3. KONFERENCJA ODPADY ULEGAJĄCE BIODEGRADACJI

Wyzwania technologiczne

- jak dobrać technologię do dostępnych substratów

SESJA II
BIOGAZ I BIOMETAN – TECHNOLOGIA, SUBSTRATY, EFEKTYWNOŚĆ

dr hab. inż. Agnieszka Pilarska, prof. UPP

dr hab. inż. Krzysztof Pilarski, prof. UPP

OLSZTYN, 03-05 MARCA 2026

1. Cel i kontekst: substraty dostępne lokalnie

2. Właściwości chemiczne substratów (ryzyka, ograniczenia, potencjał metanowy)

3. Właściwości reologiczne (transport, mieszanie, zużycie energii, stabilność)

4. Wyzwania technologiczne i dobór technologii
(mokre/suche, CSTR/tłokowe, wstępna obróbka)

5. Wnioski

© [Nazwa organizacji] • [Rok]

Fermentacja metanowa to nie „jedna technologia”, tylko **zestaw kompromisów** między:

1. Chemią substratu (C/N, białko/tłuszcz/włókno, popiół, zasolenie)

2. Fizykochemią układu (buforowość, specjacja NH_3/NH_4^+, $CO_2/HCO_3^-/CO_3^{2-}$, rozpuszczalność i transfer gazu),

3. Reologią (lepkość pozorna, granica płynięcia, tiksotropia, frakcja stała/sucha masa).

Te trzy „osie” determinują: typ reaktora (CSTR - ciągły reaktor zbiornikowy z mieszaniem/plug-flow -reaktor przepływu tłokowego/sucha fermentacja beztlenowa), intensywność mieszania, układ podawania i higienizacji, strategię kofermentacji oraz konieczne zabiegi wstępne (rozdrabnianie, separacja, rozcieńczanie, dozowanie mikroelementów, kontrola pH/alkaliczności).

Ramą porządkującą jest podejście **ADM1**:

hydroliza → kwasogeneza → octanogeneza → metanogeneza + równowagi jonowe i transfer gaz–ciecz.

Chemia:

Frakcje biodegradowalne i inhibitory

(białko → TAN (NH_4^++NH_3)/FAN (NH_3), tłuszcze → LCFA długołańcuchowe kwasy tłuszczowe, siarka → H_2S), plus mikroelementy.

Fizykochemia:

Bufor (alkaliczność) - to zdolność cieczy w fermentorze do przeciwstawiania się zmianom pH – czyli do „wchłaniania" dopływu kwasów (głównie VFA) bez gwałtownego spadku pH, pH, przewodność/zasolenie, równowagi CO_2 i NH_3 oraz wpływ temperatury.

Reologia i fizyka przepływu:

Czy medium jest newtonowskie - medium (ciecz) jest newtonowskie, jeśli jego lepkość jest stała – tzn. nie zależy od szybkości ścinania (czyli od tego, jak mocno/ szybko je mieszasz lub jak szybko płynie w rurze)?

Jak rośnie lepkość z SM i z włóknem?

Czy występuje sedymentacja/flotacja?

Dopiero na końcu mapujemy to na technologię:

reaktor + mieszanie + pompy + pretreatment + monitoring.

Stabilność AD jest zwykle ograniczana przez wąskie gardła:

Kinetyczne: hydroliza włókna (celuloza/hemiceluloza/lignina) vs. szybka fermentacja cukrów/alkoholi → ryzyko „zakwaszenia” (LKT).

Termodynamiczne: syntrofia (propionian/maślan) wymaga bardzo niskiego p(H_2);
przy zaburzeniach rośnie propionian, spada tempo.

Inhibicyjne: wolny amoniak (FAN), LCFA, siarkowodór, wysokie zasolenie.

Transportowe: słaby transfer masy w „gęstych” układach (wysoka lepkość, granica płynięcia),
strefy martwe, kożuch, sedymentacja.

Wniosek technologiczny: czasem „problem biochemiczny” jest w praktyce problemem reologicznym (brak mieszania/transportu) i odwrotnie.

Podział praktyczny wg dominującej frakcji:

Cukry/alkohole/serwatki/odpady łatwofermentujące: wysoka szybkość tworzenia LKT → wymaga dużej pojemności buforowej, dobrego mieszania i kontroli OLR obciążenie organiczne reaktora.

