pulp (KW)		
1.04PKB	1	4	pomiot kurzy (PK) chicken manure (PK)		
1.07KKC 2.10KKC 3.01KKC 4.04KKC	1 2 3 4	7 10 1 4	kiszonka z kukurydzy (KK) maize silage (KK)	C	
1.07GC 2.10GC 3.01GC 4.04GC	1 2 3 4	07 10 1 4	gnojowica (G) liquid manure (G)		

5. WYNIKI BADAŃ

5.1. BADANIA LABORATORYJNE

Substraty poddane badaniom pozyskane zostały z trzech polskich biogazowni. Były to: kiszonka z kukurydzy, gnojowica świńska, recyrkulat, korzonki i wysłodki buraczane oraz pomiot kurzy.

Badania prowadzono przez rok w każdej instalacji. Pobieranie substratów odbywało się co trzy miesiące. Kiszonkę z kukurydzy, recyrkulat (biogazownia A) i gnojowicę świńską (zakład B i C) pobrano czterokrotnie, ze względu na możliwość zajścia zmian fizykochemicznych w okresie magazynowania. W obiektach A i B sezonowo (przez trzy miesiące) podawane były korzonki oraz wysłodki buraczane, które do badań pobrano raz, na początku sezonu wprowadzania ich do instalacji. Podobnie było z pomiotem kurzym z zakładu B.

Wartości pH oraz przewodności elektrycznej właściwej

Kiszonki z kukurydzy użyte do badań, pozyskane z instalacji A, B i C, charakteryzowały się kolejno wartością pH w zakresie od 3,9 (4_04KKA) do 4,1 (2_10KKA), od 3,9 (3_01KKB) do 4,2 (1_07KKB), 3,9 (3_01KKC) do 4,2 (1_07KKC). Były to wartości zgodne z wytycznymi odnośnie do jakości kiszzonek z kukurydzy (Kukier i in. 2014; Gołębiowski 2016). W instalacji A do upłynniania substratów stałych był wykorzystywany recyrkulat. Wartość pH wynosiła od 6,9 (4_04RA) do 7,2 (1_07RA). Był to zakres odpowiadający optymalnym warunkom prowadzenia procesu fermentacji metanowej, który znajduje się w przedziale pH od 6,8 do 7,5 (Kasprzycka, 2011; Frąc i Ziemiński, 2012). Gnojowica świńska była podawana w instalacji B i C. Wartości pH tego substratu w obu instalacjach były zbliżone i wahały się odpowiednio dla instalacji B od 7,1 (2_10GB) do 7,3 (3_01GB) i C 7,1 (3_01GC) do 7,3 (1_07GC). Były to wartości odpowiadające danym literaturowym (Kwiecińska 2013; Marszałek i in. 2014). Korzonki z buraków miały odpowiednio dla instalacji A i B stężenie jonów wodorowych na poziomie 7,0 (1_10KBA) i 7,1 (1_10KBB). Brak danych literaturowych odnoszących się do wartości pH korzonków z buraków cukrowych. Natomiast pH wysłodków buraczanych wynosiło dla obiektu A 4,1 (1_01WBA), a dla B 5,1 (1_01WBB), zgodnie z danymi, które przedstawili Pfeifer & Langen Polska S.A. (2010) oraz Grabarczyk i Urbaniec (2015). Pomiot kurzy był wykorzystywany tylko w instalacji B, wartość pH wynosiła tu 7,3 (1_04PKB); podobną wartość uzyskał Wieremiej (2016).

Akwizycja danych dotycząca poziomu stężenia jonów wodorowych substratów stosowanych w biogazowniach była wykonywana każdorazowo, gdy wprowadzano nowy substrat lub cyklicznie dla substratu wykorzystywanego w sposób ciągły. Pozyskane dane stanowiły ważną informację dotyczącą jakości substratów.

Kolejnymi analizami, które zostały wykonane, były pomiary przewodności elektrycznej właściwej. Badanie to pozwoliło na określenie ogólnej zawartości rozpusz-

czonych jonów w wodzie badanej próbki. Im więcej rozpuszczonych jonów w analizowanym roztworze, tym przewodnictwo elektrolityczne jest większe. Głównie są to jony soli, kwasów i zasad (Moroń, 2003; Kasza, 2015). Najniższą wartość miała kiszonka z kukurydzy z obiektu B $1,34 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (1_07KKB), a korzonki z buraków z instalacji A charakteryzowały się najwyższą przewodnością elektryczną właściwą – $15,32 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (1_10KBA), co wynikało z dużego zanieczyszczenia ziemią. Gradient przewodności elektrycznej δ właściwej dla kiszonek z kukurydzy z początku i końca prowadzenia badań wyniósł odpowiednio z biogazowni A $0,35 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, B $0,67 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ i C $1,74 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dla wszystkich kiszonek z kukurydzy stwierdzono wzrost przewodności elektrycznej właściwej wraz z czasem przechowywania. Wartości przewodności elektrycznej właściwej gnojowicy świńskiej były zbliżone i wynosiły odpowiednio z obiektów B i C od $8,56 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (2_10GB) do $11,12 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (4_04GB) i od $8,32 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (1_07GC) do $11,28 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (3_01GC), a wartości recyrkulatu z instalacji C były od $9,85 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (3_01RA) do $12,56 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (2_10RA). Różnice te zostały spowodowane głównie zawartością jonów amonowych (Moral i Perez-Murcia, 2004). Natomiast wartości przewodności elektrycznej właściwej dla korzonków z buraków przedstawiały się następująco: instalacja A $15,32 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (1_10KBA) i B $14,28 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (1_10KBB). Tak wysokie wartości konduktywności korzonków z buraków należy wiązać z zanieczyszczeniem glebą. Przewodność wysłodków buraczanych wynosiła odpowiednio dla biogazowni A $2,12 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (1_01WBA) i B $2,83 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (1_01WBB). Pomiot kurzy stosowany w obiekcie B cechował się konduktywnością $8,08 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (1_04PKB). W tabeli 2 przedstawiono wyniki zawartości jonów wodorowych (pH) i wartości przewodności elektrycznej właściwej wszystkich substratów analizowanych w pracy.

Wartości suchej pozostałości (suchej masy) i strat prażenia (sucha masa organiczna)

Sucha pozostałość kiszonek z kukurydzy wykorzystywanych na instalacjach A, B i C wahała się w kolejności: od $31,22\%$ (1_07KKA) do $32,12\%$ (2_10KKA), od $32,33\%$ (1_07KKB) do $34,75\%$ (3_01KKB) i od $30,76\%$ (4_04KKB) do $31,52\%$ (2_10KKB). Wartości te były zgodne z zaleceniami Linkego i in. (2006) i Króla (2011). Sucha pozostałość recyrkulatu mieściła się w przedziale od $2,49\%$ (1_07RA) do $3,11\%$ (3_01RA). Gnojowica świńska z obiektu B zawierała suchą pozostałość w przedziale od $3,11\%$ (4_04GB) do $3,88\%$ (1_07GB), a z C od $2,81\%$ (1_07GC) do $3,45\%$ (3_01GC). Wartości suchej pozostałości badanej gnojowicy świńskiej mieściły się w opisach przedstawianych w literaturze (Bednarek i in., 2010; Sadecka i Suchowska-Kisielewicz, 2016a). Gnojowica świńska zawierająca mniej niż 8% suchej pozostałości klasyfikowana jest jako rozcieńczona (Kwaśny i in., 2011). Suche pozostałości korzonków z buraków w instalacji A i B wynosiły $24,10\%$ (1_10KBA) oraz $23,10\%$ (1_10KBB). Były to wartości odpowiadające korzeniom z buraków (Kurus, 2006). Wartości suchej pozostałości dla wysłodków z instalacji A wynosiły $19,41\%$ (1_01WBA) i B $17,58\%$ (1_01WBB). Uzyskane wyniki są niższe od danych literaturowych (Ziemiński i in., 2014), gdzie wartości te były na poziomie 23% . Niższe wartości suchej pozostałości badanych substratów wyniknęły z warunków ich prze-

Tabela 2. Wartości pH i przewodności elektrycznej właściwej
Table 2. pH and electrical conductivity values

Oznaczenie próbki Sample designation	pH [-]	Niepewność wyniku Uncertainty of the result [±]	Przewodność elektryczna Conductivity electrical [mS·cm ⁻¹]	Niepewność wyniku Uncertainty of the result [±]
1_07KKA	4,1	0,1	1,66	0,37
2_10KKA	4,1	0,1	1,86	0,42
3_01KKA	4,0	0,1	1,78	0,40
4_04KKA	3,9	0,1	2,01	0,45
1_07RA	7,2	0,2	11,33	2,53
2_10RA	7,0	0,2	12,56	2,81
3_01RA	6,9	0,2	9,85	2,20
4_04RA	6,8	0,2	10,12	2,26
1_10KBA	7,0	0,2	15,32	3,43
1_01WBA	4,1	0,1	2,12	0,47
1_07KKB	4,2	0,1	1,34	0,30
2_10KKB	4,0	0,1	1,59	0,36
3_01KKB	3,9	0,1	1,69	0,38
4_04KKB	4,1	0,1	2,01	0,45
1_07GB	7,1	0,2	9,21	2,06
2_10GB	7,1	0,2	8,56	1,91
3_01GB	7,3	0,2	10,68	2,39
4_04GB	7,1	0,2	11,12	2,49
1_10KBB	7,1	0,2	14,28	3,19
1_01WBB	5,1	0,2	2,83	0,63
1_04PKB	7,3	0,2	8,08	1,81
1_07KKC	4,2	0,1	1,39	0,31
2_10KKC	4,1	0,1	2,16	0,48
3_01KKC	3,9	0,1	2,36	0,53
4_04KKC	3,9	0,1	3,13	0,70
1_07GC	7,3	0,2	8,32	1,86
2_10GC	7,1	0,2	10,23	2,29
3_01GC	7,1	0,2	11,28	2,52
4_04GC	7,2	0,2	10,36	2,32

chowywania i opadów atmosferycznych w okresie akwizycji materiałów do analiz laboratoryjnych. W pomiole kurzym wartość pozostałości suchej wynosiła 33,03% (1_04PKB). Wartość materii suchej w pomiole kurzym w danych literaturowych jest zróżnicowana (Bednarek i in., 2010).

Kolejnym analizowanym parametrem były straty prażenia (sucha masa organiczna). Substraty bogate w materię organiczną są cennym surowcem dla instalacji biogazowych. Zawartą w nich materię organiczną dzieli się na trzy podstawowe grupy: węglowodany, białko i tłuszcze. Materiały, które były wykorzystane w badaniach, zawierały głównie cukry i białko. Kiszonka z kukurydzy bogata jest w węglowodany i białko oraz niewielkie ilości tłuszczów. Materiał ten jest przydatny do produkcji biogazu ze względu na dużą zawartość materii organicznej w postaci celulozy i lignocelulozy (Sawatdeenarunat i in., 2015). Straty prażenia (zawartość materii organicznej) dla tego materiału wykorzystywanego w badaniach z instalacji A, B i C były zbliżone w całym okresie analiz i wynosiły od 94,01% (4_04KKA) do 96,61% (3_01KKB). Wartości odpowiadały danym literaturowym (Szwarc i in., 2015; Herrmann i in., 2015). W instalacji A do uwadniania

biomasy stałej wykorzystywano recyrkulat. Jego zadaniem było również dostarczanie mikroorganizmom niezbędnych związków biogenych (Benson i in., 2007). Badania innych autorów wskazują, że recyrkulacja jest efektywną metodą zwiększenia wydajności produkcji biogazu, ponieważ do bioreaktora dopływa materiał z zaadaptowaną do lokalnych warunków beztlenowych florę bakteryjną (O'Keefe i Chynoweth, 2000). Materiałem upłynniającym substraty stałe w biogazowni B i C była gnojowica świńska, w której zawartość materii organicznej zawierała się w przedziale od 74,13% (4_04GB) do 78,66% (3_01GB). Wartości te były zbliżone do danych przedstawianych w literaturze przedmiotu (Banaszkiewicz i Wysmyk, 2015). Jakość gnojowicy wynika z rodzaju zwierząt, od których pochodzi, sposobu żywienia i stopnia rozcieńczenia wodą (Kamiński i Markiewicz, 2014; Kowalski i in., 2013). Korzonki z buraków cukrowych są materiałem korzystnie wpływającym na wydajność fermentacji metanowej z jednostki objętości fermentora ze względu na łatwo rozkładalny węglowodan (sacharozę). W analizowanym materiale zawartość materii organicznej z instalacji A wyniosła 94,78% (1_10KBA), a z B 97,4% (1_10KBB). Są to wartości wyższe niż dane literaturowe (Gołaszewski, 2011). Pomiót kurzy natomiast zawierał 74,53% (1_04PKB) materii organicznej. Jest to wartość przedstawiana przez autorów w badaniach (Matusiak i in., 2013; Sadecka i Suchowska-Kisielewicz, 2016b). W tabeli 3 zestawiono uzyskane wyniki dotyczące suchej pozostałości i materii organicznej.

Objętość biogazu uzyskana z substratów w przeliczeniu na świeżą masę i suchą pozostałość (sucha masa)

Wydajność biogazowa świeżej masy kiszzonek z kukurydzy stosowanych w biogazowniach A i C, w całym okresie prowadzonych badań, była zbliżona i wyniosła $165 \pm 3 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1} \text{ ś.m.}$ Otrzymane objętości biogazu, w porównaniu z danymi literaturowymi, znajdują się w dolnej granicy uzyskiwanych wydajności wskazywanych przez badaczy (Schattauer i in., 2006; Fugol i Szlachta, 2010). Niskie wyniki uzyskania biogazu ze świeżej masy kiszzonek z kukurydzy z instalacji A i B były spowodowane niedostatecznym rozdrobieniem materiału poddanego procesowi zakiszania. W takim przypadku flora bakteryjna biorąca udział w procesie fermentacji miała ograniczony dostęp do substancji odżywczych, które są niezbędne w procesie produkcji biogazu (Amon i in., 2007; Sałagan, 2012). Natomiast objętość uzyskanego biogazu z kiszzonek z kukurydzy z obiektu B wynosiła $185 \pm 4 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1} \text{ ś.m.}$ i była wyższa o około 10% niż z obiektów A i C. Wynika stąd, że dla procesu fermentacji istotne jest przygotowanie substratów. Uzyski biogazu dla substratów płynnych (gnojowicy) poszczególnych lokalizacji wynosiły: z instalacji B $16,5 \pm 2 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1} \text{ ś.m.}$, z instalacji C $12 \pm 1 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1} \text{ ś.m.}$ Otrzymane objętości okazały się mniejsze niż przedstawiane w literaturze (Schattauer i in., 2006; Jędrejek i Jarosz, 2016). Mała objętość biogazu w przeliczeniu na tonę świeżej masy wynikała z niskiej zawartości suchej pozostałości w badanych gnojowicach. Uzysk biogazu recyrkulatu z biogazowni A plasował się na poziomie $5,5 \pm 1 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1} \text{ ś.m.}$ W tym przypadku przyczyną małej objętości otrzymanego biogazu był prawidłowy proces fermentacji metanowej. Materiał ten służył jako czynnik upłynniający sub-

Tabela 3. Wyniki dotyczące suchej masy i materii organicznej
Table 3. Results of dry mass and organic matter

Oznaczenie próbki Sample designation	Sucha pozostałość Dry residue [%]	Niepewność wyniku Uncertainty of the result [±]	Materia organiczna Organic matter [%]	Niepewność wyniku Uncertainty of the result [±]
1_07KKA	31,22	0,66	95,50	2,06
2_10KKA	32,12	0,68	95,12	2,05
3_01KKA	31,56	0,67	94,44	2,04
4_04KKA	31,44	0,67	64,01	2,03
1_07RA	2,49	0,05	75,16	1,62
2_10RA	2,81	0,06	68,59	1,48
3_01RA	3,11	0,07	71,60	1,54
4_04RA	2,96	0,06	73,50	1,58
1_10KBA	24,10	0,51	94,78	2,04
1_01WBA	19,41	0,41	94,65	2,04
1_07KKB	32,33	0,68	95,75	2,06
2_10KKB	32,45	0,69	95,66	2,06
3_01KKB	34,75	0,74	96,61	2,08
4_04KKB	32,85	0,70	95,45	2,06
1_07GB	3,88	0,08	77,56	1,67
2_10GB	3,65	0,08	77,89	1,68
3_01GB	3,44	0,07	78,66	1,70
4_04GB	3,11	0,07	74,13	1,60
1_10KBB	23,10	0,49	97,40	2,10
1_01WBB	17,58	0,37	97,41	2,10
1_04PKB	33,03	0,70	74,53	1,61
1_07KKC	30,92	0,65	95,07	2,05
2_10KKC	31,52	0,67	95,14	2,05
3_01KKC	30,88	0,65	94,86	2,04
4_04KKC	30,76	0,65	94,75	2,04
1_07GC	2,80	0,06	78,67	1,70
2_10GC	2,86	0,06	77,51	1,67
3_01GC	3,45	0,07	76,95	1,66
4_04GC	3,24	0,07	78,62	1,69

straty stałe. Uzyskane objętości biogazu z korzonków buraków były następujące: z instalacji B $101,1 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ ś.m., natomiast z A $88,4 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ ś.m. Różnica w uzyskanej objętości wynikała z jakości analizowanego materiału. W biogazowni A korzonki zostały pokryte pleśnią i były drobniejsze w porównaniu z materiałem z instalacją B. Natomiast objętość ze świeżej masy była większa dla wysłodków z buraków z lokalizacji A i wyniosła $93,0 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ ś.m., a z lokalizacji B było to $75,1 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ ś.m. Różnica ta prawdopodobnie miała związek ze sposobem przechowywania badanego materiału. W instalacji A substrat był zmagazynowany w belach do zakiszania, natomiast w instalacji B wysłodki zostały zmagazynowane luźno na placu. W wyniku nieprawidłowego przechowywania doszło do strat składników pokarmowych spowodowanych wtórną fermentacją (Dulcet i in., 2008). Wydajność biogazowa dla pomiotu kurzego z instalacji B wyniosła $49,4 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ ś.m. i była niższa od danych literaturowych (Carmona i in., 2014).

W literaturze przedmiotu badacze podają objętość uzyskanego biogazu w ilości przypadającej na suchą pozostałość zawartą w badanych próbkach. Ma to na celu ujednolicenie wyników z pominięciem wody. W niniejszej pracy również zostały

wykonane także przeliczenia. Uzyskane objętości biogazu z kiszonki z kukurydzy z poszczególnych lokalizacji były następujące: A i C $525 \pm 10 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.p. oraz B $560 \pm 15 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.p. przedstawiane w literaturze (Samarappuli i Berti, 2018). Uzyski biogazu dla gnojowicy świńskiej w przeliczeniu na suchą masę dla obiektu B wahały się od $469 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.p. (1_07GB) do $553 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.p. (4_04GB). Dla instalacji C również zaobserwowano różnice, a wolumen uzyskanego biogazu znajdował się w przedziale od $351 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.p. (3_01GC) do $485 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.p. (2_10GC). W literaturze istnieją duże różnice dotyczące biochemicznego potencjału metanogenego gnojowicy świńskiej uzyskiwane w przeliczeniu na suchą pozostałość (MAE, 2009; Kwaśny i in., 2012; Arumuganainar i in., 2016). Uzysk biogazu dla recyrkulatu z instalacji A zawierał się w przedziale od $162 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.p. (4_04RA) do $224 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.p. (2_10RA). Jednak w tym przypadku recyrkulat nie służył jako substrat. Był to materiał upłynniający materiał stały z jednoczesnym dostarczaniem flory bakteryjnej. Według danych literaturowych takie rozwiązanie wpływa na wydajność fermentacji metanowej (Pronobis i in., 2014; Müller i in., 2017). Biochemiczny potencjał metanogeny korzonków z buraka cukrowego był następujący: z instalacji A $367 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.p., a z B $438 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.p., w przeliczeniu na suchą pozostałość, natomiast z wysłodków buraczanych z A otrzymano $479 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.p., a z B otrzymano $427 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.p. Według danych literaturowych uzyskana objętość z korzonków w odniesieniu do buraka cukrowego jest mniejsza (Fugol i Pilarski, 2011). Również mniejszą objętość uzyskano z wysłodków, jak przedstawiają to w swoich badaniach Ziemiński i Kowalska-Wentel (2017). Wydajność biogazowa pomiotu kurzego w przeliczeniu na suchą pozostałość wynosiła $150 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.p. Dane dotyczące potencjału metanogenego odchodów ptasich w literaturze są zróżnicowane (Owczuk i in., 2013; Sadecka i Suchowska-Kisielewicz, 2016b). W tabeli 4 zostały przedstawione wyniki objętości biogazu uzyskane z substratów w odniesieniu do świeżej masy i objętości biogazu otrzymanej z substratów w przeliczeniu na suchą pozostałość.

