

# Biologická konverze energeticky bohatých plynů na biometan

## Biological conversion of energetic gases to biomethane

Eva-Žofie Hlinková<sup>1</sup> | Zdeněk Varga<sup>2</sup> | Jana Zábranská<sup>3</sup>

### INFORMACE O ČLÁNKU

DOI 10.35933/ENTECHO.2021.001

#### HISTORIE

Datum doručení: 31. 3. 2021

Datum revize: 19. 4. 2021

Datum akceptace: 15. 5. 2021

#### AFILACE

VŠCHT Praha,

Technická 5, 166 28 Praha 6

<sup>1</sup> hlinkovv@vscht.cz

+420 602 539 795

<sup>2</sup> vargaz@vscht.cz

+420 721 484 287

<sup>3</sup> jana.zabranska@vscht.cz

+420 602 539 795

#### KLÍČOVÁ SLOVA

Anaerobní fermentace; bioplyn; biologická konverze; biometan; hydrogenotrofní metanogeny; metanogeneze; obnovitelná energie

#### KEYWORDS

Anaerobic fermentation; biogas; biological conversion; biomethane; hydrogenotrophic methanogens; methanization; renewable energy

### SOUHRN

Přechod ze stávajících neobnovitelných zdrojů elektrické energie na zdroje obnovitelné se jeví jako vhodné řešení pro celosvětově narůstající spotřebu energie. Udržitelná technologie pro zpracování organických odpadů formou anaerobní fermentace produkuje bioplyn, z kterého se odstraněním oxidu uhličitého získává biometan – energeticky bohatý plyn kompatibilní se zemním plynem a využitelný jako biopalivo. Zaváděním externího vodíku, získaného z přebytečné energie z obnovitelných zdrojů, do procesu anaerobní fermentace dochází pomocí hydrogenotrofních metanogenů k redukci oxidu uhličitého na metan, čímž se zvyšuje výhřevnost bioplynu v ideálním případě až na biometan.

V rámci této práce byla zkoumána technologie obohacování bioplynu pomocí vodíku přímým zaváděním do fermentoru tzv. metoda *in-situ* a s využitím externího bioreaktoru tzv. metoda *ex-situ*. Získané výsledky z provozu laboratorních modelů *in-situ* a *ex-situ* bioreaktoru poslouží k sestavení poloprovozního modelu této technologie pro následné převedení do praxe.

### SUMMARY

The transition from existing sources of electricity to renewables seems to be a suitable solution for the global increase of energy consumption. Sustainable technology of anaerobic fermentation for the treatment of organic wastes produces biogas, from which is by removing carbon dioxide obtained biomethane – energy-rich gas compatible with natural gas and can be used as biofuel. Hydrogen obtained by using excess energy production from renewable sources, can be introduced into the anaerobic fermentation process. Hydrogenotrophic methanogens use external hydrogen for reduction of carbon dioxide to methane, which increases energetical potential of biogas, ideally up to the level of biomethane.

In this work, the technology of enrichment of biogas with hydrogen by direct introduction into the fermenter, the “in-situ” method and with the use of an external bioreactor, the “ex-situ” method, was investigated. The results obtained from the operation of laboratory models of insitu and ex-situ bioreactors will be used to build a pilot model of this technology for subsequent implementation in practice.

## 1 Úvod

Spotřeba elektrické energie globálně narůstá a vyčerpateľnost neobnovitelných zdrojů energie bude v nadcházející době vyžadovat přechod na energii z udržitelných zdrojů. Podle americké vládní agentury (EIA, 2019) dojde k nárůstu globální spotřeby energie do roku 2050 téměř o 50 % oproti stavu v roce 2018 a spolu s tím se zvýší poptávka po zemním plynu až o 40 %. Pro získání dostatečného množství energie pokrývající budoucí celosvětové potřeby, se jako vhodné řešení jeví využití energie z obnovitelných zdrojů. Výhodou bude energetická soběstačnost a nezávislost na trhu s fosilními palivy, ale také snižování emisí skleníkových plynů a zátěže na životní prostředí. Mezi hlavní obnovitelné zdroje se řadí vodní, větrné a solární elektrárny a energie z biopaliv (EK, 2018; EUROSTAT, 2019).