Białkowe (wysokie N): ryzyko: całkowity amoniak/wolny amoniak → dobór temperatury/pH i ewentualnie strategii obniżania wolnego amoniaku (rozcieńczanie, kofermentacja wysokowęglowa, sterowanie pH).

Tłuszczowe: wysoki potencjał CH_4, ale LCFA adsorbują się na biomasie i blokują transport → preferowane dozowanie porcjami, dobre rozproszenie, często separacja/temperowanie.

Lignocelulozowe (kiszonki, słoma, frakcja zielona): limit hydrolizy i często reologia „włóknista” → potrzeba rozdrabniania, maceracji, ewentualnie procesu suchego / plug-flow.

Minimalny zestaw analityczny do decyzji technologicznej:

TS/VS + rozkład cząstek (jakie wielkości) → warunkuje reologię, pompownie, ryzyko sedymentacji i kożucha.

C/N + frakcja białka → predykcja TAN oraz zapotrzebowania na bufor (wodorowęglany).

Tłuszcze - trójglicerydy/ LCFA ryzyko → strategia dozowania i mieszania.
Włókno → szybkość hydrolizy i reologia (sieć włóknista).

Alkaliczność (TAC), LKT, pH → „zdrowie” układu kwasowo-zasadowego; relacja KLT/TAC jako wskaźnik ryzyka.
S (siarczany/siarka ogólna) → H_2S w biogazie, korozja i inhibicja.

Decyzja technologiczna powinna wynikać z bilansu: szybkość generacji kwasów vs. zdolność ich neutralizacji i konwersji do CH_4.

W AD nie „TAN zabija”, tylko FAN (NH_3).

Specjacja zależy od pH i temperatury: im wyższe pH i T, tym większy udział NH_3.

NH_3 dyfunduje przez błony komórkowe, rozstraja gradient protonowy i powoduje stres energetyczny, co zwykle skutkuje spadkiem metanogenezy i akumulacją LKT.

Konsekwencje technologiczne: przy substratach wysokobiałkowych projektuj proces tak, by nie windować wolnego NH_3:

rozsądne pH operacyjne, ostrożna termofilia, kofermentacja, wysoka i stabilna alkaliczność; kontrola OLR i mieszania jest kluczowa, bo lokalne „kieszenie” wysokiego pH/LKT mogą destabilizować nawet gdy średnie parametry wyglądają dobrze.

Dodatkowo: inhibitory często działają synergicznie (NH_3 + VFA), więc tolerancja zależy od całej matrycy chemicznej.

Reologia determinuje, czy w reaktorze naprawdę masz CSTR, czy tylko „zbiornik z mieszadłem”.

Typowe osady/digestaty i układy kiszonkowe wykazują: nienewtonowskość,granicę płynięcia,często tiksotropię i tworzenie struktur (floki kłaczki/agregaty tworzone w zawiesinie przez drobne cząstki stałe i mikroorganizmy, które „sklejają się” w większe struktury, sieci włókien).

Skutek: w praktyce rośnie ryzyko stref martwych, sedymentacji piasku/popiołu i flotacji tłuszczy.

Mieszanie w AD nie służy „zwiększeniu reakcji” wprost, tylko:
(1) stabilizacji pH/LKT lokalnie,
(2) usuwaniu H_2 z mikrośrodowisk syntroficznych,
(3) zapobieganiu kożuchowi i sedymentacji,
(4) poprawie transferu gaz–ciecz.

W ciężkich mediach często wygrywają: mieszadła wolnoobrotowe o dużej średnicy, recyrkulacja, dysze strumieniowe, a w układach włóknistych — rozwiązania te ograniczające nawijanie.

Wniosek decyzyjny: jeśli reologia „wymusza” ogromną moc mieszania, to taniej i stabilniej przejść na technologię suchą/plug-flow albo zrobić preseparację frakcji stałej.

Pretreatment ma sens tylko, jeśli „płacisz - eliminujesz” za usunięcie wąskiego gardła:

Rozdrabnianie/maceracja: zwiększa powierzchnię i ułatwia pompowanie, ale może podnieść szybkość hydrolizy cukrów → ryzyko LKT, jeśli bufor i metanogeneza nie nadążą.