Objętość biogazu uzyskana z substratów w odniesieniu do suchej masy organicznej i stężenie objętościowe metanu w biogazie

Wydajność biogazowa kiszonki z kukurydzy w przeliczeniu na suchą masę organiczną kształtowała się następująco: z instalacji A $550 \pm 10 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.m.o., B $585 \pm 20 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.m.o. i C $560 \pm 5 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.m.o. Różnice w uzyskanej objętości biogazu z poszczególnych lokalizacji wynoszą około 5%. Otrzymane wyniki były zgodne z danymi przedstawianymi w literaturze (Fugol i Szlachta, 2010; Cieślik i in., 2016). Uzyskana objętość biogazu z recyrkulatu z obiektu A w zależności od próbki wynosiła od $221 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.m.o. (4_04RA) do $327 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.m.o. (2_10RA), natomiast z gnojowicy z biogazowni B biogazu było od $605 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.m.o. (1_07GB) do $746 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.m.o. (4_04GB), a z lokalizacji C $509 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.m.o. (4_04GC) do $625 \text{ m}^3 \cdot \text{Mg}^{-1}$ s.m.o. (2_10GC). Uzyskany wolumen biogazu jest porównywalny z wynikami przedstawianymi przez innych autorów (Podkówa, 2007; Sikora i in., 2018). Biochemiczny potencjał metanogeny korzonków z buraków wyrażony w suchej masie organicznej wynosił: dla bioga-

Tabela 4. Wartość badanych próbek
Table 4. The investigated sample value

Oznaczenie próbki Sample designation	Objętość biogazu świeżej masy substratu [m ³ ·Mg ⁻¹ ś.m.] The volume of biogas of fresh substrate mass [m ³ ·Mg ⁻¹ f.m.]	Niepewność wyniku Uncertainty of the result [±]	Objętość biogazu w przeliczeniu na suchą pozostałość [m ³ ·Mg ⁻¹ s.p.] The volume of biogas calculated as a dry residue [m ³ ·Mg ⁻¹ d.r.]	Niepewność wyniku Uncertainty of the result [±]
1_07KKA	168,1	4,46	538	17,8
2_10KKA	166,5	4,42	518	17,2
3_01KKA	164,5	4,37	521	17,3
4_04KKA	162,4	4,31	516	17,1
1_07RA	5,1	0,14	205	6,8
2_10RA	6,3	0,17	224	7,4
3_01RA	5,4	0,14	174	5,7
4_04RA	4,8	0,13	162	5,4
1_10KBA	88,4	2,35	367	12,1
1_01WBA	93,0	2,47	479	15,9
1_07KKB	186,6	4,96	577	19,1
2_10KKB	182,1	4,84	561	18,6
3_01KKB	189,6	5,03	546	18,1
4_04KKB	188,2	5,00	528	19,0
1_07GB	18,2	0,48	469	15,5
2_10GB	17,5	0,46	479	15,9
3_01GB	16,8	0,45	488	16,2
4_04GB	17,2	0,46	553	18,3
1_10KBB	101,1	2,68	438	14,5
1_01WBB	75,1	1,99	427	14,1
1_04PKB	49,4	1,31	150	4,9
1_07KKC	163,1	4,33	527	17,5
2_10KKC	166,3	4,41	527	17,5
3_01KKC	164,9	4,38	534	17,7
4_04KKC	162,2	4,31	527	17,5
1_07GC	12,9	0,34	459	15,2
2_10GC	13,9	0,37	485	16,1
3_01GC	12,1	0,32	351	11,6
4_04GC	12,9	0,34	400	13,2

zowni A 387 m³·Mg⁻¹ s.m.o. (1_10KBA), a dla biogazowni B 439 m³·Mg⁻¹ s.m.o. (1_10KBB). Otrzymane objętości biogazu były mniejsze o około 30% w odniesieniu do buraka cukrowego (brak danych literaturowych dotyczących potencjału metanogenego korzonków z buraków), które przedstawiają Hartmann i Helmut (2011) za KTBL. Objętość biogazu z wysłoków buraczanych z lokalizacji A miała wartość 506 m³·Mg⁻¹ s.m.o. (1_01WBA), a z B 439 m³·Mg⁻¹ s.m.o. (1_01WBB). Otrzymane wartości przedstawiane w literaturze są niejednoznaczne. Dla substratu z biogazowni A otrzymany wolumen biogazu jest bardzo zbliżony do wyników uzyskanych przez Miroschnichenko i in. (2016), którzy wykazują biochemiczny potencjał metanogeny wysłoków na poziomie 504 m³·Mg⁻¹ s.m.o. Natomiast Ogrodowczyk i in. (2016) przedstawiają go jako 540 m³·Mg⁻¹ s.m.o. W biogazowni B otrzymano mniejszą ilość biogazu w przeliczeniu na suchą masę organiczną niż podają dane literaturowe. Główną przyczyną było złe składowanie materiału.

Tabela 5. Objętość biogazu uzyskana z substratów w przeliczeniu na suchą masę organiczną i stężenie metanu w biogazie

Table 5. Biogas volume gained from the substrates converting into dry organic mass and methane concentration in biogas

Oznaczenie próbki Sample designation	Objętość biogazu w przeliczeniu na suchą masę organiczną [m ³ ·Mg ⁻¹ s.m.o.] The volume of biogas calculated on dry organic matter [m ³ ·Mg ⁻¹ d.o.m.]	Niepewność wyniku Uncertainty of the result [±]	Stężenie objętościowe metanu Volumetric concentration of methane [%]	Niepewność wyniku Uncertainty of the result [±]
1_07KKA	563,8	20,08	51,1	1,10
2_10KKA	544,9	19,41	52,2	1,12
3_01KKA	551,9	19,66	50,9	1,10
4_04KKA	549,5	19,57	51,5	1,11
1_07RA	272,5	9,71	48,6	1,05
2_10RA	326,8	11,64	49,1	1,06
3_01RA	242,5	8,64	48,1	1,04
4_04RA	220,6	7,86	48,9	1,05
1_10KBA	387,1	13,79	52,1	1,12
1_01WBA	506,3	18,03	51,5	1,11
1_07KKB	602,8	21,47	53,3	1,15
2_10KKB	586,6	20,90	53,2	1,15
3_01KKB	564,8	20,12	53,9	1,16
4_04KKB	600,0	21,38	52,1	1,12
1_07GB	604,8	21,54	51,1	1,10
2_10GB	615,6	21,93	52,2	1,12
3_01GB	620,9	22,12	51,9	1,12
4_04GB	746,1	26,58	52,6	1,13
1_10KBB	449,4	16,01	53,1	1,15
1_01WBB	438,6	15,62	50,2	1,08
1_04PKB	200,7	7,15	53,3	1,15
1_07KKC	554,9	19,77	51,9	1,12
2_10KKC	554,4	19,75	52,4	1,13
3_01KKC	563,1	20,06	50,9	1,10
4_04KKC	556,4	19,82	52,5	1,13
1_07GC	583,4	20,78	52,1	1,12
2_10GC	625,2	22,27	51,1	1,10
3_01GC	456,2	16,25	52,9	1,14
4_04GC	508,8	18,12	53,1	1,15

Pomiot kurzy z instalacji C charakteryzował się wydajnością biogazową w ilości 201 m³·Mg⁻¹ s.m.o. (1_04PKB). Wartość ta jest porównywalna z doniesieniami literaturowymi, które prezentują Elasri i ElAmin Afilal (2016) oraz Molaeya i in. (2018).

Kolejną analizą, która została przeprowadzona w celu realizacji pracy, był pomiar zawartości metanu w biogazie. Stężenie objętościowe metanu w biogazie badanych kiszzonek z kukurydzy było następujące: dla biogazowni A najniższe wynosiło 50,9% (3_01KKA), a najwyższe 52,2% (2_10KKA) i analogicznie dla obiektu B było to od 52,1% (4_04KKB) do 53,9% (3_01KKB) oraz dla lokalizacji C wahało się od 50,9% (3_01KKC) do 52,4% (2_10KKC). Uzyskane stężenia są tożsame z danymi literaturowymi (Cieślak i in., 2016; Oleszek i Krzemińska, 2017). Zawartość metanu w biogazie z gnojowicy świńskiej dla substratów z obiektów B i C była podobna

i wynosiła odpowiednio, uśredniając wynik, 52,1% (B) i 52,3% (C). Mniejsze stężenie metanu w biogazie uzyskano, badając biochemiczny potencjał metanogeny recyrkulatu (instalacja A); wynosiło ono po uśrednieniu 48,7%. W pracach naukowych badacze wskazują, że frakcja metanu w biogazie uzyskana podczas fermentacji metanowej gnojowicy świńskiej była powyżej 53% (Owczuk i in., 2014; Matulaitis i in., 2015; Pessuto i in., 2016). Zawartość metanu w biogazie z korzonków buraka cukrowego wyniosła dla poszczególnych lokalizacji odpowiednio: dla A – 52,1% i B – 53,1%. Otrzymane stężenia objętościowe były porównywalne z wynikami otrzymywanymi podczas analiz wydajności biogazowej przeprowadzonymi dla korzeni buraka cukrowego, co zostało przedstawione w pracy Kowalskiej (2017). Natomiast uzyskane stężenia objętościowe metanu w biogazie pochodzące z wysłodków buraczanych wynosiły dla biogazowni A 51,5% i B 50,2%. Hartmann i Helmut (2011) wskazują na stężenie wynoszące 52%. Otrzymany biogaz z próbki pomiotu kurzego analizowanej pod kątem biochemicznego potencjału metanogenego zawierał 53,3% metanu (stężenie objętościowe), podobnie jak w pracy Niu i in. (2013). Wskazuje on, że zawartość metanu zależy od zawartości azotu i może wahać się od 45% do 60%. W tabeli 5 zebrano dane dotyczące objętości biogazu uzyskanej z substratów w przeliczeniu na suchą masę organiczną i stężenie metanu w biogazie.

5.2. BADANIA W SKALI TECHNICZNEJ

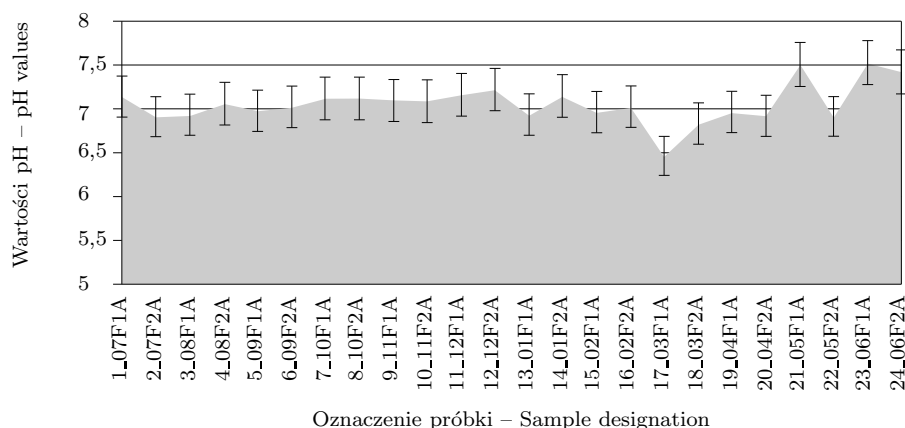
Instalacje, w których prowadzono badania, zostały wyposażone w fermentory, które oznaczono jako F1, F2 lub W. W biogazowniach A i C były to F1 i F2, gdzie zachodziła fermentacja pierwotna (F1) i wtórna (F2). Zakład C był wyposażony dodatkowo z zbiornik wstępny (W). W tabeli 6 przedstawiono oznaczenia próbek omawianych w dalszej części pracy.

Tabela 6. Oznaczenie próbek
Table 6. Labelling the samples

Oznaczenie próbki Sample designation	Miesiąc pobrania w roku Month of download in year	Oznaczenie fermentora Determination of the fermenter	Kod instalacji Installation code
1	7	F lub/or W	A

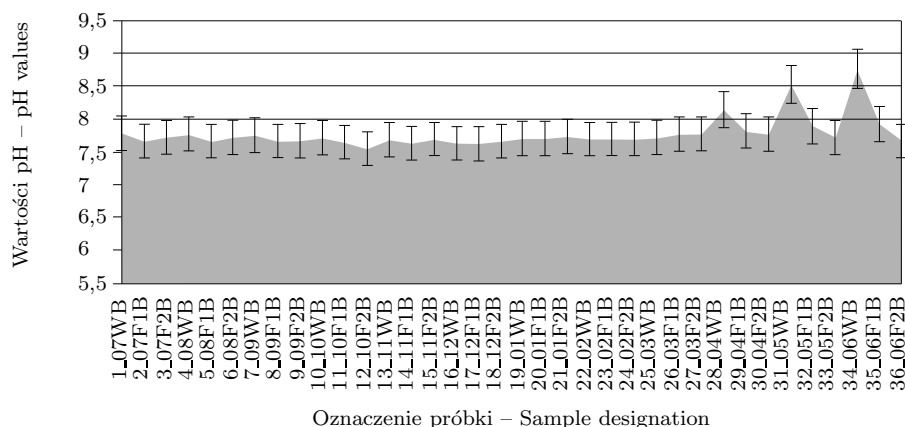
Pomiary pH

W instalacji A wahania odczynu pH dla fermentora pierwszego w całym okresie badań były w zakresie od 6,5 (17_03F1A) do 7,5 (23_06F1A), a dla drugiego od 6,8 (18_03F2A) do 7,4 (24_06F2A), co przedstawia rysunek 2.



Rys. 2. Wartości pH badanych próbek dla obiektu A
Fig. 2. pH values of the investigated samples for the facility A

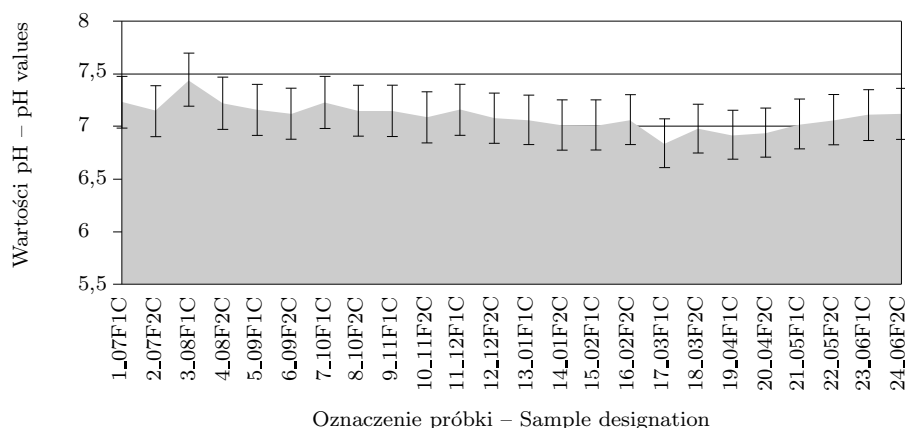
W biogazowni B wartości pH dla zbiornika wstępnego wahały się od 7,6 (16_12WB) do 8,8 (34_06WB), dla fermentora pierwszego od 7,6 (17_12F1B) do 7,9 (35_06F1B), dla fermentora drugiego od 7,5 (12_10F2B) do 7,8 (27_03F2B). Wartości pH dla obiektu B ilustruje rysunek 3.



Rys. 3. Wartości pH badanych próbek dla obiektu B
Fig. 3. pH values of the investigated samples for the facility B

Dla instalacji C zmiany wartości odczynu dla fermentacji pierwotnej wahały się od 6,8 (17_03F1C) do 7,4 (3_08F1C), a dla fermentacji wtórnej zakres zmian wyniósł od 6,9 (20_04F2C) do 7,2 (4_08F2C) (rys. 4).

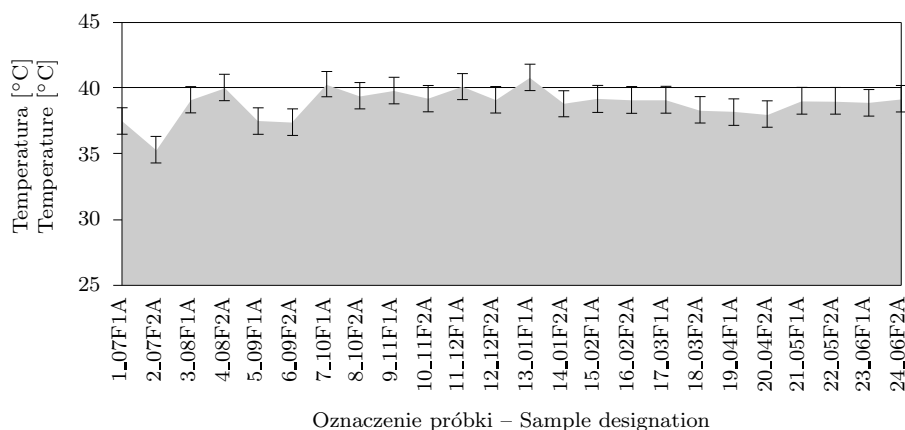
Uzyskane wartości pH w całym okresie badań są zgodne z danymi przedstawianymi przez badaczy zajmujących się fermentacją metanową (Mao i in., 2015; Kozłowski i in., 2016; Sadecka i Suchowska-Kisielewicz, 2016a).



Rys. 4. Wartości pH badanych próbek dla obiektu C
Fig. 4. pH values of the investigated samples for the facility C

Pomiary temperatury

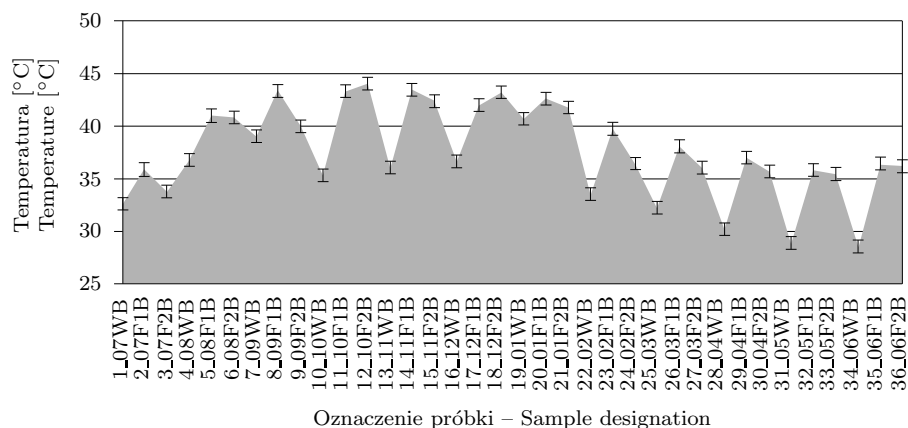
Dla obiektu A i fermentora F1 zmiany wahały się od 37,5°C (1_07F1A) do 40,8°C (13_01F1A), a dla F2 od 35,3°C (2_07F2A) do 40,0°C (4_08F2A). Wartości temperatury fermentorów dla obiektu A zostały przedstawione na rysunku 5.