Technologie zpracování organického odpadu formou anaerobní fermentace je jedním z možných obnovitelných zdrojů. Proces probíhá v uzavřených bioreaktorech, kde sledem několika biochemických reakcí dochází pomocí specifických skupin mikroorganismů k rozkla-

du organických sloučenin na kyselinu octovou, vodík a oxid uhličitý. Tyto produkty jsou následně konvertovány metanogenními mikroorganismy na metan. Koncovým produktem biologické fermentace je bioplyn, který je složen přibližně z 60 % metanu, 40 % oxidu uhličitého a obvykle i z malého množství vedlejších složek plynů, které vychází z primárního složení vstupujícího substrátu. Bioplyn lze přímo využít jako palivo k výrobě tepla nebo skrze kogenerační jednotku i k výrobě elektřiny. Úpravou bioplynu, v němž je nositelem energie metan, dosáhneme navýšení výhřevnosti a energetického potenciálu. K běžným metodám úpravy bioplynu patří odstranění oxidu uhličitého využitím různých fyzikálně-chemických separačních technologií. Po odstranění oxidu uhličitého vzniká energeticky bohatý plyn – biometan, obsahující 95–98 % metanu, který je kompatibilní se zemním plynem a může být využit jako biopalivo. Výhodnější metodou k dosažení vyšších koncentrací metanu v bioplynu se jeví technologie obohacování anaerobní fermentace externím vodíkem. Při metodě *in-situ* je elektrolytický vodík přiváděn přímo do bioreaktoru a pomocí hydrogenotrofních metanogenů využit k biologické redukci oxidu uhličitého na metan.

Druhou metodou je obohacování *ex-situ*, při které je externí zdroj oxidu uhličitého mísen s vodíkem a výsledný plyn přiváděn do bioreaktoru s kulturou hydrogenotrofních methanogenů kultivovanou na nosičích (Aryal et al., 2018; Pokorna et al., 2019; Sladký, 2009; Wise et al., 1978).

### 1.1 Obnovitelné zdroje energie

V EU je za více než 75 % emisí skleníkových plynů zodpovědný právě energetický průmysl. V současnosti se obnovitelné zdroje energie podílejí jen z několika procent na celkové spotřebě energie. Dle Evropské strategické vize by mělo být do roku 2050 více než 80 % elektřiny z obnovitelných zdrojů – měly by dominovat vodní, větrné a sluneční elektrárny a biopaliva (EK, 2019, 2018; EUROSTAT, 2019).

Potenciál obnovitelných zdrojů je snížen jejich nestabilním výkonem, který závisí především na přírodních podmínkách. Samotná vyprodukovaná elektrická energie nemůže být skladována, a tudíž nedokáže obnovitelné zdroje zajistit konstantní dodávku energií (Colbataldo et al., 2019). Kolísající zásobování elektřinou lze vyrovnat elektrolytickou výrobou vodíku jako nosiče energie. Tím dochází k uchování přebytku vyrobené energie z obnovitelných zdrojů v době její nízké aktuální spotřeby (Carmo a Stolten, 2019). Zpětné využití vodíku jako zdroje energie je limitováno jeho nároky na bezpečné skladování a technicko-ekonomickou náročností procesu (Parra et al., 2019).

Vzhledem k výše uvedeným skutečnostem lze jako náhradu pro uchování energie ve formě vodíku uvažovat biometan. Biometan je energeticky bohatý plyn kompatibilní se zemním plynem. Může být považován za jeho plnohodnotnou alternativou využívanou například v dopravních prostředcích jako biopalivo, k výrobě elektřiny v kogeneračních jednotkách či pro vhnění do plynárenské distribuční sítě. Jako nejvhodnější řešení pro zpracování vodíku se s ohledem na efektivitu a bezpečnost procesu jeví jeho zavádění do již stávajících technologií zpracování organických látek, kde je využit jako plyný substrát anaerobní fermentace. Tím dochází ke zvýšení energetické výhřevnosti plynu a snížení nákladů na následnou úpravu bioplynu na biometan nebo dokonce její úplné vynechání (Fagbohungebe et al., 2019; Götz et al., 2016; Luo a Angelidakí, 2012).