Rozcieńczanie / korekta TS: to najprostsza dźwignia reologii (spadek ścinania i lepkości), ale zwiększa objętości i koszty ogrzewania.

Separacja: może zmniejszyć frakcję „problemową” (piasek, włókno), ale zmienia bilans SMO i potencjał CH_4.

Wniosek: pretreatment dobierasz nie „bo jest nowoczesny”, tylko dlatego, że rozwiązuje konkretny problem: hydroliza, transport albo inhibicja.

Mapowanie substratów na reaktory: CSTR mokry: dobry dla mieszanek jednorodnych, umiarkowane TS, gdy da się zapewnić pełne mieszanie i stabilną alkaliczność.

Plug-flow / garażowy / sucha AD: lepszy dla włóknistych i wysokiego SM, a CSTR staje się zbyt energochłonny reologicznie.

Wielostopniowość: sensowna, gdy chcesz oddzielić szybkie tworzenie VFA (hydroliza/acidogeneza) od metanogenezy, aby uniknąć „zakwaszenia” i poprawić stabilność.

Jeśli hydroliza jest wąskim gardłem — inwestuj w przygotowanie substratu;
Jeśli metanogeneza jest hamowana — pracuj na stabilizacji pH/FAN/TE, a nie na „jeszcze większym rozdrabnianiu”

Metanogeneza i syntrofia są „metaloproteinowe”:

Ni i Co (m.in. enzymy w szlakach metanogennych),
Fe (transport elektronów),
Se/W/Mo w wybranych enzymach redukcyjnych.

Niedobory mikroelementów (TE) nie zawsze widać od razu w podstawowej chemii, ale objawiają się spadkiem szybkości i odporności na szoki OLR/NH_3.

Wniosek technologiczny: przy kofermentacji i zmienności substratów strategia TE (monitoring + dozowanie) bywa tańsza i skuteczniejsza niż „przebudowa technologii”, bo podnosi tolerancję układu na inhibitory i wahania.

Struktura analizy na realnych danych:
Należy zebrać dane: TS/VS, frakcje (białko/tłuszcz/włókno), VFA/TAC, TAN, pH, przewodność, S, TE.

Wykonujemy profil ryzyka:
(a) LKT,
(b) Wolny amoniak,
(c) LCFA,
(d) reologia/transport,
(e) H_2S/korozja.
Wybierz „najtańszą dźwignię”: zmiana składu wsadu (kofermentacja), korekta TS, zmiana reaktora/mieszania, albo TE/pH-management.

Należy monitorować: wskaźniki wiodące (LKT/TAC, propionian/acetat, pH, alkaliczność, TAN, obciążenie OLR) + wskaźniki reologii (np. lepkość pozorną).

Klucz: projekt ma „zamykać bilans stabilności”, nie tylko bilans metanu.

Pakiet działań „od najtańszych do najdroższych”:

Zmiana receptury wsadu (kofermentacja, wyrównanie dobowej zmienności),

Korekta TS (reologia) i OLR (kinetyka),

TE (stabilność enzymatyczna),

pH/alkaliczność (bufor),

Modernizacja mieszania/pomp (transport),

Dopiero na końcu: zmiana reaktora lub etapowanie.

Ważne: mitigacja inhibitorów (np. NH_3) to zwykle kombinacja 2–3 dźwigni, bo mechanizmy działają jednocześnie (NH_3 ↔ VFA ↔ syntrofia).

Technologię dobiera się do substratu, nie odwrotnie: chemia + fizykochemia + reologia.

Najczęstsze awarie biorą się z niedoszacowania: FAN/LCFA, mikroelementów oraz reologii.

Mieszanie to nie „komfort”, tylko warunek poprawnej kinetyki syntroficznej i stabilności pH lokalnie.

Pretreatment ma sens, jeśli usuwa dominujące ograniczenie (hydroliza vs. transport vs. inhibicja).

W praktyce najlepsze instalacje działają, bo mają dobrze zaprojektowany system sterowania stabilnością: receptura wsadu + monitoring VFA/TAC/TAN + kontrola transportu (mieszanie/pompowanie) + TE.

Dziękuję

krzysztof.pilarski@up.poznan.pl
tel. Kom. 604 102 924