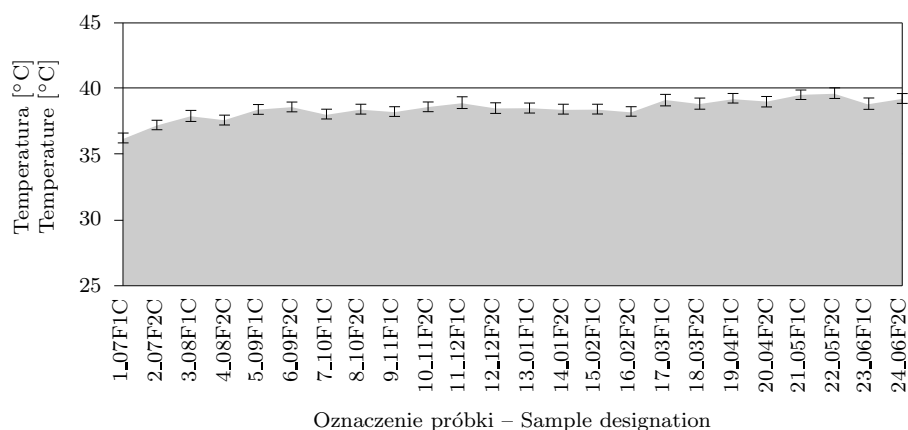
Rys. 5. Wartości temperatury badanych fermentorów dla obiektu A
Fig. 5. Temperature values of the investigated fermenters for the facility A

Zakres temperatur w fermentorach obiektu B był następujący: w zbiorniku wstępnym od 28,6°C (34_06WB) do 39,0°C (7_09WB), F1 – od 35,8°C (32_05F1B) do 41,0°C (5_08F1B) i F2 od 35,5°C (33_05F2B) do 44,0°C (12_10F2B), co ilustruje rysunek 6.

W instalacji C wahania temperatury w poszczególnych fermentorach były dla F1 od 36,2°C (1_07F1C) do 39,5°C (21_05F1C), a dla F2 od 37,2°C (2_07F2C) do 39,6°C (22_05F2C) (rys. 7).



Rys. 6. Wartości temperatury badanych fermentorów dla obiektu B
Fig. 6. Temperature values of the investigated fermenters for the facility B



Rys. 7. Wartości temperatury badanych fermentorów dla obiektu C
Fig. 7. Temperature values of the investigated fermenters for the facility C

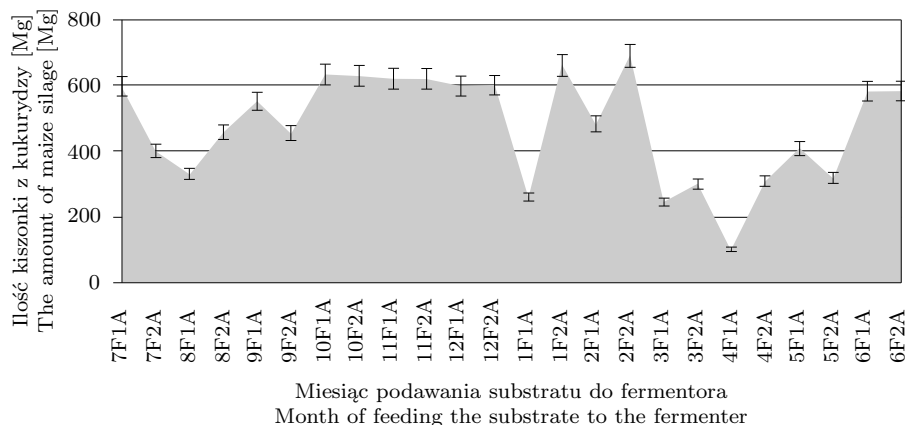
Temperatura procesu jest jednym z czynników fizycznych, które należy kontrolować i monitorować, ponieważ decyduje o stabilności pracy flory bakteryjnej w instalacjach fermentacji metanowej. Natomiast bakterie przyczyniają się do jakości rozkładu materii organicznej. Zakres temperatur, który uzyskano w badaniach, był zgodny z warunkami mezofilnymi w każdej lokalizacji. Otrzymane wyniki temperatur są zgodne z danymi literaturowymi przedstawianymi przez Czerwińską i Kalinowską (2014).

5.3. MASA SUBSTRATÓW

Na każdej instalacji ważono masę podawanych substratów. Miało to na celu określenie dobowej dawki poszczególnych substratów.

Kiszonka z kukurydzy

Masa podawanej kiszonki z kukurydzy dla obiektu A do poszczególnych zbiorników różniła się w poszczególnych miesiącach. Ilość zadawanego substratu zależała od jakości pracy systemu dawkującego materiał. W kwietniu do zbiornika F1 podano 102 Mg (4F1A). Była to najmniejsza ilość. Natomiast najwięcej substratu do zbiornika F2 trafiło w październiku – 633 Mg (10F1A). Wahania w aplikowanej masie dotyczyły również zbiornika F2. Najmniej podano w marcu – 301 Mg (3F2A), a najwięcej w lutym – 691 Mg (2F2A). Szczegółowe masy zadanej kiszonki z kukurydzy dotyczące instalacji A zostały przedstawione na rysunku 8.

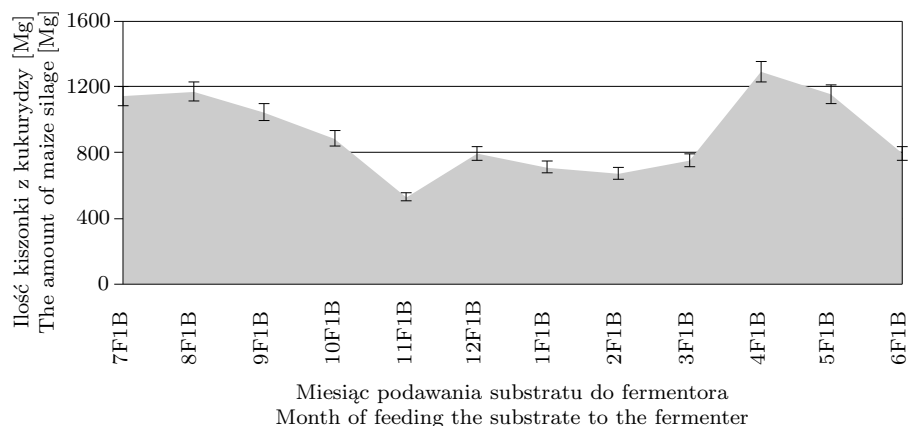


Rys. 8. Ilości podawanej kiszonki z kukurydzy w obiekcie A

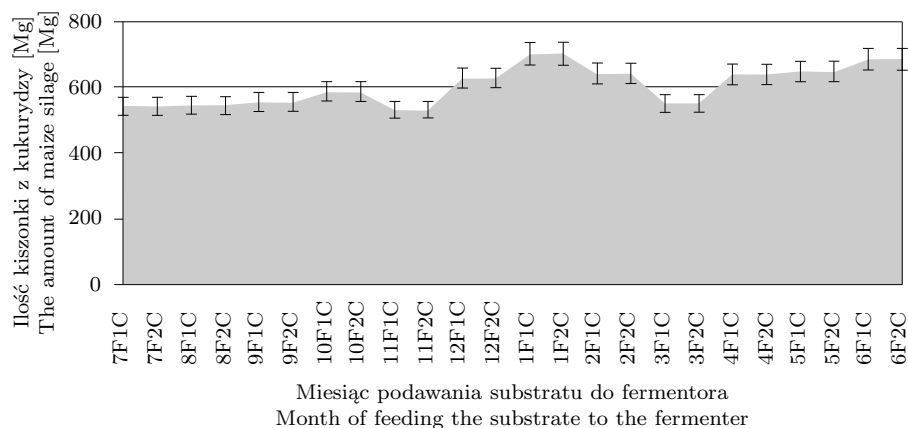
Fig. 8. The amount of the fed maize silage for the facility A

Dawkowanie kiszonki z kukurydzy dla instalacji B było niejednorodne w poszczególnych miesiącach. Najmniej kiszonki z kukurydzy zaaplikowano w listopadzie i było to 531 Mg (11F1B), a najwięcej w kwietniu, gdzie podano 1290 Mg (4F1B). Całoroczny raport aplikacji substratów ilustruje rysunek 9.

Instalacja C charakteryzowała się najstabilniejszym dawkowaniem kiszonki z kukurydzy i ilościowy zakres zmian był najmniejszy. Wahał się od 531 Mg (10F1C) i (11F2C) dla obu fermentorów do 701 Mg (1F1C) i (1F2C). Identyczne wartości podawanych substratów dla obu fermentorów wynikają z systemu podawania substratów, które były przygotowywane wraz z gnojowicą w zbiorniku buforowym. Masy podawanej kiszonki z kukurydzy dla lokalizacji C przedstawiono na rysunku 10.



Rys. 9. Ilości podawanej kiszonki z kukurydzy w obiekcie B
Fig. 9. The amount of the fed maize silage for the facility B

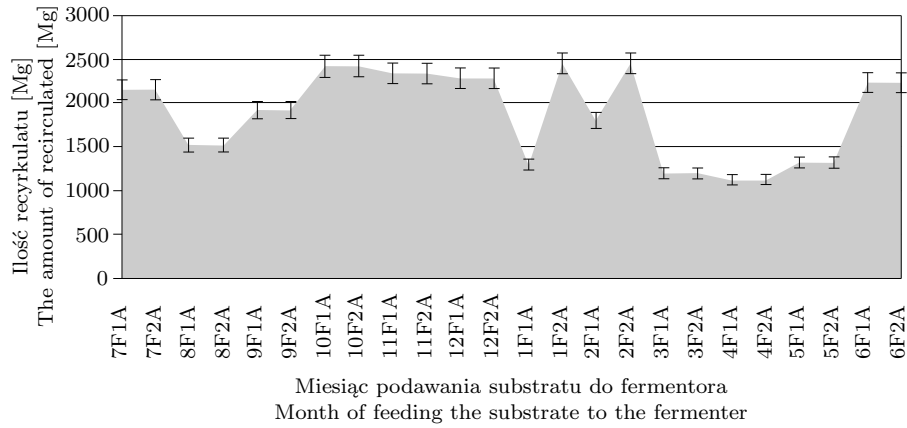


Rys. 10. Ilości podawanej kiszonki z kukurydzy w obiekcie C
Fig. 10. The amount of the fed maize silage for the facility C

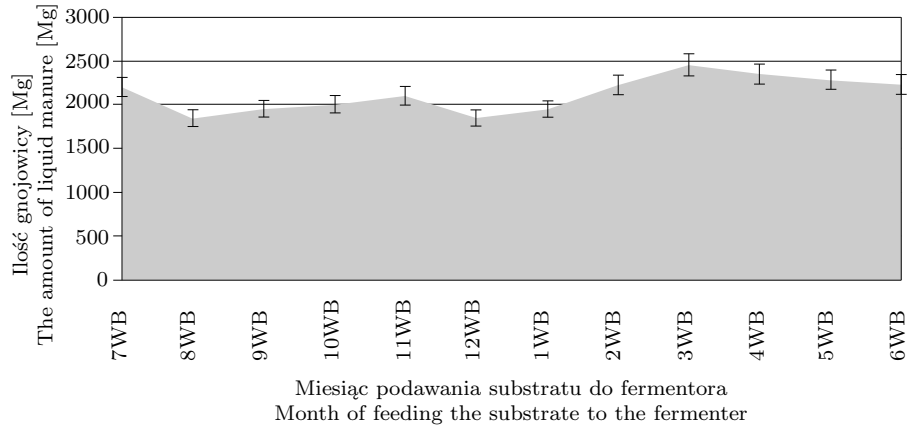
Gnojowica i recyrkulat

Recyrkulat służył jako materiał upłynniający substraty stałe. Jego zadaniem było również dostarczenie flory bakteryjnej bogatej w metanogeny. Najmniej podano go do fermentorów F1 i F2 w marcu – po 1200 Mg (3F1A, 3F2A), a najwięcej w październiku do F1 w ilości 2420 Mg (10F1A) i do F2 w styczniu oraz lutym po 2450 Mg (1F2A, 2F2A). Na rysunku 11 zamieszczono szczegółowy zakres dozowania recyrkulatu.

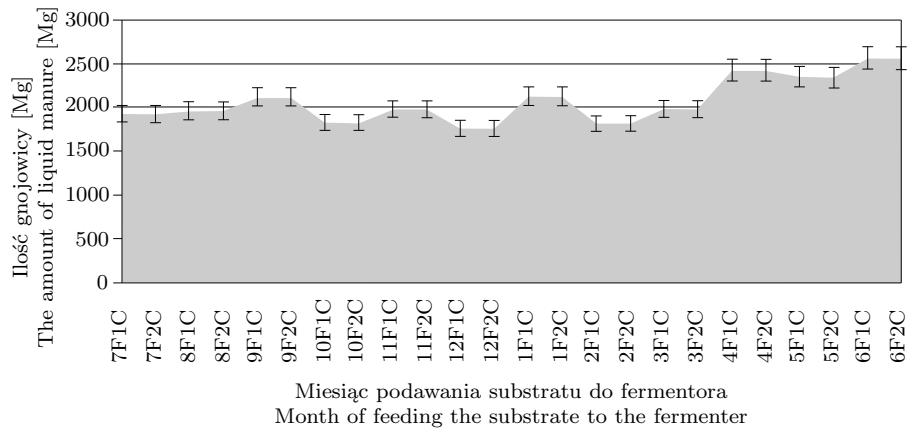
Ilość podawanej gnojowicy dla instalacji B wynikała z obsady trzody chlewnej w gospodarstwie rolnym. Najmniej gnojowicy podano w sierpniu i grudniu, było to 1850 Mg (8WB) i (12WB), a najwięcej marcu – 2450 Mg (3WB). Pełen zakres podawanej ilości gnojowicy został zilustrowany na rysunku 12.



Rys. 11. Ilości podawanego recyrkulatu w obiekcie A
Fig. 11. The amount of the fed recirculated material for the facility A



Rys. 12. Ilości podawanej gnojowicy w obiekcie B
Fig. 12. The amount of fed liquid manure in the facility B

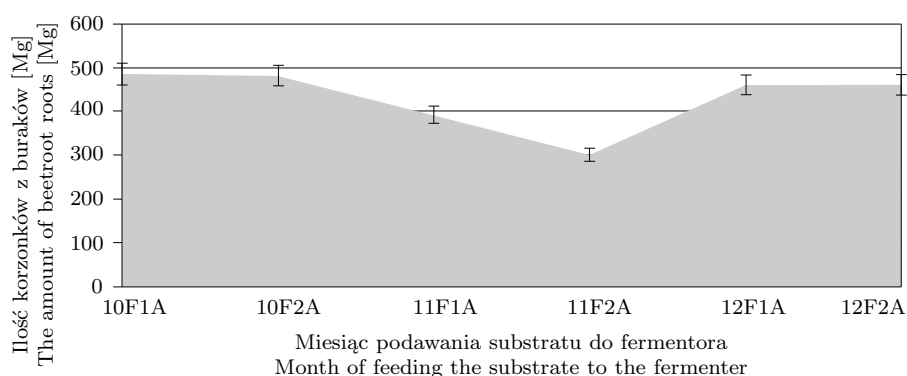


Rys. 13. Ilości podawanej gnojowicy w obiekcie C
Fig. 13. The amount of fed liquid manure in the facility C

Instalacja C charakteryzowała się podobną ilością aplikowanej gnojowicy jak na obiekcie B. Najmniej gnojowicy 1760 Mg (2F1C) i (2F2C) podano w grudniu. Największa ilość gnojowicy została wykorzystana w czerwcu i było to 2560 Mg (6F2C). Rysunek 13 przedstawia miesięczny rozkład podawania gnojowicy.

Korzonki z buraków

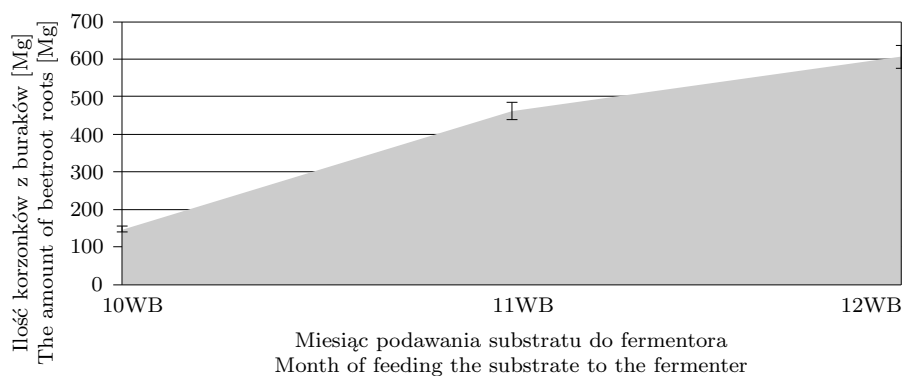
Korzonki z buraków były wykorzystywane w dwóch lokalizacjach A i B. W zakładzie A najmniej podano ich w listopadzie zarówno do fermentora F1, jak i F2 – odpowiednio 391 Mg (11F1A) i 301 Mg (11F2A). W kolejnych miesiącach masa dozowanych korzonków była zbliżona i wynosiła od 461 Mg (12F1A i 12F2A) do 481 Mg (10F2) i 485 Mg (10F1A), co przedstawiono na rysunku 14.



Rys. 14. Ilości podawanych korzonków z buraków w obiekcie A

Fig. 14. The amount of fed beetroot roots in the facility A

W obiekcie B korzonki z buraków podawano stopniowo, od 147 Mg (10WB) w październiku do 606 Mg (12WB) w grudniu, co obrazuje rysunek 15.

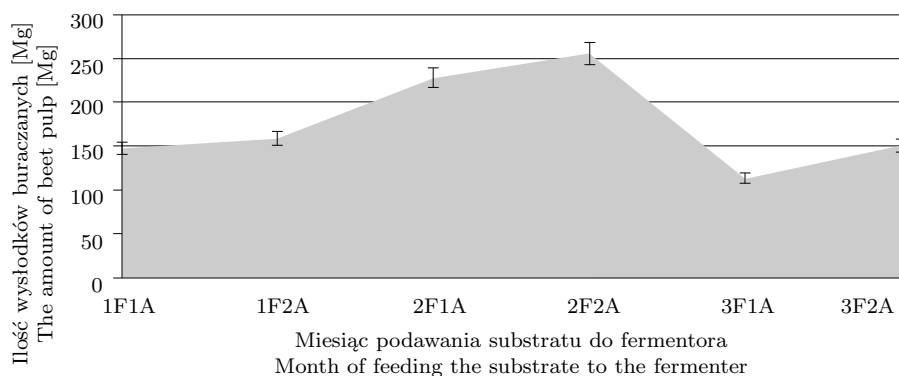


Rys. 15. Ilości podawanych korzonków z buraków w obiekcie B

Fig. 15. The amount of fed beetroot roots in the facility B

Wysłodki buraczane

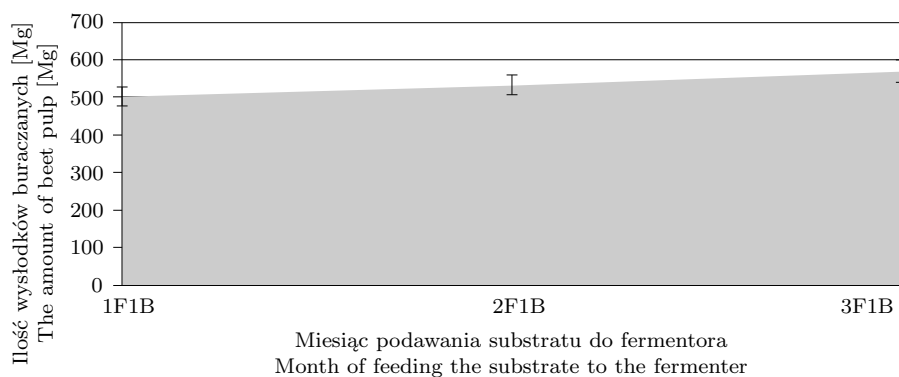
Wysłodki buraczane były podawane w pierwszym kwartale roku. Najmniej zaaplikowano ich w marcu – 114 Mg (3F1A) dla fermentora F1 oraz 152 Mg (3F2A) dla fermentora F2. Na rysunku 16 zaprezentowano ilość dawkowanych wysłodków buraczanych.