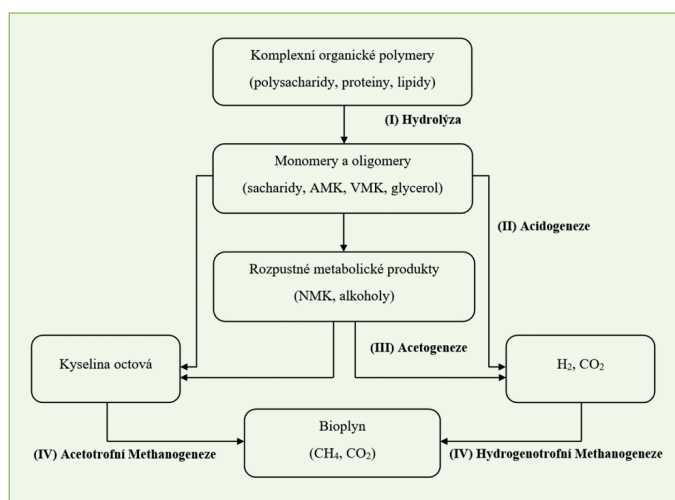
### 1.2 Anaerobní fermentace

Technologie anaerobní fermentace je využívána pro zpracování organických odpadů nebo odpadních vod a kalů obsahujících organické znečištění. Organické sloučeniny jsou degradovány biochemickými procesy za úzké spolupráce specifických mikrobiálních populací. Přesněji se jedná o hydrolytické fermentační bakterie, acidogenní bakterie, syntrofní acetogeny a metanogeny. Jejich zastoupení se mění v závislosti na složení vstupujících látek do kultivačního média (substrátu) a podmínkách procesu. Na tvorbě bioplynu se podílí čtyři hlavní metabolické procesy, kterými jsou hydrolyza organických látek, acidogeneze, neboli fermentace cukrů a aminokyselin, tvorba kyseliny octové – acetogeneze a následně syntéza metanu – metanogeneze (Al Seadi et al., 2008; Ariesyady et al., 2007; Aryal et al., 2018; Tsavkelova et al., 2018). Schéma anaerobní degradace organických látek je vyobrazeno na Obr. 1.

Hydrogenotrofní metanogeny jsou klíčovou mikrobiální skupinou produkce bioplynu využívající při tvorbě biometanu externí elektrolytický vodík k redukcí oxidu uhličitého. Tento proces je popsán Sabatierovou reakcí viz rovnici 1.1 (Leonzio, 2016).



Z reakce vychází, že jeden mol oxidu uhličitého potřebuje čtyři moly vodíku pro vznik jednoho molu metanu a dvou molů vody. V substrátu mikrobiální kultury mohou být ještě navíc přítomny hydrogenuhlíčitan, které by spotřebovávaly externě zaváděný vodík určený k redukcí oxidu uhličitého na metan. To by mohlo vést ke zvýšení koncentrace oxidu uhličitého v substrátu a nedostatku vodíku potřebného k jeho redukcí (Leonzio, 2016; Pokorna et al., 2019).



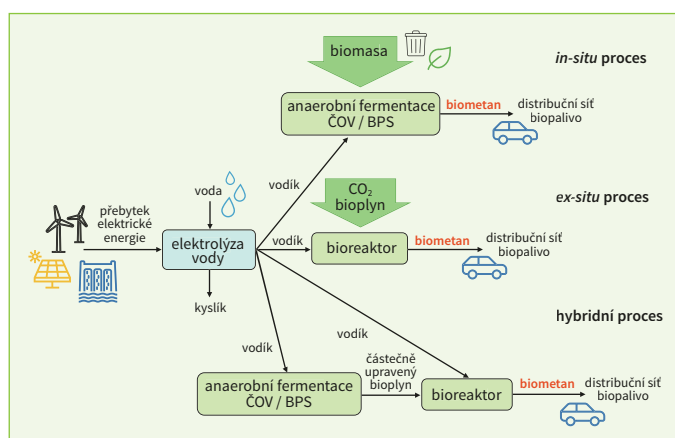
Obr. 1: Anaerobní degradace organické hmoty za produkce bioplynu (Aryal et al., 2018)

Burkhardt et al. (2015) ve své studii uvádí, že kvůli zvýšené spotřebě uhlíku při tvorbě biomasy, je pro úplnou konverzi oxidu uhličitého vhodný stechiometrický poměr  $H_2:CO_2 = 3,76:1$ , čímž se odchýlení od stechiometrického poměru přítomností hydrogenuhlíčanů vzájemně vyruší.

Limitujícím faktorem procesu je také míra rozpustnosti externích plynů. Methanogeny jsou schopny využívat vodík nebo oxid uhličitý pouze v jejich rozpuštěné formě. Rozpustnost oxidu uhličitého ve vodě je tisíckrát vyšší než rozpustnost vodíku, proto je často omezující rychlost přestupu vodíku z plynné do kapalně fáze. Rozpustnost vodíku i jeho difúze do bakteriálních buněk je závislá na podmínkách procesu, které mohou být upraveny vhodnou optimalizací. Ke zvýšení využitelnosti vodíku přispívá například recirkulace plynu, vyšší rychlost promíchávání suspenze reaktoru nebo volba vhodného distribučního zařízení externího plynu. Rychlost přenosu vodíku mezi mikrobiálními druhy může být ještě navýšena jejich agregací do větší celků tzv. kompaktních vložek (Aryal et al., 2018; Bassani et al., 2016; Stams a Plugge, 2009).

### 1.3 Metody biologické metanogeneze

Zvýšení produkce metanu v systému anaerobní fermentace redukcí oxidu uhličitého dávkováním externího vodíku do systému může probíhat třemi odlišnými postupy znázorněnými na Obr. 2.