Rys. 16. Ilości podawanych wysłodków buraczanych w obiekcie A

Fig. 16. The amount of fed beet pulp in the facility A

W instalacji B wysłodki również aplikowano w pierwszym kwartale roku. Ich ilość przez cały okres aplikacji była zbliżona i wynosiła około 550 Mg w każdym miesiącu, co zostało przedstawione na rysunku 17.

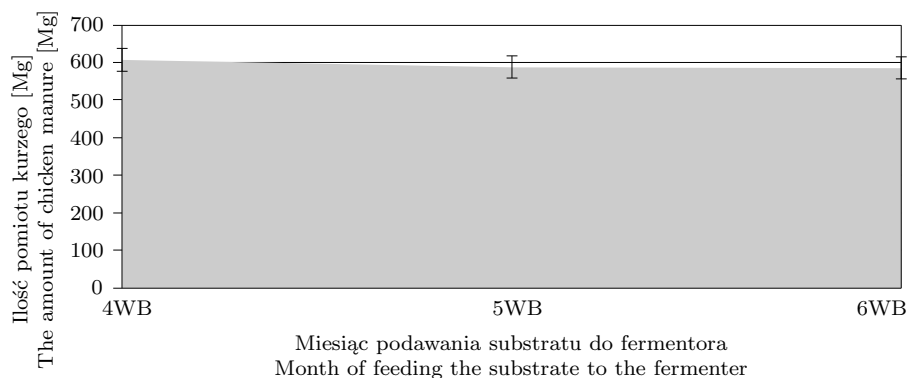


Rys. 17. Ilości podawanych wysłodków buraczanych w obiekcie B

Fig. 17. The amount of fed beet pulp in the facility B

Pomiot kurzy

Pomiot kurzy podawano tylko w obiekcie B, który był wyposażony w zbiornik wstępny przystosowany do tego substratu, gdzie zamontowano zgarniacze do



Rys. 18. Ilości podanego pomiotu kurzego w obiekcie B
Fig. 18. The amount of fed chicken manure in the facility B

sedymentującego piasku znajdującego się w pomociu. Materiał ten aplikowano w drugim kwartale roku w ilościach około 600 Mg na miesiąc (rys. 18).

5.4. PARAMETRY ANALIZOWANE PODCZAS BADAŃ

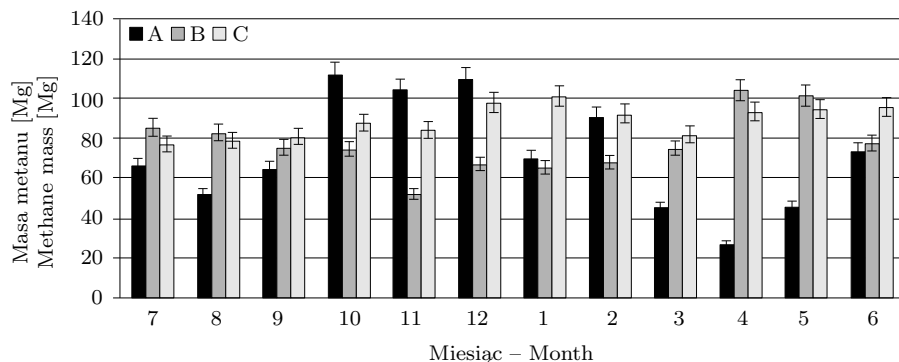
Analiza wybranych czynników technicznych i technologicznych miała dać odpowiedź na pytanie, czy i w jakim stopniu można na ich podstawie stwierdzić, jaka będzie konwersja biomasy w metan (nośnik energii decydujący o sukcesie ekonomicznym przedsięwzięcia).

Masa wyprodukowanego metanu w instalacjach

Wyprodukowany metan jako jeden z najważniejszych składników mieszanki biogazu jest odpowiedzialny za jego kaloryczność. W każdej instalacji były urządzenia, które mierzyły objętość wyprodukowanego biogazu oraz jego skład procentowy (objętościowy). Z pozyskanych danych wynika, że największe miesięczne wahania w masie wyprodukowanego metanu były w kolejności w instalacji A, B i C, co przedstawia rysunek 19.

Częstotliwość mieszania fermentorów

Ważnym czynnikiem pracy instalacji biogazowej jest system mieszania. Wpływa on na równomierne rozłożenie w całej objętości fermentorów wsadu na różnym etapie rozkładu. Prawidłowe rozmieszczenie substratów w zbiorniku determinuje dostarczenie biomasy do aglomeratów fermentującej flory bakteryjnej, które przekształcają materię organiczną w biogaz. Przez równomierne rozprowadzenie ma-

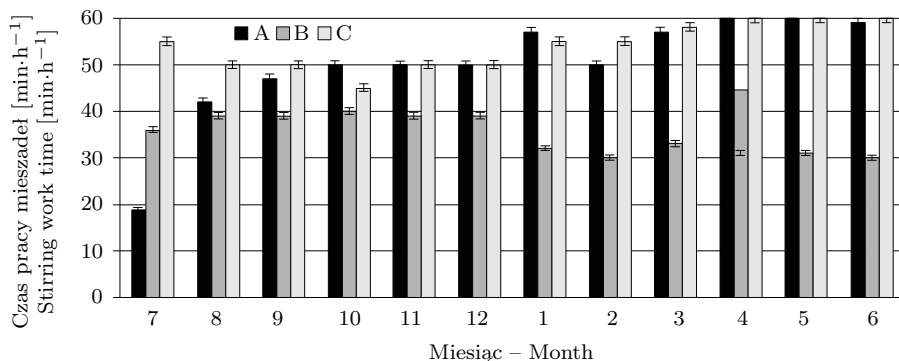


Rys. 19. Produkcja metanu [Mg·miesiąc⁻¹]

Fig. 19. Methane production [Mg·month⁻¹]

teriału wsadowego zostaje zachowana ciągłość procesu fermentacji, co pozwala na rozkład frakcji organicznych w kolejnych etapach (hydroliza, kwasogeneza, octanogeneza i metanogeneza), do otrzymania mieszaniny gazów bogatej w metan. Dobrze wymieszany substrat nie rozdziela się na poszczególne frakcje, jak ma to miejsce w instalacjach ze złym systemem mieszania, gdzie dochodzi do powstawania stałej, nie mieszającej się warstwy (kożucha).

Analizę prowadzono pod kątem czasu pracy mieszadeł, określając, ile minut pracują mieszadła w każdej godzinie (ze względu na to, że układ mieszania jest najbardziej energochłonny). W biogazowni A mieszadła pracowały nierównomiernie. W początkowym okresie badań, tj. w lipcu, czas pracy zajmował 20 min·h⁻¹. W sierpniu wzrósł do ponad 40 min·h⁻¹, aż do pracy ciągłej bliskiej 60 min·h⁻¹. Zakład B charakteryzował się stabilną pracą mieszadeł i wynosiło to od 30 min·h⁻¹ (styczeń – czerwiec) do 40 min·h⁻¹ (lipiec – grudzień). W instalacji C mieszadła pracowały 50–60 min·h⁻¹. Czas pracy mieszadeł w obiektach A, B, C przedstawiono na rysunku 20.

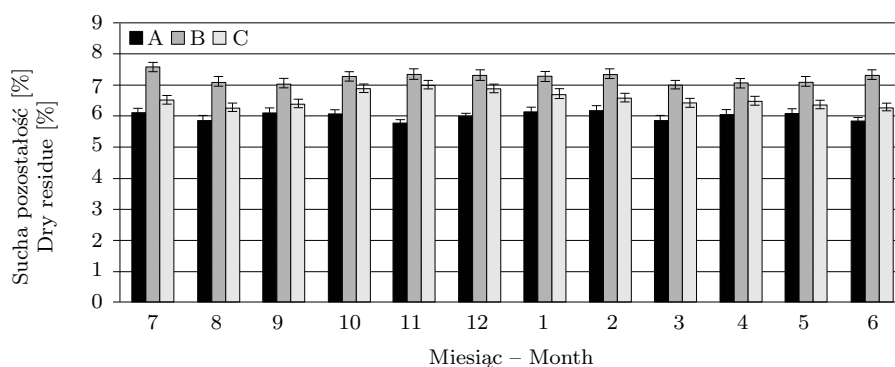


Rys. 20. Czas mieszania fermentorów w obiektach A, B i C [min·h⁻¹]

Fig. 20. Time of stirring of fermenters in the facilities A, B and C [min·h⁻¹]

Zawartość suchej pozostałości w fermentorach

Obiekt A charakteryzował się największym uwodnieniem, wartość suchej pozostałości nie przekroczyła tu 6,2% w całym okresie badań. W instalacji B sucha pozostałość średniomiesięczna wynosiła 7%, a w zakładzie C mieściła się natomiast w przedziale 6,5–7%. Zawartość suchej pozostałości w poszczególnych miesiącach dla każdej lokalizacji ilustruje rysunek 21.



Rys. 21. Zawartość suchej pozostałości [%]

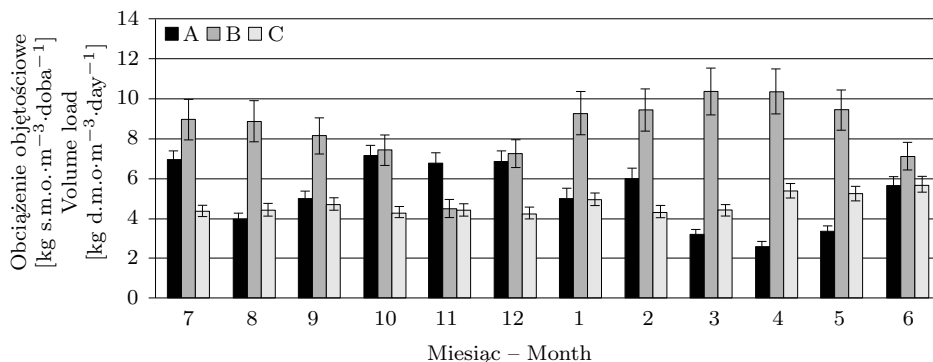
Fig. 21. Dry residue content [%]

Obciążenie objętościowe

Parametr obciążenie objętościowe służy do określania ilości materiału, który ma być przetworzony w każdym metrze sześciennym komory fermentacyjnej w określonym czasie (najczęściej jest to doba). Wyznaczenie tej danej pozwoliło na dokładne podzielenie substratu wsadowego na porcje, które można podać maksymalnie w ciągu doby na metr sześcienny, w celu osiągnięcia maksymalnej sprawności instalacji. Biogazownia A charakteryzowała się średniomiesięcznym nieregularnym aplikowaniem substratów. W zakładzie B wsad podawany był jednorodnie poza listopadem. W instalacji C zadawanie materiału odbywało się stabilnie. Obciążenie objętościowe dla analizowanych instalacji przedstawiono na rysunku 22.

Hydrauliczny czas retencji

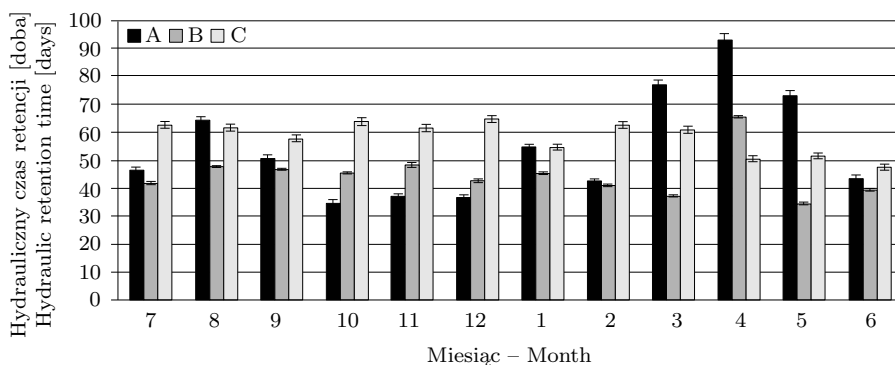
Parametrem, który określa czas przebywania wsadu w komorze fermentacyjnej jest hydrauliczny czas retencji. Czas ten zależy od budowy chemicznej substratu. Wyróżnia się trzy grupy związków chemicznych: węglowodany, białka i tłuszcze. Okres rozkładu zależy przede wszystkim od charakteru wsadu i temperatury procesu. Najdłuższego czasu retencji wymagają substraty zawierające substancje trudno rozkładalne, takie jak na przykład celuloza. Krótszy rozkład odnosi się



Rys. 22. Obciążenie objętościowe fermentorów instalacji A, B i C [kg s.m.o.m⁻³.doba⁻¹]

Fig. 22. Volume load of the installation fermenters of the installations A, B and C [kg d.m.o.m⁻³.day⁻¹]

do białek i tłuszczu. Dla instalacji A czas retencji dla poszczególnych substratów był różny. Zakład B charakteryzował się stabilnym czasem retencji z niewielkimi odchyleniami, natomiast obiekt C wykazywał dla podawanych substratów najstabilniejszy czas retencji. Na rysunku 23 zaprezentowano uśrednione wartości hydraulicznego czasu retencji dla poszczególnych miesięcy.

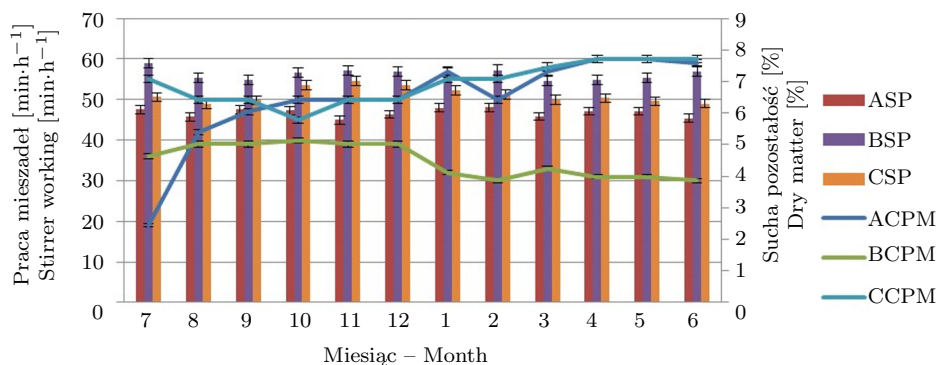


Rys. 23. Hydrauliczny czas retencji w fermentorach w obiektach A, B i C [dni]

Fig. 23. Hydraulic retention time in the fermenters in the facilities A, B and C [days]

Sucha pozostałość (sucha masa) a czas pracy mieszadeł

W początkowym okresie badań czas pracy mieszadeł dla zakładu A wynosił 20 min·h⁻¹. Wraz z upływem okresu eksploatacji zwiększano częstotliwość mieszania do 40–50 min·h⁻¹, a maksymalna sucha pozostałość, do jakiej zagęszczono wsad, wynosiła od 5,78% do 6,18%. W końcowym etapie akwizycji danych mieszanie wydłużyło się do 60 min·h⁻¹. Pozwoliło to na zwiększenie udziału suchej pozostałości do 6,5%. W instalacji B czas pracy mieszadeł mieścił się w przedziale od 30 min·h⁻¹ do 40 min·h⁻¹, a maksymalna wartość suchej masy wyniosła 7,8%.

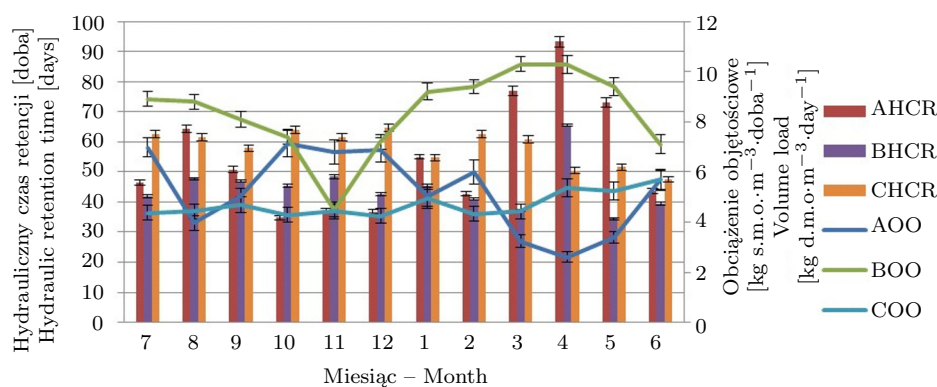


Rys. 24. Wpływ pozostałości suchej masy na czas pracy mieszadeł
Fig. 24. The effect of dry matter residue on stirrer working time

W obiekcie C wsad mieszano $55 \text{ min}\cdot\text{h}^{-1}$ w przeważającym okresie, przy maksymalnej wartości suchej pozostałości wynoszącej 6,5%. Rysunek 24 ilustruje wpływ suchej pozostałości (SP) na czas pracy mieszadeł (CPM).

Obciążenie objętościowe a hydrauliczny czas retencji

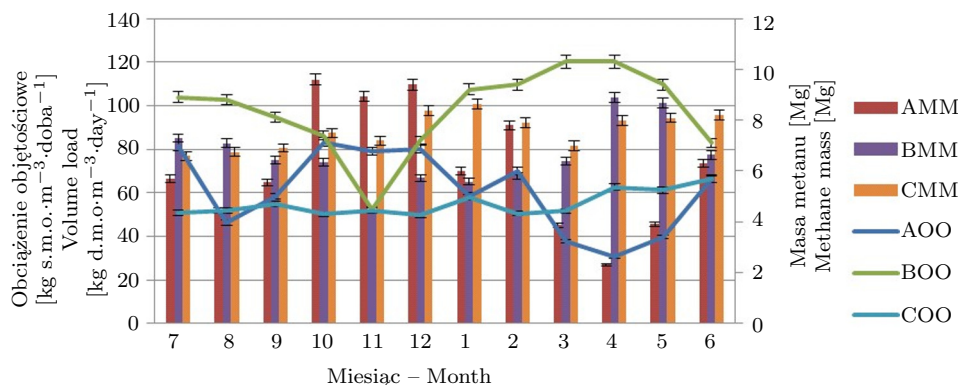
Dla instalacji A obciążenie objętościowe było nieregularne, co wpływało na hydrauliczny czas retencji substratów, który wyniósł od 45 do 90 dni. Obiekt B charakteryzował się stabilną retencją substratów – średnio 45 dni. Podczas badań był jeden miesiąc, gdzie proces fermentacji metanowej wydłużył się do 65 dni. Natomiast czas retencji dla zakładu C w pierwszych dziewięciu miesiącach wynosił około 60 ± 5 dni, a ostatnie trzy miesiące badań to 50 dni. Na rysunku 25 przedstawiono wpływ obciążenia objętościowego (OO) na hydrauliczny czas retencji (HCR).



Rys. 25. Wpływ obciążenia objętościowego na hydrauliczny czas retencji
Fig. 25. The effect of volume load on hydraulic retention time

Obciążenie objętościowe a masa wyprodukowanego metanu

Ilość pozyskanego metanu powinna wskazywać na efektywność komór fermentacyjnych z jednostki objętości. Dla badanych instalacji nie zaobserwowano jednak bezpośredniej zależności między obciążeniem objętościowym a wzrostem produkcji metanu. Dla obiektu A czas retencji nie przedkładał się bezpośrednio na masę pozyskanego metanu, podobnie przedstawiają się wyniki dla instalacji B i C. Na rysunku 26 zilustrowano ilość pozyskanego biogazu w zależności od obciążenia objętościowego badanych instalacji.



Rys. 26. Wpływ obciążenia objętościowego na masę uzyskanego metanu

Fig. 26. The effect of volume load on mass of obtained methane

5.5. WYZNACZENIE KONWERSJI BIOMASY

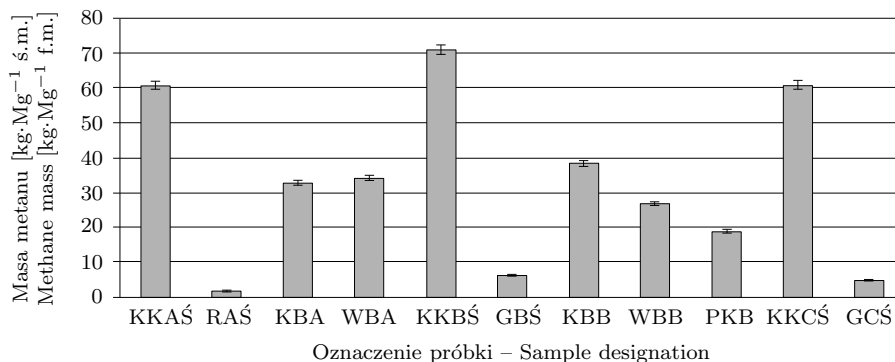
Wyznaczenie konwersji biomasy w metan w skali technicznej miało na celu zweryfikowanie efektywności pracy badanych instalacji. Dostarczenie każdego substratu na teren biogazowni wiąże się z kosztami, które ponosi inwestor. Materiałem pozostającym po procesie fermentacji jest pulpa pofermentacyjna. Najczęściej zagospodarowanie masy pofermentacyjnej wymaga jej transportu na pola, co generuje koszty. Dlatego też im mniej pofermentu zostanie wyprodukowane, tym obciążenia finansowe są mniejsze. Należy zatem dążyć do jak najefektywniejszej produkcji metanu z substratów dostarczanych do instalacji.

Warunki laboratoryjne

W dalszych obliczeniach w celu ograniczenia i powielania danych dla substratów pobieranych 4-krotnie z obiektów badawczych A, B i C (kiszonka z kukurydzy – KK, recyrkulat – R, gnojowica – G) wyniki uśredniono i dodano literę „S” do oznaczenia próbki.

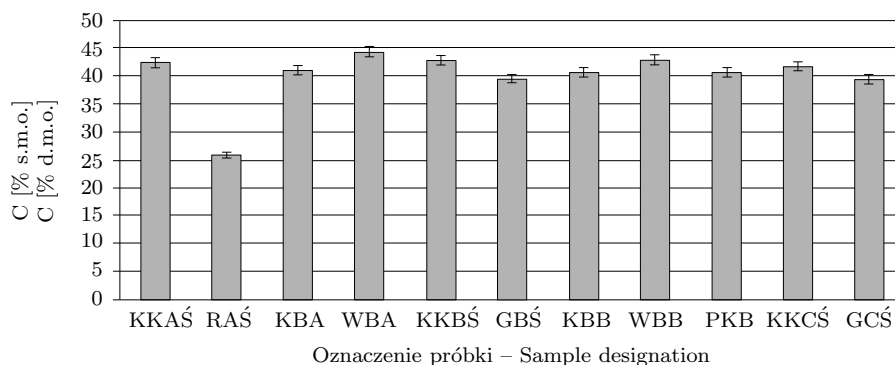
Wyznaczenie masy metanu otrzymanego w procesie fermentacji metanowej

Znając zawartość procentową (objętościową) metanu, wyliczono, jaką objętość stanowi on w biogazie. W kolejnym kroku wyznaczono, ile waży metan z wyliczonej w poprzednim etapie objętości, dla każdego z analizowanych substratów (rys. 27).



Rys. 27. Masa metanu uzyskana w procesie fermentacji [kg·Mg⁻¹ ś.m.]
Fig. 27. Methane mass obtained in fermentation [kg·Mg⁻¹ f.m.]

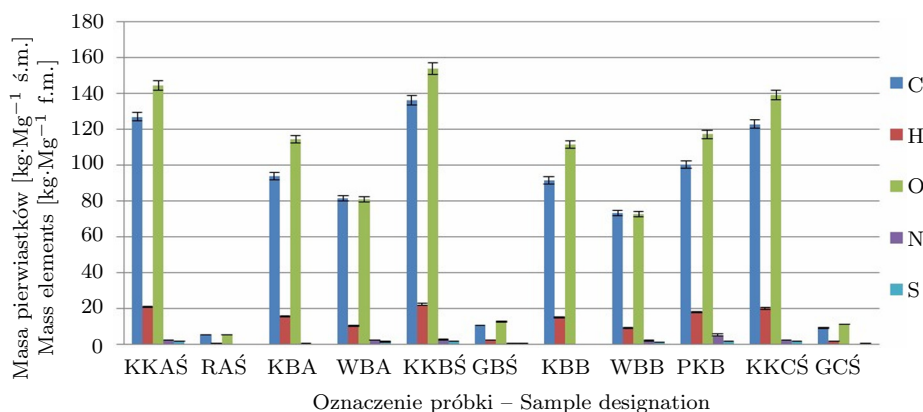
Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że największą masę metanu uzyskano w kolejności z: kiszonki z kukurydzy, korzonków z buraków, wysłodków buraczanych, pomiotu kurzego oraz gnojowicy i recyrkulatu. Na rysunku 28 została zilustrowana zawartość procentowa węgla w materii organicznej w poszczególnych próbkach.



Rys. 28. Zawartość węgla w materii organicznej w badanych substratach [%]
Fig. 28. Carbon content in organic matter in the investigated substrates [%]

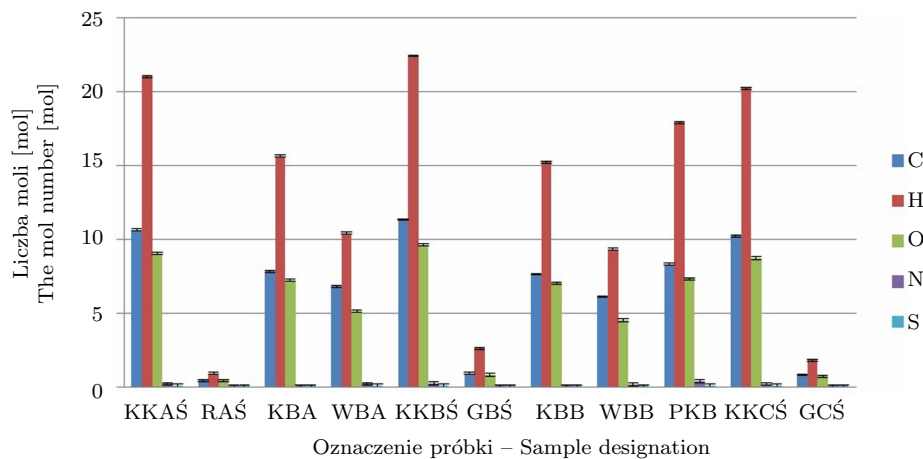
Wyznaczenie z wzorów elementarnych teoretycznej masy metanu

W celu wyznaczenia elementarnych wzorów chemicznych poszczególnych substratów wykonano analizę chemiczną dla pierwiastków C, H, O, N i S. Zawartość masową poszczególnych pierwiastków przedstawiono na rysunku 29. Podobny skład masowy badanych substratów wskazali w literaturze między innymi: Mazur i Wojtas (1983), Dobrzyński (1984), Pokój i in. (2014), Suhartini (2014) oraz Wiącek i Tys (2015).



Rys. 29. Masa poszczególnych pierwiastków w badanych substratach [kg·Mg⁻¹ ś.m.]
Fig. 29. The mass of particular elements in the investigated substrates [kg·Mg⁻¹ f.m.]

W następnym kroku wyznaczono liczbę moli poszczególnych pierwiastków w celu sformułowania elementarnego wzoru chemicznego. Na rysunku 30 podano liczbę moli pierwiastków zawartych w analizowanych substratach.



Rys. 30. Liczba moli pierwiastków w badanych substratach [mol]
Fig. 30. The mol number of elements in the investigated substrates [mol]

Po wyznaczeniu liczby moli pierwiastków sformułowano wzory elementarne badanych substratów, które zostały zamieszczone w tabeli 7.

Zgodnie ze wzorem 8 wyliczono teoretyczną potencjalną ilość metanu, którą można pozyskać z każdej tony substratu wykorzystywanego w badaniach fermentacji metanowej, co przedstawiono w tabeli 8.

Wyznaczenie konwersji biomasy w skali laboratoryjnej

Znając teoretyczną masę metanu możliwą do uzyskania z substratu i otrzymaną w laboratorium, można wyznaczyć laboratoryjny stopień konwersji biomasy (tab. 9).

Tabela 7. Elementarne wzory badanych substratów
Table 7. The rudimentary formulas of the investigated substrates

Oznaczenie próbki Sample designation	Wzór elementarny Rudimentary formulas
KKAS	$C_{10,6}H_{21,0}N_{0,188}S_{0,063}$
RAŚ	$C_{0,4}H_{0,9}O_{0,4}N_{0,015}S_{0,001}$
KBA	$C_{7,8}H_{15,6}O_{7,2}N_{0,033}S_{0,007}$
WBA	$C_{6,8}H_{10,4}O_{5,1}N_{0,185}S_{0,05}$
KKBS	$C_{11,3}H_{22,4}O_{9,6}N_{0,2}S_{0,067}$
GBŚ	$C_{0,9}H_{2,6}O_{0,8}N_{0,034}S_{0,019}$
KBB	$C_{7,6}H_{15,2}O_{7,0}N_{0,032}S_{0,006}$
WBB	$C_{6,1}H_{9,3}O_{4,5}N_{0,166}S_{0,045}$
PKB	$C_{8,3}H_{17,9}O_{7,3}N_{0,39}S_{0,06}$
KKCS	$C_{10,2}H_{20,2}O_{8,7}N_{0,18}S_{0,06}$
GCŚ	$C_{0,8}H_{1,8}O_{0,7}N_{0,031}S_{0,017}$

Tabela 8. Teoretyczna masa metanu możliwa do uzyskania ze składu stechiometrycznego
 [kg·Mg⁻¹ ś.m.]

Table 8. Theoretical methane mass possible for obtaining from stoichiometric composition
 [kg·Mg⁻¹ f.m.]

Oznaczenie próbki Sample designation	Teoretyczna masa metanu możliwa do uzyskania ze składu stechiometrycznego [kg·Mg ⁻¹ ś.m.] Theoretical methane mass possible for obtaining from stoichiometric composition [kg·Mg ⁻¹ f.m.]
KKAS	89,20
RAŚ	3,79
KBA	65,01
WBA	53,53
KKBS	95,45
GBŚ	7,01
KBB	63,26
WBB	48,26
PKB	70,66
KKCS	86,24
GCŚ	6,81

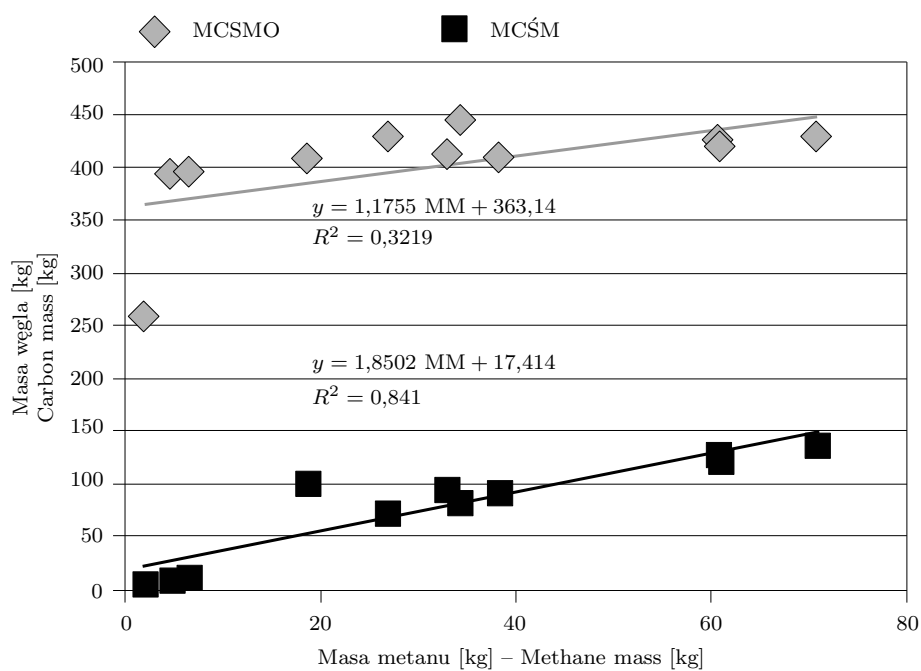
W celu zweryfikowania zależności pomiędzy zawartością węgla w substracie a masą metanu przedstawianą w przeliczeniu na masę świeżą i organiczną, wyznaczono współczynnik korelacji Pearsona. Wyniki analizy zostały przedstawione na rysunku 31 i w tabeli 10. Otrzymane współczynniki determinacji wskazują, że wykazywanie zależności między masą metanu pozyskanego w procesie fermentacji metanowej a zawartością węgla, wyrażaną w suchej masie organicznej lub świeżej, wskazuje na zasadność podawania składu w drugiej (świeża masa), ponieważ współczynnik ten wyniósł 84%, a w przypadku pierwszym 32% (sucha masa organiczna).

Weryfikacji poddano zasadność wyznaczania teoretycznej masy metanu, korzystając z elementarnych wzorów stechiometrycznych w stosunku do uzyskanej masy metanu w warunkach laboratoryjnych, co przedstawia rysunek 32.

Tabela 9. Laboratoryjny stopień konwersji biomasy poszczególnych substratów – konwersja biomasy w laboratorium

Table 9. Laboratory biomass conversion degree of particular substrates – biomass conversion in a laboratory

Oznaczenie próbki Sample designation	Konwersja biomasy w laboratorium dla każdego substratu Laboratory biomass conversion degree of particular substrates
KKAS	0,68
RAŚ	0,50
KBA	0,51
WBA	0,64
KKBS	0,74
GBŚ	0,93
KBB	0,61
WBB	0,56
PKB	0,27
KKCS	0,71
GCŚ	0,71

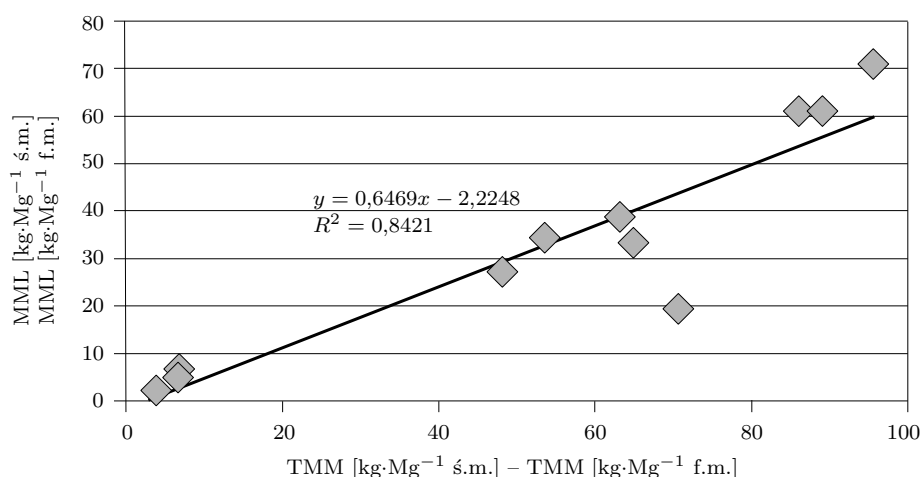


Rys. 31. Zależność pomiędzy ilością masy metanu (MM) uzyskanego ze świeżej masy a ilością węgla w masie organicznej (MCSMO) i w przeliczeniu na świeżą masę (MCŚM)

Fig. 31. Relationship between the methane mass (MM) amount acquired from fresh mass and the carbon amount in organic mass (CAOM) and in converting into fresh mass (CAFM)

Tabela 10. Współczynnik korelacji i determinacji
Table 10. Correlation and determination coefficient

Masa C Mass C	Równanie Equation	Współczynnik determinacji (R^2) Determination coefficient (R^2)
Sucha masa organiczna Dry organic mass	$y = 1,18MM + 363,14$	$0,32 \cdot 100 = 32\%$
Świeża masa Fresh mass	$y = 1,86MM + 17,41$	$0,84 \cdot 100 = 84\%$



Rys. 32. Współczynnik korelacji między teoretyczną masą metanu (TMM) a masą metanu uzyskaną w procesie fermentacji w laboratorium (MML)

Fig. 32. Coefficient of correlation between theoretical methane mass (TMM) and methane mass obtained during fermentation in a laboratory (MML)

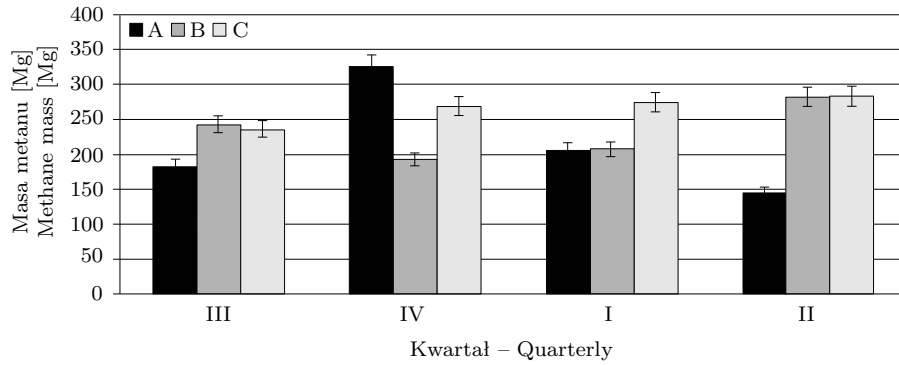
Metoda wyznaczania teoretycznej masy metanu na podstawie elementarnego składu chemicznego głównych pierwiastków biomasy (C, H, O, N, S) pozwala na określenie z dużą dokładnością ilości metanu możliwej do uzyskania z danego substratu. (Teoretyczne wyznaczanie masy metanu ze składu stechiometrycznego ma zasadniczą przewagę nad laboratoryjną, gdyż jest tańsze a czas badań krótszy). Współczynnik determinacji R^2 wyniósł 84%.

Warunki techniczne

Wyznaczenie masy metanu w poszczególnych kwartałach

W pierwszym etapie wyznaczono masę metanu, którą wyliczono na podstawie objętości biogazu i jego składu procentowego (objętościowego) w odniesieniu do poszczególnych miesięcy.