Obr. 2: Schéma procesů biologické metanogeneze

Při metodě obohacování bioreaktoru *in-situ*, dochází k zavádění vodíku přímo do kapalně fáze bioreaktoru, kde probíhá proces anaerobní fermentace. Dávkovaný vodík reaguje s přítomným oxidem uhličitým

za produkce upraveného bioplynu. Jelikož jsou v bioreaktoru přítomny i meziprodukty procesu anaerobní digesce, je nutné zajistit volbou technologických parametrů správné nastavení dynamické rovnováhy mikrobiální kultury. Vyšší koncentrace vodíku v bioreaktoru může zapříčinit zpomalení či zastavení růstu syntrofních acetogenů, čímž se zároveň sníží produkce oxidu uhličitého. V důsledku následného vyčerpání oxidu uhličitého metanogeny dochází ke zvýšení pH suspenze, a tím k inhibici dalších metanogenních skupin s výsledným snížením či zastavením tvorby metanu. V závislosti na pH dochází také k omezení dostupnosti nutrientů a navýšení přítomnosti toxických forem specifických látek posunem protolytické rovnováhy. Tyto změny mohou vést až k ohrožení funkčnosti celého systému (Agneessens et al., 2017; Demirel a Scherer, 2008; Kougias et al., 2017; Luo a Angelidakí, 2013; Voelklein et al., 2019).

Metodou *ex-situ* dochází nejprve ke smísení externího zdroje oxidu uhličitého s vodíkem, a poté k zavedení směsi do samostatného reaktoru

obsahujícího obohacenou nebo čistou kulturu hydrogenotrofních metanogenů. Počáteční fáze anaerobní fermentace (hydrolyza, acidogeneze, acetogeneze) v bioreaktoru neprobíhají, čímž se eliminuje problém citlivosti organismů na přítomnost vodíku a změny pH.

Třetí možností je využití tzv. hybridní metody, při které dochází k propojení *in-situ* a *ex-situ* bioreaktorů. Pomocí metody *in-situ* je zachycena část oxidu uhličitého a navýšen obsah metanu v bioplynu na 80–90 %. Obohacený bioplyn je dále v procesu *ex-situ* upraven na obsah metanu až 98 %. Výhodou této hybridní technologie je předcházení problému zvyšování pH a snížení nutné kapacity bioreaktoru *ex-situ* (Agneessens et al., 2017; Kougias et al., 2017; Voelklein et al., 2019).

#### 1.4 Přehled stávajících technologií

Následující **Tab. 1.1** a **1.2** obsahují přehled využívaných technologií obohacování anaerobní fermentace externím vodíkem z dostupné literatury, se zaměřením na metody *ex-situ* a *in-situ*.

Tabulka 1.1: Průzkum bioreaktorů využívajících metody *in-situ*

<i>In-situ</i> reaktory H <sub>2</sub> : CO <sub>2</sub> = 4 : 1	CSTR (Zhu et al., 2019)	UASB 2-stupně (Xu et al., 2020)	CSTR s HFM (Alfaro et al., 2019)	CSTR s HFM (Wang et al., 2013)	CSTR (Agneessens et al., 2017)
pH	7,59	7,5 – 8,0	8,09	8,0	7,90
Teplota / °C	35	35	35	37	38
Pracovní objem / L	11,2	0,7 x 2	20	2	2
Recirkulace plynu / L · L <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	–	11,67 na oba stupně	8,42	–	–
Doba zdržení kapalné fáze / d	25	1 na každý stupeň	20	10	20
Distribuční zařízení vodíku	Difuzér	HFM	HFM	HFM	Přímé zavádění
Dávkování vodíku / L · L <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	0,04	0,18	0,04	0,06	0,03
Složení produkovaného bioplynu / %	CH <sub>4</sub> = 70 CO <sub>2</sub> = – H <sub>2</sub> = –	CH <sub>4</sub> = 92,9 CO <sub>2</sub> < 5 H <sub>2</sub> < 5	CH <sub>4</sub> = 73,1 CO <sub>2</sub> = 19,7 H <sub>2</sub> = 7,2	CH <sub>4</sub> = 98,8 CO <sub>2</sub> = 0,3 H <sub>2</sub> < 1	CH <sub>4</sub> = 89 CO <sub>2</sub> = 11 –
Produkce metanu / L · L <sup>-1</sup> · d <sup>-1</sup>	4,20	–	0,54	0,65	0,35
Účinnost využití vodíku / %	60	97,1	93,9	99,7	97