Z przeprowadzonych badań wynika, że ilości otrzymanego metanu różnią się w poszczególnych okresach. Dla instalacji A najmniejszą masę metanu uzyskano w marcu, kwietniu i maju, natomiast największą w październiku, listopadzie i grudniu. Obiekt B charakteryzował się mniejszymi wahaniami w produkcji w całym



Rys. 33. Kwartalna produkcja metanu [Mg]
Fig. 33. Quarterly methane production [Mg]

okresie akwizycji danych. Najmniejsze ilości otrzymano w listopadzie, a najintensywniej metan wytwarzany był w kwietniu i maju. Najbardziej stabilna sytuacja dotyczyła biogazowni C. Wahania mieściły się w granicach 10%. Na rysunku 33 przedstawiono masę metanu uzyskaną w kwartalnych interwałach czasowych w poszczególnych instalacjach.

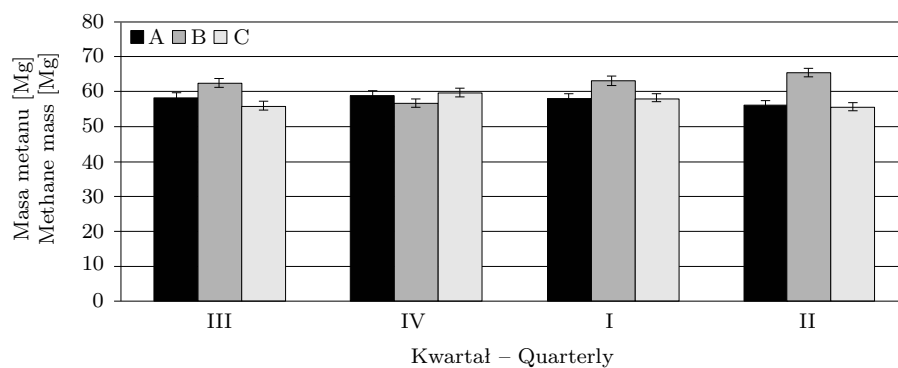
Wyznaczenie masy metanu dla każdego substratu

Kolejnym etapem jest wyznaczenie masy metanu przypadającej dla każdego substratu z tony świeżej masy, co polega na wyliczeniu cząstkowej masy metanu (do obliczeń korzysta się z masy metanu wyznaczonej w laboratorium dla każdego substratu) dla poszczególnych surowców a_k wykorzystywanych w danej lokalizacji z całkowitej uzyskanej masy metanu. Masę metanu wyznacza się ze wzoru:

$$a_k = \frac{MMa_{kL} \cdot MM_{zt}}{\sum_{k+1}^n (A_{k \text{ ś.m.}} \cdot MM_{kL})} \quad (12)$$

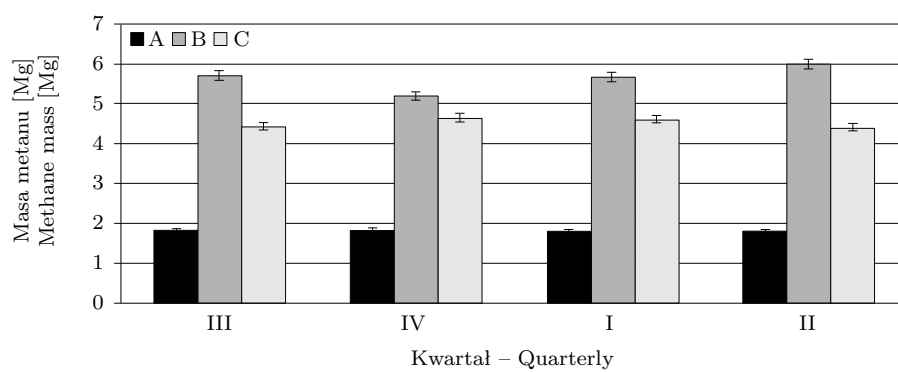
- gdzie: a – cząstkowa masa metanu uzyskana na instalacji z tony substratu [kg·Mg⁻¹ ś.m.],
 k – kolejny substrat,
 MMa_k – masa metanu z substratu a_k otrzymana w warunkach laboratoryjnych [kg·Mg⁻¹ ś.m.],
 MM_{zt} – masa metanu uzyskana w zakładzie z w okresie t [Mg],
 $A_{k \text{ ś.m.}}$ – masa substratu k zaaplikowana do zakładu z w okresie t [Mg ś.m.],
 MM_{kL} – masa metanu z substratu k otrzymana w warunkach laboratoryjnych [kg·Mg⁻¹ ś.m.].

Z obliczeń wynika, że ilości metanu uzyskane w skali technicznej z tony świeżej masy poszczególnych substratów były niższe niż te, które uzyskano w warunkach laboratoryjnych. Masy metanu dla poszczególnych substratów zostały podane na rysunkach 34–36.



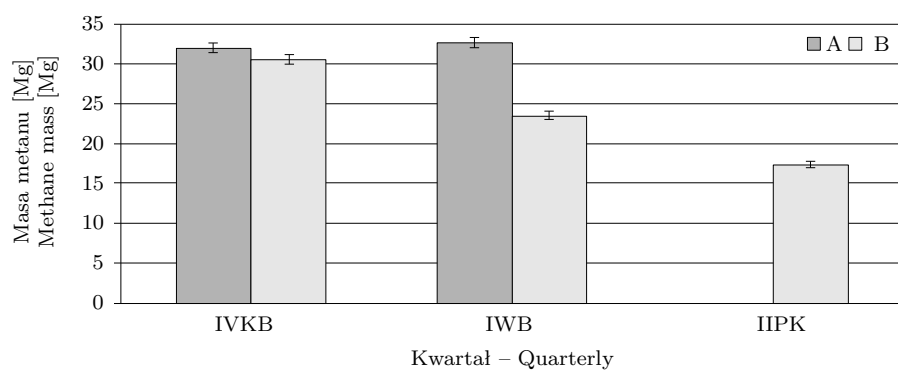
Rys. 34. Masa metanu z kiszunki z kukurydzy [kg ś.m.]

Fig. 34. Methane mass from maize silage [kg f.m.]



Rys. 35. Masa metanu z recyrkulatu i gnojowicy [kg ś.m.]

Fig. 35. Methane mass from recirculated material and liquid manure [kg f.m.]

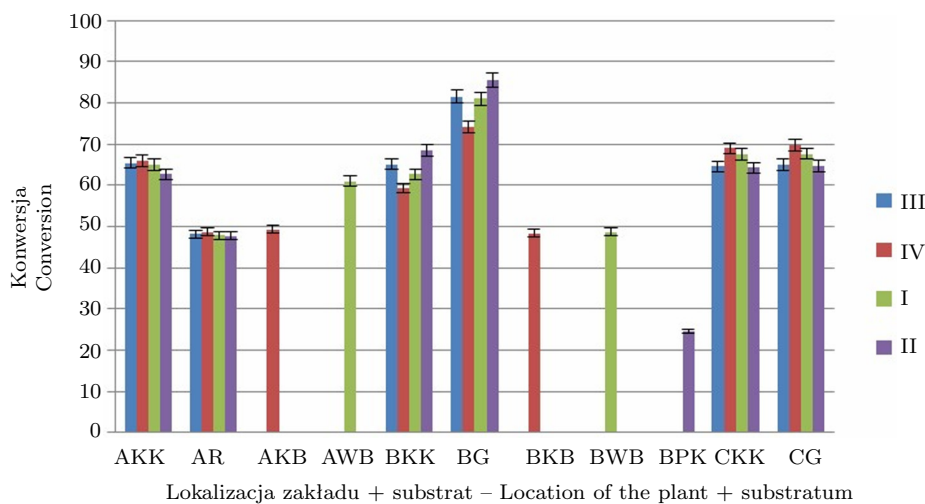


Rys. 36. Masa metanu z korzonków i wysłdków buraczanych oraz pomiotu kurzego [kg ś.m.]

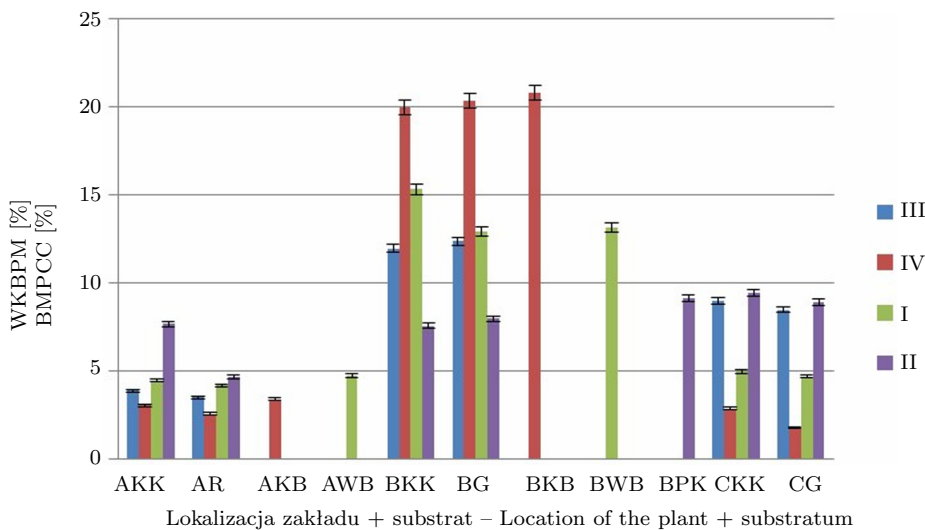
Fig. 36. Methane mass from beet roots and pulp and from chicken manure [kg f.m.]

Wyznaczenie konwersji biomasy w skali technicznej

Po wyliczeniu ilości metanu przypadającego na tonę świeżej masy każdego substratu wyznaczono stopień konwersji biomasy w metan w warunkach technicznych w odniesieniu do teoretycznej masy metanu możliwej do uzyskania z każdej tony substratu. Stopień konwersji biomasy ilustruje rysunek 37.



Rys. 37. Konwersja substratów w metan w skali technicznej
Fig. 37. Substrate conversion into methane in a technical scale



Rys. 38. Współczynnik korekcji biochemicznego potencjału metanogenego (WKBPBMPCC)
Fig. 38. Biochemical methanogenic potential correction coefficient (BMPCC)

Ostatni etap polega na wyznaczeniu współczynnika korekcji biochemicznego potencjału metanogenego (WKBPM). Jest to stosunek konwersji biomasy w skali technicznej do konwersji biomasy w warunkach laboratoryjnych odniesiony w obu przypadkach do teoretycznego potencjału metanogenego substratu.

Na podstawie współczynnika korekcji biochemicznego potencjału metanogenego (WKBPM) stwierdzono, że badania laboratoryjne pod kątem produkcji metanu z materiału wsadowego były zawyżone w stosunku do ilości metanu uzyskiwanego w warunkach technicznych. Różnice te dotyczyły każdego substratu. W różnych okresach pracy (kwartałach) WKBPM dla kiszonki z kukurydzy wynosił: z obiektu A od 4% do 12%, B od 8% do 20% i C od 3% do 10%. Dla recyrkulatu różnice wahały się od 3% do 5%, dla gnojowicy z zakładu B od 8% do 20% i zakładu C od 2% do 9%. Kolejne materiały również wykazywały różnice. Dla korzonków z buraków z zakładu A było to 3,5%, a dla B około 20%. Różnica dla wysłodków buraczanych z biogazowni A wynosiła 5%, a z B 13%. Natomiast dla pomiotu kurzego z instalacji B było to 9%. Współczynnik korekcji biochemicznego potencjału metanogenego (WKBPM) w okresie badań przedstawiono na rysunku 38.

6. DYSKUSJA I WNIOSKI

Biochemiczny potencjał metanogeny substratów (kiszonki z kukurydzy, gnojowicy, recyrkulatu, korzonków i wysłodków z buraków oraz pomiotu kurzego) wykorzystywanych w badaniach laboratoryjnych był porównywalny z danymi literaturowymi (Schattauer i in., 2006; Fugol i Szlachta, 2010; Owczuk i in., 2013; Jędrejek i Jarosz, 2016; Sadecka i Suchowska-Kisielewicz, 2016b). Wyniki dotyczące ilości uzyskanego metanu w literaturze przedmiotu są przedstawiane w przeliczeniu na świeżą masę, suchą masę i suchą masę organiczną. Z przeprowadzonych badań wynika, że najbardziej dokładne dane dotyczące metanogenego potencjału biochemicznego poszczególnych substratów uzyskuje się, przedstawiając je w odniesieniu do świeżej masy. Ponadto literatura przedmiotu wskazuje, że bardzo ważnym parametrem jest dobowe obciążenie fermentorów masą organiczną. Parametr ten określa, ile kilogramów materii organicznej należy podać na objętość jednego metra sześciennego fermentora (Scholwin i in., 2006). Parametr ten ponadto ma bezpośredni związek z ilością dostarczanej materii organicznej do fermentorów i wpływa na przebieg poszczególnych etapów procesu fermentacji metanowej. Wartość materii organicznej nie powinna przekroczyć $14 \text{ kg s.m.o.} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{doba})^{-1}$. W badanych obiektach w żadnym przypadku nie doszło do przekroczenia obciążenia dobowego. W instalacji A obciążenie objętościowe nie przekraczało $7 \text{ kg s.m.o.} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{doba})^{-1}$, mimo to obserwowano spadki wydajności w produkcji metanu. W obiekcie C maksymalne obciążenie, w najefektywniejszych okresach pracy, było na poziomie $7,3 \text{ kg s.m.o.} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{doba})^{-1}$. Niskie dobowe obciążenia sprzyjają jednak dobrej konwersji biomasy w metan, ponieważ wydłuża się hydrauliczny czas retencji substratów znajdujących się wewnątrz komór fermentacyjnych, który zależy od składu chemicznego materii organicznej. Również czas mieszania materiału wsadowego jest ważny, ze względu na dokładne rozprowadzenie w całej objętości komór fermentacyjnych świeżego materiału zadanego do bioreaktora. Bakterie, z powodu większej gęstości, osadzają się na dole zbiornika, podczas gdy podawana świeża frakcja biomasy ma tendencję do gromadzenia się w górnej warstwie. W takim przypadku obserwuje się znaczne ograniczenie kontaktu między substratem a mikroorganizmami, co powoduje wydłużenie czasu rozkładu. Unosząca się na powierzchni biomasa może prowadzić do tworzenia się kożuchów i utrudniać przepuszczanie gazów. Z tego powodu należy regularnie mieszać zawartość bioreaktora, ponieważ zapewnia to odpowiedni kontakt bakterii z podawanym substratem. Jednocześnie należy uważać, aby mieszanie, ze względu na tworzące się skupiska bakterii metanogeny, nie było zbyt intensywne. Szczególnie bakterie octowe i metanowe tworzą zwarte aglomeraty, które mają zasadniczy wpływ na wydajność fermentacji metanowej (Maurer i Winkler, 1980; Fachagentur Nachwachsende, 2006).

W związku z występowaniem szeregu zależności w instalacjach biogazowych w procesie fermentacji metanowej i brakiem danych literaturowych dotyczących konwersji biomasy w skali technicznej wprowadzono autorski współczynnik korekcji biochemicznego potencjału metanogenego (WKBPM), który, jak się okazało po

badaniach, **pozwała na diagnostykę pracy instalacji w określonych interwałach czasowych oraz umożliwia dokładniejsze wskazanie zapotrzebowania na poszczególne substraty wykorzystywane w biogazowni.** W tym celu przeprowadzono badania laboratoryjne biochemicznego potencjału metanogenego, dokonano analiz chemicznych pod kątem zawartości węgla, wodoru, tlenu, azotu i siarki poszczególnych substratów. Analiza elementarna umożliwiła sformułowanie elementarnych wzorów chemicznych, za których pomocą można było wyznaczyć teoretyczny biochemiczny potencjał metanogeny analizowanych materiałów, co z kolei, jak wykazały badania, może być wykorzystane do zaprojektowania instalacji w skali technicznej.

Wprowadzony współczynnik WKBPm miał na celu zweryfikowanie stopnia rozkładu biomasy w skali technicznej do otrzymywanych wyników laboratoryjnych. Wyznaczenie współczynnika pozwoliło na weryfikację pracy instalacji w aspekcie rozkładu materii organicznej w metan w porównaniu z warunkami laboratoryjnymi, w których nie obserwuje się tyle zależności co w skali technicznej. Wprowadzony dodatkowy parametr w formie współczynnika pozwolił wskazać instalację, która najefektywniej przetwarzała biomase w odniesieniu do warunków laboratoryjnych. Wykorzystane modele chemiczne substratów poddanych procesowi fermentacji metanowej w analizowanych lokalizacjach umożliwiły weryfikację biochemicznego potencjału metanogenego otrzymywanego w badaniach laboratoryjnych. Za pomocą wzorów chemicznych i badań laboratoryjnych określono potencjalną ilość metanu, którą otrzymuje się z danego substratu. Pozwoliło to na dokładniejszą analizę efektywności pracy instalacji w skali technicznej.

W lokalizacji A ilość uzyskanego metanu z poszczególnych substratów zbliżona była do warunków laboratoryjnych, gdzie współczynnik korekcji biochemicznego potencjału metanogenego był najniższy. Większe różnice pomiędzy ilością metanu uzyskaną w skali laboratoryjnej a techniczną odnotowano w instalacji C. Natomiast dla biogazowni B współczynnik korekcji okazał się najwyższy, co skutkowało najmniejszą produkcją metanu w skali rzeczywistej w odniesieniu do warunków laboratoryjnych.

Przedstawione rozwiązanie w formie współczynnika korekcji biochemicznego potencjału metanogenego może służyć jako system diagnozujący instalację fermentacji metanowej w określonym (wybranym) interwale czasowym, może być również wykorzystane do weryfikacji biochemicznego potencjału metanogenego poszczególnych substratów.

7. LITERATURA

- Abubaker, J., Cederlund, H., Arthurson, V., Pell, M. (2013). Bacterial community structure and microbial activity in different soils amended with biogas residues and cattle slurry. *Appl. Soil Ecol.*, 72, 171–180.
- Achinas, S., Achinas, V., Willem Euverink, G. J. (2017). A technological overview of biogas production from biowaste. *Engineering*, 3, 299–307.
- Agovino, M., Casaccia, M., Ciommi, M., Ferrarara, M., Marchesano, K. (2018). Agriculture, climate change and sustainability: The case of EU-28. *Ecological Indicators*.
- Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Zollitsch, W., Mauer, K., Gruber, L. (2007). Biogas production from maize and dairy cattle manure – influence of biomass composition on the methane yield. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 118, 173–182.
- Angelidakia, I., Treua, L., Tsapekosa, P., Luoc, G., Campanarob, S., Wenzeld, H., Kougiasa P. G. (2018). Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. *Biotechnol. Adv.*, 36, 452–466.
- Ardolino, F., Parrillo, F., Arena, U. (2018). Biowaste-to-biomethane or biowaste-to-energy? An LCA study on anaerobic digestion of organic waste. *J. Clean. Prod.*, 174, 462–476.
- Arumuganainar, S., Choi, H. L., Kannan, N., Rajagopal, K. (2016). Biochemical methane potentials and organic matter degradation of swine slurry under mesophilic anaerobic digestion. *Ind. J. Sci. Technol.*, 9, 6, 1–6.
- Aydin, S., Ince, B., Ince, O. (2015). Application of real-time PCR to determination of combined effect of antibiotics on Bacteria, Methanogenic Archaea, Archaea in anaerobic sequencing batch reactors. *Water Res.*, 76, 88–98.
- Banaszkiewicz, T., Wysmyk, J. (2015). Ekologiczny aspekt wykorzystania substratów rolniczych. *Eur. Reg.*, 23, 21–34.
- Baryga, A., Połec, B., Małczak, E. (2017). Technological value of raw materials from sugar beet growing area fertilized with digestate from sugar beet pulp biogas plant. *Plant Soil Environ.*, 63: 207–212.
- Bednarek, W., Tkaczyk, P., Dresler, S. (2010). Contents of dry matter and macroelements in natural fertilizers from the Lublin region. *Acta Agrophys.*, 16, 1, 5–13.
- Benson, C. H., Barlaz, M. A., Lane, D. T., Rawe, J. M. (2007). Practice review of five bioreactor/recirculation landfills. *Waste Manage.*, 27, 13–29.
- Biernat, K., Dziołak, P. L., Samson-Bręk, I. (2011). Technologie energetycznego wykorzystania odpadów. *Stud. Ecol. Bioethic.*, 9, 2, 103–129.
- Binder, J. B., Raines, R. T. (2010). Fermentable sugars by chemical hydrolysis of biomass. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 107, 10, 4516–4521.
- Błażejewska, K. (2010). Legal aspects of agricultural biogas production and utilization in Poland. *Przegl. Prawa Roln.*, 1, 6, 97–120.
- Bousek, J., Scroccaro, D., Sima, J., Weissenbacher, N., Fuchs, W. (2016). Influence of the gas composition on the efficiency of ammonia stripping of biogas digestate. *Biores. Technol.*, 203, 259–266.

- Braun, M., Mayer, F., Gottschalk, G. (1981). *Clostridium aceticum* (Wieringa), a microorganism producing acetic acid from molecular hydrogen and carbon dioxide. Arch. Microbiol., 128, 3, 288–293.
- Brodowska, M. S., Kaczor, A. (2011). Źródła zanieczyszczeń gazowych i pyłowych oraz ocena ich redukcji w Polsce w ostatnim dziesięcioleciu. Aut. Techn. Ekspl. Syst. Transp., 10, 84–91.
- Bućko, P. (2013). Renewable energy sources on the polish electrical energy market. W: Conf. pap. 16 Międzynarodowa Konferencja Naukowa. Aktualne problemy w elektroenergetyce APE'13, Jurata, 12–14, Ref. 6.
- Budzianowski, W. M. (2012). Sustainable biogas energy in Poland: Prospects and challenges. Renew. Sustain. Energ. Rev., 16, 12, 342–349.
- Bushwell, A. M., Hatfield, W. D. (1938). Anaerobic fermentation. Bull. 32, State Water Supply. W: D.R. Lide (red.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th edn (1995–1996). Boca Raton: CRC Press.
- Calise, F., Cremonesi, C., Notaristefani di Vastogirardi, G., Dentice d'Accadia, M. (2015). Technical and economic analysis of a cogeneration plant fueled by biogas produced from livestock biomass. Energ. Proc., 82, 666–673.
- Carmona, P. C. R., Witaszek, K., Janczak, D., Czekala, W., Lewicki, A., Dach, J., Pilarski, K., Mazur, R. (2014). Methane fermentation of the poultry manure as an alternative and environmentally friendly technology of its management. Arch. Waste Manage. Environ. Prot., 16, 1, 21–26.
- Chakraborty, D., Mohana, S. V. (2018). Effect of food to vegetable waste ratio on acidogenesis and methanogenesis during two-stage integration. Biores. Technol., 254, 256–263.
- Chasnyk, O., Sołowski, G., Shkarupa, O. (2015). Historical, technical and economic aspects of biogas development: Case of Poland and Ukraine. Renew. Sustain. Energ. Rev., 52, 227–239.
- Chynowetha, D. P., Owensa, J. M., Legrand, R. (2001). Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. Renew. Energ., 22, 1–3, 1–8.
- Cibis, K. G., Gneipel, A., König, H. (2016). Isolation of acetic, propionic and butyric acid-forming bacteria from biogas plants. J. Biotechnol., 220, 20, 51–63.
- Cieślak, M., Dach, J., Lewicki, A., Smurzyńska, A., Janczak, D., Pawlicka-Kaczorowska, J., Boniecki, P., Cyplik, P., Czekala, W., Józwiakowski, K. (2016). Methane fermentation of the maize straw silage under meso – and thermophilic conditions. Energy, 115, 1495–1502.
- Czapiewska, G. (2014). Creating of sustainable rural areas development based on the agricultural biogas plants. Zesz. Nauk. Wydz. Nauk Ekon. Polit. Kosz., 18, 11–25.
- Czekala, W., Pilarski, K., Dach, J., Janczak, D., Szymańska, M. (2012). Analiza możliwości zagospodarowania pofermentu z biogazowni. Techn. Roln. Ogrodn. Leśn., 4, 1–3.
- Czerwińska, E., Kalinowska, K. (2014). Warunki prowadzenia procesu fermentacji metanowej. Techn. Roln. Ogrodn. Leśn., 2, 12–14.
- Dec, B., Krupa, J. (2014). Wykorzystanie odnawialnych źródeł energii w aspekcie ochrony środowiska. Przegl. Nauk.-Metod. „Edukacja dla Bezpieczeństwa”, 7, 3(24), 722–757.

- DIN 38414-8 wytyczne dotyczące biogazu wydane przez stowarzyszenie niemieckich inżynierów w Dreźnie VDI 4630.
- Dobrzyński, J. (1984). *Chemiczne podstawy technologii cukru*. Warszawa: WNT.
- Draa, K. C. (2017). Observation and control of anaerobic digestion processes for improved biogas production. Automatic. Univ. Lorraine; Univ. Luxembourg.
- Drosg, B. (2013). *Process monitoring in biogas plants*, IEA Bioenergy. London: British Library.
- Dulcet, E., Kaszkowiak, J., Ledochowski, P. (2008). Zakiszanie wysłodków buraczanych w belach cylindrycznych. *Inż. Roln.*, 4, 102, 241–248.
- Elasri, O., El Amin Afilal, M. (2016). Potential for biogas production from the anaerobic digestion of chicken droppings in Morocco. *Int. J. Recyc. Org. Waste Agric.*, 5, 195–204.
- Ellison, S. L. R., Williams, A. (2012). EURACHEM/CITAC Guide quantifying uncertainty in analytical measurement. UK National Measurement System.
- EN ISO 16948: 2015 – Międzynarodowa norma dotycząca metody oznaczania całkowitej zawartości węgla, wodoru i azotu.
- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (2016). Rostock: Leitfaden Biogas Von der Gewinnung zur Nutzung.
- Florkowski, W. J., Us, A., Klepacka, A. M. (2018). Food waste in rural households support for local biogas production in Lubelskie Voivodship (Poland). *Res. Conserv. Rec.*, 136, 46–52.
- Franco, C., Bojesen, M., Hougaard, J. L., Nielsen, K. (2015). A fuzzy approach to a multiple criteria and Geographical Information System for decision support on suitable locations for biogas plants. *Appl. Energ.*, 140, 304–315.
- Frąc, M., Ziemiński, K. (2012). Methane fermentation process for utilization of organic waste. *Int. Agrophys.*, 26, 317–330.
- Fugol, M., Pilarski, K. (2011). Burak cukrowy jako substrat do biogazowni. *Inż. Roln.*, 5, 130, 63–71.
- Fugol, M., Szlachta, J. (2010). The reason for using corn and fermented liquid manure ensilage for biogas production. *Agric. Eng.*, 1, 119–174
- Gallert, C., Winter, J. (2008). Propionic acid accumulation and degradation during restart of a full scale anaerobic biowaste digester. *Biores. Technol.*, 99, 170–178.
- Gilroyed, B. H., Reuter, T., Chu, A., Hao, X., Xu, W., McAllister, T. A. (2010). Anaerobic digestion of specified risk materials with cattle manure for biogas production. *Biores. Technol.*, 101, 15, 5780–5785.
- Goberna, M., Gadermaier, M., Franke-Whittle, I. H., García, C., Wett, B., Insam, H. (2015). Start-up strategies in manure-fed biogas reactors: Process parameters and methanogenic communities. *Biomass Bioenerg.*, 75, 46–56.
- Gołaszewski, J. (2011). Wykorzystanie substratów pochodzenia rolniczego w biogazowniach w Polsce. *Post. Nauk Roln.*, 2, 69–94.
- Gołębiewski, M. (2016). *Jak zrobić dobrą kiszonkę*. Olsztyn: Warm.-Maz. Ośr. Doradz. Roln.
- Grabarczyk, R., Urbaniec, K. (2015). Wykorzystanie wysłodków buraczanych do produkcji biopaliw metodami fermentacyjnymi. *Konf. Nauk. Polit. Warsz. Młodzi dla Techniki*. Płock.

- Grala, A., Dudek, M., Zieliński, M., Dębowski, M. (2011). Porównanie w wydajności produkcji biogazu w procesie fermentacji metanowej wybranych roślin energetycznych. *Rocz. Ochr. Środ.*, 13, 1359–1372.
- Gurung, N., Ray, S., Bose, S., Rai, V. (2013). A broader view: microbial enzymes and their relevance in industries, medicine and beyond. *BioMed Res. Int.* ID 329121, 18.
- GUS (2017). *Rocznik statystyczny rolnictwa*. Warszawa: GUS.
- Hartmann, S., Helmut, D. (2011). The economics of sugar beets in biogas production. *Energ. Prod., Landtechn.*, 66, 4, 250–253.
- Hauser, P., Heinrichs, H. U., Gillessen, B., Müller, T. (2018). Implications of diversification strategies in the European natural gas market for the German energy system. *Energy*, 151, 442–454.
- Henkelmann, G., Meyer, Z. U., Köcker, K., Götz, J., Beck, J. (2010). Schlüsselparameter zur Kontrolle des Gärprozesses und Motivation, Voraussetzung und Möglichkeiten für die Prozessüberwachung. *LfL – Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft*.
- Herrmann, C., Idler, C., Heiermann, M. (2015). Improving aerobic stability and biogas production of maize silage using silage additives. *Biores. Technol.*, 197, 393–403.
- Holm-Nielsen, J. B., Oleskiewicz-Popiel, P. (2013). The biogas handbook: science, production and applications. *Proc. Contr. Biogas Plants*, 228–247.
- Imhoff, K., (1938). *Sedimentation and digestion in Germany*. W: L. Pearse (red.), *Modern sewage disposal*. Lancaster: Lancaster Press.
- ISO (1993). *Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)*. Geneva: ISO.
- Jabłoński, S., Vogt, A., Kułażyński, M., Łukaszewicz, M. (2014). *Monitoring i sterowanie procesem technologicznym biogazowni*. Wrocław: Wyd. Polit. Wroc.
- Jędrejek, A., Jarosz, Z. (2016). Regionalne możliwości produkcji biogazu rolniczego. *Rocz. Nauk. Stow. Ekon. Roln. Agrobiz.*, 18, 6, 61–66.
- Kamiński, E., Markiewicz, W. (2014). *Technika nawożenia nawozami naturalnymi. Fałenty – Kłudzienko: Inst. Technol.-Przyrodn. Mazowiecki Ośrodek Badawczy w Kłudzienku*.
- Kasprzycka, A. (2011). Przyczyny zakłóceń procesu fermentacji metanowej. *Aut. Techn. Eksp. Syst. Transp.*, 10, 224–228.
- Kasza, H. (2015). The study on specific electrical conductivity of water precipitation in Bielsko-Biała region. *Ecol. Eng.*, 41, 166–172.
- Kazmierowicz, J. (2014). Organic waste used in agricultural biogas plants. *J. Ecol. Eng.*, 15, 2, 88–92.
- Komisja Europejska (2014). *Przewodnik po analizie kosztów i korzyści projektów inwestycyjnych. Narzędzie analizy ekonomicznej polityki spójności 2014–2020*. Warszawa.
- Konieczka, P., Namieśnik, J. (2007). *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*. Warszawa: WNT.
- Kowalczyk-Juśko, A., Szymańska, M. (2015). *Poferment nawozem dla rolnictwa*. Warszawa: Fundacja na rzecz Rozwoju Polskiego Rolnictwa.
- Kowalska, A. (2017). Charakterystyka roślin energetycznych jako potencjalnego surowca do produkcji biogazu. *Eliksir*, 1, 5, 11–15.

- Kowalski, Z., Makara, A., Fijorek, K. (2013). Changes in the properties of pig manure slurry. *Acta Biochim. Pol.*, 60, 4, 845–850.
- Koziński, M. H. (2016). Selected initiatives of European union in the aspect of marine environment protection. *Zesz. Nauk. Akad. Mors. Gdyn.*, 97, 12, 87–98.
- Kozłowski, K., Dach, J., Lewicki, A., Cieślik, M., Czekala, W., Janczak, D. (2016). Environmental and process parameters of methane fermentation in continuously stirred tank reactor (CSTR). *Ecol. Eng.*, 50, 12, 153–160.
- Król, A. (2011). Kiszonki – cenny substrat do produkcji biogazu. *Aut. Techn. Eksp. Syst. Transp.*, 10, 249–254.
- Kukier, E., Kwiatek, K., Grenda, T., Goldsztejn, M. (2014). Mikroflora kiszonek. *Życ. Wet.*, 89, 12, 1031–1036.
- Kundzewicz, Z. W. (2011). Climate changes, their reasons and effects – observations and projections. *Landform Anal.*, 15, 39–49.
- Kurus, J. (2006). Content of some nutrients and mineral components in sugar beet depending on nitrogen fertilization and methods of weed control. *Acta Agrophys.*, 8, 3, 671–680.
- Kushkevych, I., Vítězová, M., Vítěz, T., Bartoš, M. (2017). Production of biogas: relationship between methanogenic and sulfate-reducing microorganisms. *Open Life Sci.*, 12, 82–91.
- Kwaśny, J., Banach, M., Kowalski, Z. (2012). Technologies of biogas production from different sources – a review. *Techn. Trans. Chem.*, 2-Ch, 17, 83–102.
- Kwaśny, J., Kowalski, Z., Banach, M. (2011). Fertilizer properties of pig slurry in the context of selected macro- and micronutrients content. *Techn. Trans. Chem.*, 2-Ch, 10, 108–120.
- Kwiecińska, A. (2013). Ekologiczne zagospodarowanie gnojowicy z wykorzystaniem technik membranowych. 12, Gliwice: Polit. Śl.
- Lebiocka, M., Pawłowski, A. (2009). Biometanizacja metodą zrównoważonej utylizacji odpadów. *Środ.-Pom. Tow. Nauk. Ochr. Środ.*, 11, 1257–1266.
- Ledakowicz, S., Krzystek, L. (2005). Wykorzystanie fermentacji metanowej w utylizacji odpadów z przemysłu rolno-spożywczego. *Biotechnologia*, 70, 165–183.
- Li, Y. Y., Sasaki, H., Yamashita, K., Seki, K., Kamigochi, I. (2002). High-rate methane fermentation of lipid-rich food wastes by a high-solids co-digestion process. *Water Sci. Technol.*, 45, 12, 143–150.
- Linke, B., Heiermann, M., Plöchl, M., Kenkmann, T., Höhne, B., Dahle, S. (2006). Biogas in der Landwirtschaft Leitfaden für Landwirte und Investoren im Land Brandenburg. Ministerium für Ländliche Entwicklung, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Brandenburg.
- Lynd, L. R., Weimer, P. J., Zyl, W. H., Pretorius, I. S. (2002). Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 66, 3, 506–577.
- Łagocka, A., Kamiński, M., Cholewiński, M., Pospolita, W. (2016). Korzyści ekologiczne ze stosowania pofermentu z biogazowni rolniczych jako nawozu organicznego. *Kosmos. Probl. Nauk Biol.*, 65, 4(313), 601–607.
- MAE (2009). Biogaz rolniczy – produkcja i wykorzystanie. Warszawa: Mazowiecka Agencja Energetyczna.

- Majoch, A., Jabłońska, M. M. (2013). Bioodpady jako nowe źródło energii odnawialnej. *Nafta-Gaz*, 69, 9, 673–682.
- Mameri, A., Tabet, F. (2016). Numerical investigation of counter-flow diffusion flame of biogas-hydrogen blends: Effects of biogas composition, hydrogen enrichment and scalar dissipation rate on flame structure and emissions. *Int. J. Hydr. Energ.*, 41, 2011–2022.
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X., Ren, G. (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, 45, 540–555.
- Marszałek, M., Kowalski, Z., Makara, A. (2014). Physicochemical and microbiological characteristics of pig slurry. *Techn. Trans. Chem.*, 111, 1-Ch 81–91.
- Matulaitis, R., Juškieńė, V., Juška, R. (2015). Measurement of methane production from pig and cattle manure in Lithuania. *Zemdir.-Agric.*, 102, 1, 103–110.
- Matusiak, K., Gutarowska, B., Borowski, S. (2013). Characteristics of microorganisms able to remove volatile odor compounds from poultry manure. *Water Environ. Rural Areas*, 13, 41, 889–101.
- Maurer, M., Winkler, J. P. (1980). *Biogas – Theoretische Grundlagen. Bau und Betrieb von Anlagen*. Karlsruhe: Verlag C. F. Müller.
- Mazur, T., Wojtas, A. (1983). Zawartość suchej masy i makroskładników w pomociu drobiowym. *Rocz. Glebozn.*, 34, 3, 113–120.
- McCarty, P. L. (2001). The development of anaerobic treatment and its future. *Water Sci. Technol.*, 44, 8, 149–156.
- Miroshnichenko, I., Lindner, J., Lemmer, A., Oechsner, H., Vasilenko, I. (2016). Anaerobic digestion of sugar beet pulp in Russia. *Landtechnik*, 71, 6, 175–185
- Molaeya, R., Bayrakdara, A., Sürmelia, R. Ö., Callia. (2018). Anaerobic digestion of chicken manure: Mitigating process inhibition at high ammonia concentrations by selenium supplementation. *Biomass Bioenerg.*, 108, 439–446.
- Montusiewicz, A. (2012). *Współfermentacja osadów ściekowych i wybranych kosubstratów jako metoda efektywnej biometanizacji*. Lublin: PAN Kom. Inż. Środ.
- Moral, R., Perez-Murcia, M. D., Perez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., Paredes, C. (2004). Estimation of nutrient values of pig slurries in Southeast Spain using easily determined properties. *Waste Manage.*, 25, 719–725.
- Moroń, Z. (2003). *Pomiary przewodności elektrycznej cieczy przy małych częstotliwościach*. Wrocław: Ofic. Wyd. Polit. Wrocł.
- Mulka, R., Szlachta, J., Szulczewski, W. (2011). Modelowanie przebiegu fermentacji bez-tlenowej w oparciu o podstawowe czynniki sterujące procesem. *Inż. Roln.*, 9, 134, 145–151.
- Müller, F. P. C., Maack, G. C., Buescher, W. (2017). Effects of biogas substrate recirculation on methane yield and efficiency of a liquid-manure-based biogas plant. *Energies*, 10, 325, 1–11.
- Muscolo, A., Settineri, G., Papalia, T., Attinà, E., Basile, C., Panuccio, M. R. (2017). Anaerobic co-digestion of recalcitrant agricultural wastes: Characterizing of biochemical parameters of digestate and its impacts on soil ecosystem. *Sci. Total Environ.*, 586, 746–752.