Tabulka 1.2: Průzkum bioreaktorů využívajících metody *ex-situ*

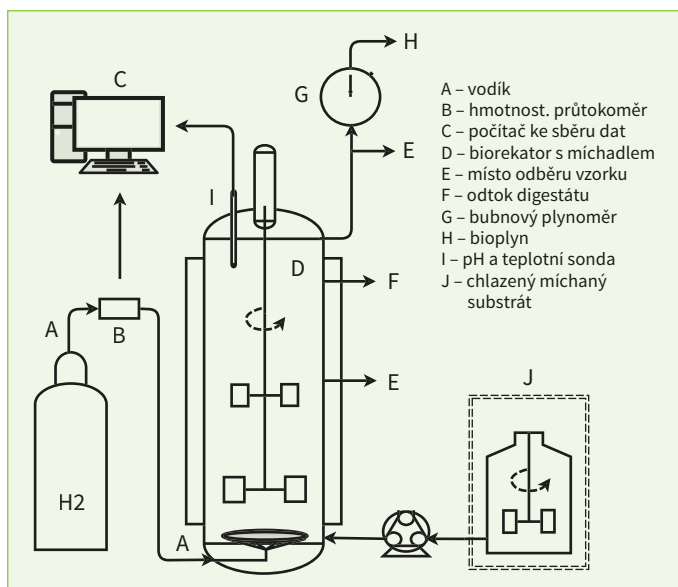
<i>Ex-situ</i> reaktory H <sub>2</sub> : CO <sub>2</sub> = 4 : 1	Trickling biofilter r. (Porté et al., 2019)	Trickling biofilter r. (Porté et al., 2019)	Bubble column r. (Kougias et al., 2017)	Trickle-bed r. (Strübing et al., 2017)	Upflow r. (Bassani et al., 2017)
pH	8,29	8,12	8,5–8,7	6,9	8,03
Teplota / °C	54	54	52	55	55
Pracovní objem / L	1,0	1,0	1,2	58,1	0,85
Recirkulace kapaliny / L · L <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	0,12	0,12	10,00	0,17	–
Složení vstupního plynu / %	CO <sub>2</sub> = 15 CH <sub>4</sub> = 23 H <sub>2</sub> = 62	CO <sub>2</sub> = 15 CH <sub>4</sub> = 23 H <sub>2</sub> = 62	CO <sub>2</sub> = 15 CH <sub>4</sub> = 23 H <sub>2</sub> = 62	CO <sub>2</sub> = 20 – H <sub>2</sub> = 80	CO <sub>2</sub> = 15 CH <sub>4</sub> = 23 H <sub>2</sub> = 62
Doba zdržení plynu v reaktoru / h	2,1	2,1	8,0	–	4
Dávkování vodíku / L · L <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	0,30	0,30	0,08	2,59	0,15
Obsah metanu / %	95,1	94,9	97 – 98	> 98	96,0
Produkce metanu / L · L <sup>-1</sup> · d <sup>-1</sup>	1,74	1,71	–	15,4	0,8
Účinnost využití vodíku / %	97,2	96,8	100	100	100
Účinnost využití oxidu uhličitého / %	98,9	99,9	–	–	100

## 2 Materiály a metody

K ověření technologie anaerobní fermentace s externím dávkováním vodíku byly provozovány dva bioreaktory se zaváděním externího vodíku metodou *in-situ* a *ex-situ*.

### 2.1 Bioreaktor *in-situ*

Kontinuálně promíchávaný bioreaktor (CSTR) o velikosti 29,5 L (pracovní objem 23,2 L) byl provozován v režimu *in-situ*. Schéma zapojení bioreaktoru viz **Obr. 3**.



**Obr. 3:** Schéma bioreaktoru *in-situ*

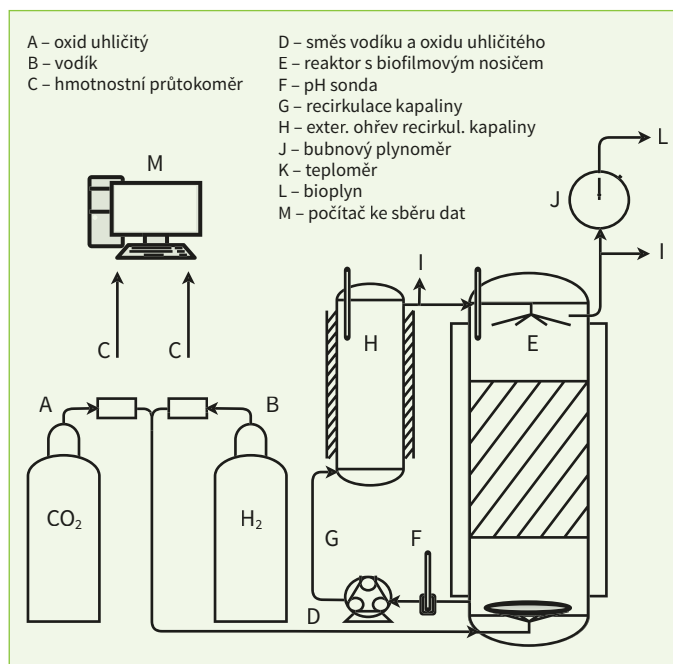
Bioreaktor byl provozován v mezofilních teplotních podmínkách (38 °C) s regulací pomocí ohřevu pláště reaktoru napojeného na spínací teploměr Vertex. Hodnota pH a teplota byla kontrolována pomocí sondy (Hamilton Polilyte Plus H Arc 225). Dávkování vodíku bylo řízené hmotnostním průtokoměrem (EL FLOW Prestige FG-201CV) s počátečním zatížením vodíkem  $0,168 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} [\text{H}_2; V_{\text{reaktor}}]$ , které bylo 77. den navýšeno na  $0,24 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} [\text{H}_2; V_{\text{reaktor}}]$ . Jako distribuční zařízení sloužil diskový membránový element (EDI FlexAir Threaded Disc - 9" NanoPore) umístěný na dně bioreaktoru. Doba zdržení směsi byla na počátku 23 dní, mezi 48.–88. dnem experimentu se navýšila na 49 dní a do konce experimentu byla udržována na 40 dnech zdržení. Do bioreaktoru byl 3x denně dávkován reálný substrát pocházející z bioplynové stanice a zpracován termickou hydrolyzou s odstraněním zbytků plastů pocházejících z bioodpadů. Průměrná ChSK substrátu byla  $213 \pm 61 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  se zatížením reaktoru substrátem z počátku  $7,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} [\text{ChSK}; V_{\text{reaktor}}]$ . Mezi 48.–88. dnem experimentu došlo ke snížení zatížení na  $2,9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  s opětovným zvýšením v poslední fázi na  $7,9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ .

### 2.2 Bioreaktor *ex-situ*

Laboratorní zkrápěný biofilmový reaktor o velikosti 29,5 L (pracovní objemu 26 L) s externím ohřevem byl provozován s přiváděním vodíku metodou *ex-situ*. Schéma systému bioreaktoru viz **Obr. 4**.

Bioreaktor byl přizpůsoben pro kultivaci mikroorganismů v podobě biofilmového nárůstu na nosičích (Intewa AL-FK30L) se specifickým povrchem  $320 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ , kterými byl naplněn. Distributor kapaliny, který umožňoval zkrápění biofilmu recirkulační kapalinou, byl z počátku nastaven na  $8,1 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} [V_{\text{kapalina}}; V_{\text{reaktor}}]$  a od 352. dne experimentu zdvojnásoben na  $16,2 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Ze spodní části byla kapalina vedena přes pH sondu (Hamilton Polilyte Plus H Arc 225) a odváděna čerpadlem (Verdemag V-MD40) do externího ohřevu o objemu 3 L se zapuštěným spínacím teploměrem Vertex, který zajišťoval stabilní teplotní

podmínky (55 °C) pro termofilní mikroorganismy. Jako inokulum byl použit aklimatizovaný kal z předchozího experimentu, který byl doplněn o termofilní vyhnílý kal z ÚČOV v Praze a smíchán v poměru 1 : 1. Plynový substrát ve složení 80% vodíku a 20% oxidu uhličitého, byl dávkován hmotnostními průtokoměry (EL FLOW Prestige FG-201CV, EL Flow Select F-201CV/F-211CV) a zaváděn do spodní části bioreaktoru pomocí diskového membránového elementu (EDI FlexAir Threaded Disc - 9" NanoPore). Zbýlé provozní parametry jsou uvedeny v **Tab. 2.1**. Po částečné inhibici mikroorganismů z důvodů technické poruchy na dávkování substrátu byla 125. den provedena znovu inokulace. Poslední zhodnocená data byla zaznamenána 429. den experimentu.



**Obr. 4:** Schéma bioreaktoru *ex-situ*

**Tabulka 2.1:** Provozní parametry *ex-situ* bioreaktoru dle doby trvání experimentu

Provozní parametry	Dávkování vodíku / $\text{L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	Doba zdržení plynu v reaktoru / h
1. – 60. den	5,42	3,5
61. – 147. den	2,22	8,7
148. – 217. den	1,38	13,9
218. – 308. den	2,22	8,7
309. – 352. den	1,66	11,6
353. – 377. den	2,77	6,9
378. – 385. den	4,43	4,3
386. – 401. den	5,54	3,5
402. – 429. den	8,31	2,3