- Myczko, A., Myczko, R., Kołodziejczyk, T., Golimowska, R., Lenarczyk, J., Janas, Z., Kliber, A., Karłowski, J., Dolska, M. (2011). Budowa i eksploatacja biogazowni rolniczych. Poradnik dla inwestorów zainteresowanych budową biogazowni rolniczych. Warszawa: Wyd. ITP.
- Navickas, K., Venslauskas, K., Petrauskas, A., Zuperka, V. (2013). Influence of temperature variation on biogas yield from industrial wastes and energy plants. *Eng. Rural Dev. Jelgava*, 23-24.05.2013, 405–410.
- Nie, H., Fabian Jacobi, H., Strach, K., Xu, C., Zhou, H., Liebetrau, J. (2015). Mono-fermentation of chicken manure: Ammonia inhibition and recirculation of the digestate. *Biores. Technol.*, 178, 238–246.
- Niu, Q., Hojo, T., Qiao, W., Qiang, H., Li Y. Y. (2014). Characterization of methanogenesis, acidogenesis and hydrolysis in thermophilic methane fermentation of chicken manure. *Chem. Eng. J.*, 244, 587–596.
- Niu, Q., Qiao, W., Qiang, H., Hojo, T., Li, Y. Y. (2013). Mesophilic methane fermentation of chicken manure at a wide range of ammonia concentration: Stability, inhibition and recovery. *Biores. Technol.*, 137, 358–367.
- Obrycka, E. (2014). Social and economic benefits from building agricultural biogas plants. *Ekon. Org. Gosp. Żywn.*, 107, 163–176.
- Ogrodowczyk, D., Olejnik, T. P., Kaźmierczak, M., Brzeziński, S., Baryga, A. (2016). Economic analysis for biogas plant working at sugar factory. *Biotechnol. Food Sci.*, 80, 2, 129–136.
- O’Keefe, D. M., Chynoweth, D. P. (2000). Influence of phase separation, leachate recycle and aeration on treatment of municipal solid waste in simulated landfill cells. *Biores. Technol.*, 72, 55–66.
- Oleszek, M., Krzemińska, I. (2017). Enhancement of biogas production by co-digestion of maize silage with Common Goldenrod Rich in Biologically Active Compounds. *BioResources*, 12, 1, 704–714.
- Oniszk-Popławska, A., Curkowski, A., Wiśniewski, G., Dziamski, P. (2011). Energia w gospodarstwie rolnym. Warszawa: Fund. Instytut na rzecz Ekorozwoju.
- Ostrem, K. (2004). Greening waste: anaerobic digestion for treating the organic fraction of municipal solid wastes. M.S. thesis. Columbia: Columbia Univ. Earth Res. Eng.
- Owczuk, M., Matuszewska, A., Kruczyński, W. (2014). Ocena wpływu wybranych surowców pochodzenia rolniczego na skład chemiczny i uzysk biogazu. *Zesz. Nauk. Inst. Poj.*, 1, 97, 153–162.
- Owczuk, M., Waradzińska, D., Zamojska-Jaroszewicz, A., Matuszewska, A. (2013). The use of biodegradable waste to produce biogas as an alternative source of renewable energy. *Stud. Ecol. Bioeth.*, 11, 3, 133–144.
- Pääkkönen, A., Tolvanen, H., Rintala, J. (2018). Techno-economic analysis of a power to biogas system operated based on fluctuating electricity. *Renew. Energ.*, 117, 166–174.
- Pach-Gurgul, A. (2014). Energetyka odnawialna Unii Europejskiej w warunkach kryzysu gospodarczego. *Pr. Kom. Geogr. Przem. Pol. Tow. Geogr.*, 27, 130–147.
- Pawlak, J. (2013). Biogas from the agriculture – benefits and barriers. *Probl. Agric. Eng.*, 3, 81, 99–108.

- Pessuto, J., Scopel, B. S., Perondi, D., Godinho, M., Dettmer, A. (2016). Enhancement of biogas and methane production by anaerobic digestion of swine manure with addition of microorganisms isolated from sewage sludge. *Proc. Safety Environ. Prot.*, 104, 233–239.
- Pfeifer & Langen Polska S.A. (2010). *Wysłodki prasowane – interesujące informacje dotyczące zakiszania i skarmiania*. Bonn: Verein der Zuckerindustrie (VdZ) Am Hofgarten 8, 53113.
- Piechocki, J., Sołowiej, P., Neugebauer, M. (2010). Gazyfikacja biomasy odpadowej z produkcji rolniczej. *Inż. Roln.*, 5, 123, 2019–2024.
- Piechocki, J., Sołowiej, P., Neugebauer, M. (2015). The use of biomass for electric power production in polish power plants. *Hung. Agric. Eng.*, 28, 19–22.
- Pilarska, A., Pilarski, K., Boniecki, P., Dobrzański, K. (2014a). Wpływ rozwoju biogazowni w Polsce na dywersyfikację źródeł dochodów w rolnictwie. *Techn. Roln. Ogrodn. Leśn.*, 1, 10–12.
- Pilarska, A., Pilarski, K., Dach, J., Boniecki, P. (2014b). Nowoczesne metody oraz perspektywy zagospodarowania nawozów naturalnych. *Techn. Roln. Ogrodn. Leśn.*, 2, 9–11.
- Pilarski, K., Dach, J., Mioduszevska, N. (2010). Comparison of efficiency of methane production from liquid muck and dung. *J. Res. Appl. Agric. Eng.*, 55, 78–81.
- Piowar, A., Dzikuć, M., Adamczyk, J. (2016). Agricultural biogas plants in Poland – selected technological, market and environmental aspects. *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, 58, 69–74.
- PN-EN ISO 11855:2009 – oznaczanie zawartości siarki.
- PN-EN 12176:2004 – oznaczanie wartości pH metodą potencjometryczną.
- PN-EN 12879:2004 – wyznaczanie strat prażenia metodą wagową.
- PN-EN 12880:2004 – wyznaczanie pozostałości suchej metodą wagową.
- PN-EN ISO 5667–13:2011 – metodyka pobierania próbek do badań chemicznych i fizycznych.
- PN-ISO 11265+ACI:1997, PN-EN27888:1999 – wyznaczanie przewodności elektrycznej właściwej.
- Podeszwa, E., Biernat, K. (2014). Biogas as an alternative energy source. *Stud. Ecol. Bioeth.*, 12/2, 135–154.
- Podkówka, W. (2007). Biopaliwa dziś i jutro. *Przeł. Hod.*, 9, 21–25.
- Pokój, T., Gusiatin, Z. M., Bułkowska, K., Dubis, B. (2014). Production of biogas using maize silage supplemented with residual glycerine from biodiesel manufacturing. *Arch. Environ. Prot.*, 40, 4, 17–29.
- Popp, J., Lakner, Z., Harangi-Rákos, M., Fári, M. (2014). The effect of expansion: Food, energy, and environment. *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, 32, 559–578.
- Prask, H., Szlachta, J., Fugol, M., Kordas, L., Lejman, A., Tużnik, F., Tużnik, F. (2018). Sustainability biogas production from ensiled plants consisting of the transformation of the digestate into a valuable organic-mineral granular fertilizer. *Sustainability*, 10, 585, 1–13.
- Pronobis, Ł., Dworecki, Z., Adamski, M., Fiszer, A. (2014). Znaczenie recykulacji fermentującego substratu między komorą główną i pofermentacyjną biogazowni rolniczej w odniesieniu do wybranych parametrów kontrolnych procesu. *Techn. Roln. Ogrodn. Leśn.*, 6, 10–12.

- Rabajczyk, A. (2009). Stabilność klatratów metanu a środowisko. *Rocz. Świętokrz. Ser. B – Nauki Przyr.*, 30, 39–55.
- Redlarski, G., Piechocki, J., Dąbkowski, M. (2013). Reducing air pollutant emissions from the residential sector by switching to alternative energy sources in single-family homes. *Pol. J. Environ. Stud.*, 22, 1, 197–203.
- Rieke, C., Stollenwerk, D., Dahmen, M., Pieper, M. (2018). Modeling and optimization of a biogas plant for a demand-driven energy supply. *Energy*, 145, 657–664.
- Rogulska, M., Grzybek, A., Szlachta, J., Tys, J., Krasuska, E., Biernat, K., Bajdar, K. (2011). Powiązanie rolnictwa i energetyki w kontekście gospodarki niskoemisyjnej w Polsce. *Pol. J. Agron.*, 7, 92–101.
- Romaniuk, W., Karbowy, A., Łukaszuk, M. (2008). Wymagania formalno-prawne projektowania i budowy biogazowni rolniczych. *Probl. Inż. Roln.*, 4, 161–171.
- Ruiz, D., San Miguel, G., Corona, B., Gaitero, A., Domínguez, A. (2018). Environmental and economic analysis of power generation in a thermophilic biogas plant. *Sci. Total Environ.*, 633, 1418–1428.
- Ruszel, M. (2017). Evaluation of the security of natural gas supplies to Poland: the present state and the 2025 perspective. *Energ. Policy J.*, 20, 1, 5–22.
- Rutkowski, K. (2011). Analiza wydajności oraz składu biogazu w biogazowni o mocy 1 MW. *Inż. Roln.*, 6, 131, 173–178.
- Sadecka, Z., Suchowska-Kisielewicz, M., (2016a). The possibility of using organic substrates in the fermentation process. *Ann. Set Environ. Prot.*, 18, 400–413.
- Sadecka, Z., Suchowska-Kisielewicz, M. (2016b). Ko-fermentacja pomiotu kurzego. *Ann. Set Environ. Prot.*, 18, 609–625.
- Sajnóg, N., Wójcik, J. (2013) Possibilities of developing degraded and uncultivated lands in consolidation. *Infrastruct. Ecol. Rural Areas*, 2/2, 155–166.
- Sałagan, P. (2012). Fragmentation of substrates used for biogas production. *Agric. Eng.*, 2, 137, 2, 279–286.
- Samarappuli, D., Berti, M. T. (2018). Intercropping forage sorghum with maize is a promising alternative to maize silage for biogas production. *J. Clean. Prod.*, 194, 515–524.
- Sawatdeenarunat, C., Surendra, K. C., Takara, D., Oechsner, H., Khanal, S. K. (2015). Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenges and opportunities. *Biores. Technol.*, 178, 178–186.
- Scarlat, N., Dallemand, J. F., Fahl, F. (2018). Biogas: developments and perspectives in Europe. *Renew. Energ.*, doi: 10.1016/j.renene.2018.03.006.
- Schattauer, A., Scholwin, F., Gattermann, H., Weiland, P., Niebaum, A., Kaltschmitt, M. (2006). *Handreichung Biogasgewinnung und-nutzung*. Leipzig: Institute für Energetik und Umwelt GmbH.
- Schlegel, M., Kanswohl, N., Rössel, D., Sakalauskas, A. (2008). Essential technical parameters for effective biogas production. *Agron. Res.*, 6, 341–348.
- Scholwin, F., Micel, J., Schröder, G., Kalies, M. (2006). *Ökologische Analyse einer Biogasnutzung aus nachwachsenden Rohstoffen*. Leipzig: Institut für Energetik und Umwelt GmbH.

- Schriewer, M. (2011). Prozessführung und Überwachung der Prozessstabilität im Fermenter. Göttingen: 2. Göttinger Weiterbildung zum Energiewirt – Fachrichtung Biogas, 2 March.
- Shah, F. A., Mahmood, Q., Rashid, N., Pervez, A., Raja, I. A., Shah, M. M. (2015). Co-digestion, pretreatment and digester design for enhanced methanogenesis. *Renew. Sustain. Energ.*, 42, 627–642.
- Sikora, J. (2012). The research on efficiency of biogas production from organic fraction of municipal solid waste mixed with agricultural biomass. *Infrastr. Ecol. Rural Areas*, 2, 4, 89–98.
- Sikora, J., Jagodziński, B. (2018). Determination of quantity of biogas yield from co-substrate in the biogas installation. *Infrastr. Ecol. Rural Areas*, 2, 1, 505–5016.
- Silva dos Santos, I. F., Braz Vieirab, N. D., Bruni de Nóbregac, L. G., Barrosa R. M., Tiago Filhoa, G. L. (2018). Assessment of potential biogas production from multiple organic wastes in Brazil: Impact on energy generation, use, and emissions abatement. *Res. Conserv. Rec.*, 131, 54–63.
- Skowron, K., Bauza-Kaszewska, J., Kaczmarek, A., Budzyńska, A., Gospodarek, E. (2015). Mikrobiologiczne aspekty gospodarki gnojowicą. *Post. Mikrobiol.*, 54, 3, 235–249.
- Smurzyńska, A., Dach, J., Czekala, W. (2016). Technologies to reduce emissions of noxious gases resulting from livestock farming. *Ecol. Eng.*, 47, 189–198.
- Stańczyk, K., Ludwik, M. (2003). Uprawy roślin energetycznych – możliwości zagospodarowania nieużytków i użytków rolnych, na których produkcja rolnicza jest nieopłacalna. *Górn. Środ.*, 3, 71–81.
- Staszewska, E., Pawłowska, M. (2011). Characteristics of emissions from municipal waste landfills. *Environ. Prot. Eng.*, 37, 4.
- Stazi, V., Tomei, M. C. (2018). Enhancing anaerobic treatment of domestic wastewater: State of the art, innovative technologies and future perspectives. *Sci. Total Environ.*, 635, 78–91.
- Stefaniuk, M., Bartmiński, P., Różyło, K., Dębicki, R., Oleszczuka, P. (2015). Ecotoxicological assessment of residues from different biogas production plants used as fertilizer for soil. *J. Hazard. Mat.*, 298, 195–202.
- Stejskal, B. (2008). Practical experience from biogas station. *Infrastr. Ecol. Rural Areas*, 9, 125–135.
- Stoknes, K., Scholwin, F., Krzesiński, W., Wojciechowska, E., Jasińska, A. (2016). Efficiency of a novel “Food to waste to food” system including anaerobic digestion of food waste and cultivation of vegetables on digestate in a bubble-insulated greenhouse. *Waste Manage.*, 56, 466–476.
- Stürmer, B. (2017). Feedstock change at biogas plants. Impact on production costs. *Biomass Bioenerg.*, 98, 228–235.
- Suhartini, S. (2014). The anaerobic digestion of sugar beet pulp. Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy. Southampton: Univ. Southampton.
- Sun, Z. Y., Yamaji, S., Cheng, Q. S., Yang, L., Yue-Qin, T., Kida, K. (2014). Simultaneous decrease in ammonia and hydrogen sulfide inhibition during the thermophilic anaerobic digestion of protein-rich stillage by biogas recirculation and air supply at 60°C. *Proc. Biochem.*, 49, 12, 2214–2219.

- Szwarc, D., Zieliński, M., Dębowski, M., Kupczyk, K., Rokicka, M., Hajduk, A. (2015). Określenie efektywności produkcji biogazu fermentacyjnego z kiszonki kukurydzy i kiszonki słomy kukurydzianej w oparciu o pomiary respirometryczne. *Logist. – Nauka*, 4, 9836–9843.
- Szwarc, M., Kupczyk, A., Borowski, P., Sikora, M., Będkowski, W., Stasiak-Panek, J., Piechocki, J. (2015). Stan aktualny, atrakcyjność i perspektywy sektora biogazu rolniczego w Polsce. *Gosp. Mater. Logist.*, 4, 2–13.
- Świątkowska, J. (2012). Energy security as the basis for the contemporary national security of Poland. *Stud. Politol.*, 8, 154–175.
- Trad, Z., Fontaine, J. P., Larroche, C., Vial, C. (2016). Multiscale mixing analysis and modeling of biohydrogen production by dark fermentation. *Renew. Energ.*, 98, 264–282.
- Vindis, P., Mursec, B., Janzekovic, M., Cus, F. (2009). The impact of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion on biogas production. *J. Achiev. Mater. Manufact. Eng.*, 36, 2 192–198.
- Weiland, P. (2010). Biogas production: current state and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 85, 4, 849–860.
- Weitemeyer, S., Kleinhans, D., Vogt, T., Agert, C. (2015). Integration of renewable energy sources in future power systems: the role of storage. *Renew. Energ.*, 75, 14–20.
- Wiącek, D., Tys, J. (2015). Biogaz – wytwarzanie i możliwości jego wykorzystania. *Acta Agrophys. Monogr.* 1. Lublin.
- Wieremiej, W. (2016). Przydatność kurzeńców w nawożeniu kukurydzy (*Zea mays* L.) i ich wpływ na wybrane właściwości gleby. *Rozpr. dokt. Siedlce: Uniw. Przyr. Hum.*
- Wille, Th., Vorlop, K. D. (2004). Industrial bioconversion of renewable resource as an alternative to conventional chemistry. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 66, 131–142.
- Wiśniewski, G. (2006). Systemowe uwarunkowania wykorzystania odnawialnych źródeł energii w Polsce. *Inst. Energetyki Odnawialnej, EC BREC IEO*, 1–7.
- Wiśniewski, G., Dziamski, P., Kunikowski, G., Ligus, M., Curkowski, Michałowska-Knap, K., Rosołek, K., Oniszk-Popławska, A., Więcka, A., Mroszkiewicz, T. (2013). Analiza dotycząca możliwości określenia wysokości wsparcia dla poszczególnych technologii OZE w kontekście realizacji „Krajowego planu działania w zakresie energii ze źródeł odnawialnych”. *Warszawa: 6, 2, 131–142.*
- Worwąg, M., Neczaj, E., Grosser, A., Krzemińska, D. (2011). Methane production from fat-rich materials. *Civil Environ. Eng. Rep.*, 6, 147–162.
- Woźniak, E., Twardowski, T. (2018). The bioeconomy in Poland within the context of the European Union. *New Biotechnol.*, 40, 96–102.
- Wu, W., Chen, Yo., Faisal, S., Khan, A., Chen, Z., Ling, Z., Liu, P., Li, X. (2016). Improving methane production in cow dung and corn straw co-fermentation systems via enhanced degradation of cellulose by cabbage addition. *Sci. Rep.*, 6, 1–8.
- Yan, L., Yea, J., Zhanga, P., Xua, D., Wua, Y., Liua, J., Zhanga, H., Fanga, W., Wanga, B., Zenga, G. (2018). Hydrogen sulfide formation control and microbial competition in batch anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater sludge: Effect of initial sludge pH. *Biores. Technol.*, 259, 67–74.

- Yang, L., Huang, Y., Zhao, M., Huang, Z., Miao, H., Xu, Z., Ruan, W. (2015). Enhancing biogas generation performance from food wastes by high-solids thermophilic anaerobic digestion: Effect of pH adjustment. *Int. Biodeter. Biodegr.*, 105, 153–159.
- Zabranska, J., Pokorna, D. (2018). Bioconversion of carbon dioxide to methane using hydrogen and hydrogenotrophic methanogens. *Biotechnol. Adv.*, 36, 707–720.
- Zawadzka, D., Kurdyś-Kujawska, A. (2015). Diversification of income sources and their significance in the risk management of farms. *Finanse Rynki Finans. Ubezpiecz.*, 74, 1, 619–628.
- Zhao, Y., Wu, J., Yuan, X., Zhu, W., Wang, X., Cheng, X., Cui, Z. (2017). The effect of mixing intensity on the performance and microbial dynamics of a single vertical reactor integrating acidogenic and methanogenic phases in lignocellulosic biomass digestion. *Biores. Technol.*, 238, 542–551.
- Zhou, J., Zhang, R., Liu, F., Yong, X., Wu, X., Zheng, T., Jiang, M., Jia, H. (2016). Biogas production and microbial community shift through neutral pH control during the anaerobic digestion of pig manure. *Biores. Technol.*, 217, 44–49.
- Ziemiński, K., Frąc, M. (2012). Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms. *Afr. J. Biotechnol.*, 11, 18, 4127–4139.
- Ziemiński, K., Romanowska, I., Kowalska-Wentel, M., Cyran, M. (2014). Effects of hydrothermal pretreatment of sugar beet pulp for methane production. *Biores. Technol.*, 166, 187–193.
- Ziemiński, K., Kowalska-Wentel, M. (2017) Effect of different sugar beet pulp pretreatments on biogas production efficiency. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 181, 1211–1227.