### 2.3 Analytické metody

Složení bioplynu produkovaného *in-situ* a *ex-situ* reaktory bylo měřeno pomocí plynového chromatografu (CE Instruments GC 8000 Top) s tepelně vodivostním detektorem. Jako nosný plyn byl použit argon. Koncentrace veškerých, rozpuštěných a nerozpuštěných látek ve vzorku kalu byly stanovovány gravimetricky dle metodiky Horákové (Horáková et al., 2007) a Procházky (2013). Koncentrace NMK byly stanoveny pomocí plynového chromatografu (Shimadzu GC 2010), který

byl vybaven plamenově ionizačním detektorem a kapilární kolonou CP – Vax58. Jako nosný plyn bylo použito helium. Koncentrace  $ChSK_{celk}$ , a  $ChSK_{rozp.}$  byla stanovena dichromanem draselným semimikrometodou. Amoniakální dusík byl stanoven pomocí odměrného neutralizačního stanovení s použitím destilačního zařízení (BUCHI – Distillation Unit K-350). Koncentrace  $P_{ortho}$  byla stanovena spektrofotometrickou metodou se směsným činidlem. Absorbance byla měřena na spektrofotometru (HACH – DR3900) (Horáková et al., 2007; Procházka, 2013).

### 3 Výsledky

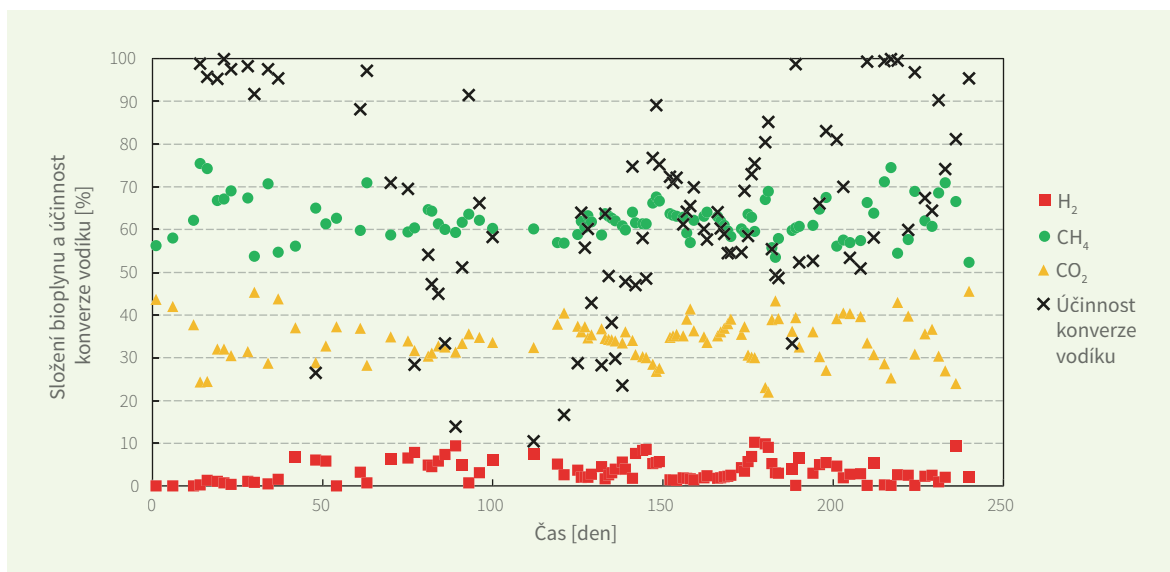
#### 3.1 Bioreaktor in-situ

Bioreaktor byl v první fázi provozován v anaerobním režimu bez obohacování vodíkem s cílem aklimatizace mikroorganismů na provozní podmínky a substrát. V tomto období byly naměřeny referenční hodnoty (metan  $60,1 \pm 2,8\%$ , oxid uhličitý  $39,9 \pm 2,8\%$ ) klasické anaerobní fermentace. Dávkování vodíku do bioreaktoru bylo spuštěno 14. den experimentu ( $0,168 L \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ ), to zapříčinilo vysoký nárůst metanu ( $75,4\%$ ) v bioplynu, nejspíše zapříčiněné stripováním již vyprodukovaného metanu ze suspenze, a zároveň postupný nárůst hodnoty pH, která se ustálila po zbytek experimentu na  $pH 8,3 \pm 0,13$ . Využitelnost vodíku mikroorganismy byla zaznamenávána jako účinnost konverze vodíku, která nabyla nejvyšších hodnot 216. den ( $99,96\%$ ) viz Obr. 5.

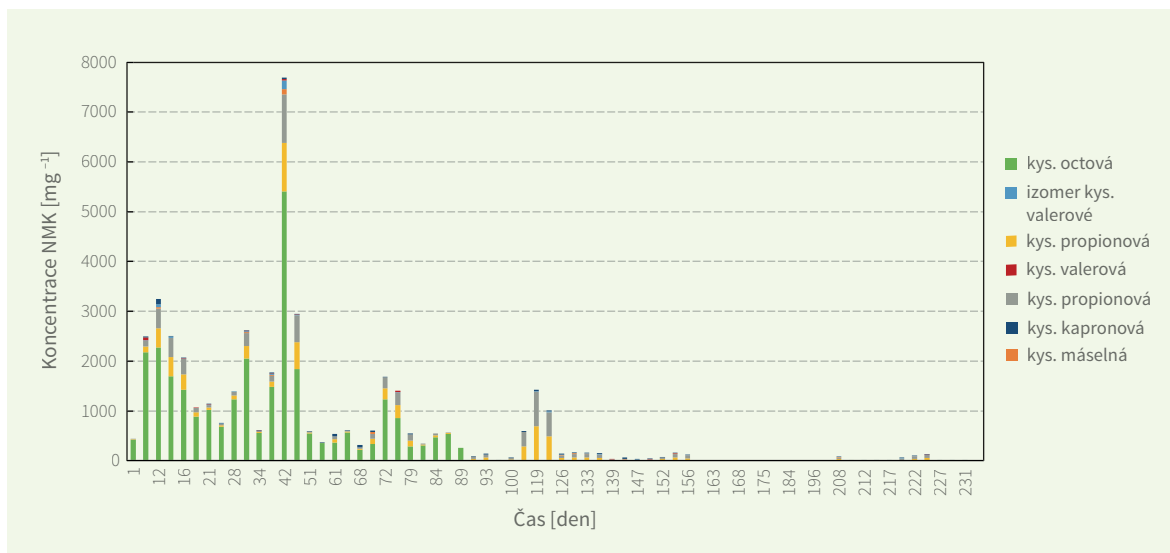
V závislosti na změně substrátu 37. den došlo ke snížení účinnosti konverze vodíku a následnému nárůstu  $ChSK_{celk}$ , i  $ChSK_{rozp.}$  a akumulaci NMK pozorovatelné na Obr. 6. Nejvyšší koncentrace NMK byly naměřeny 42. den ( $8,1 g \cdot L^{-1}$ ). K podpoření opětovného ustálení produkce bioplynu a aklimatizace mikroorganismů na nový substrát bylo přerušeno dávkování vodíku a po ustálení sledovaných parametrů a snížení koncentrace NMK bylo opět obnoveno, což se pozitivně projevilo na složení bioplynu 63. den ( $70,1\%$  metanu,  $28,3\%$  oxidu uhličitého) viz Obr. 6. Mezi 77. a 93. dnem byla biochemické konverze inhibována zavzdušněním reaktoru při zapojení automatického analyzátoru plynů. Maximální naměřená koncentrace metanu (216. den) dosahovala až  $74,5\%$  ( $25,33\% CO_2$ ;  $0,17\% H_2$ ) s průměrnou produkcí  $1,67 L \cdot L^{-1} \cdot d^{-1} [CH_4; V_{reaktor}]$  a zatížením reaktoru vodíkem  $0,34 L \cdot L^{-1} \cdot h^{-1} [H_2; V_{reaktor}]$ .

#### 3.2 Bioreaktor ex-situ

Účelem počáteční fáze provozu, byla aklimatizace čistírenského kalu a rozvinutí kultury hydrogenotrofních metanogenů. Protože ještě nedocházelo k dostatečné biochemické konverzi na metan, nacházelo se ve výstupním plynu velké množství vodíku ( $70,6 \pm 5,1\%$ ). Od 61. dne experimentu bylo sníženo dávkování vodíku, což vykazovalo pozitivní působení na metanogenní kulturu postupným nárůstem obsahu metanu v bioplynu, viz Obr. 7 a ustálení provozu. Z technických důvodů bylo nečekaně přerušeno dávkování vodíku, které vedlo k inhi-



Obr. 5: Složení bioplynu, účinnost konverze vodíku a kumulativní produkce metanu



Obr. 6: Koncentrace nižších mastných kyselin v kapalně fázi in-situ reaktoru

bici metanogenní kultury projevnené především zvýšenou koncentrací NMK v kapalně fázi, rychlým poklesem obsahu metanu v bioplynu a postupným potlačením biochemické konverze substrátu (117. den). Pro oživení biochemických procesů bylo 125. den reaktoru doplněno inokulum a došlo ke snížení zatížení reaktoru vodíkem a zvýšení doby zdržení substrátu. Tím byla podpořena aklimatizace mikroorganismů a došlo k postupnému nárůstu obsahu metanu v bioplynu. Pozitivní účinek aklimatizačního období se projevilo i po zvýšeném zatížení reaktoru vodíkem 218. den na obsahu metanu v produkovaném bioplynu, viz Obr. 7. Mezi 273. a 274. dnem experimentu došlo k výpadku topení a vychladnutí reaktoru. To se negativně projevilo na aktivitě metanogenů snížením obsahu metanu v bioplynu a nárůstem koncentrace NMK, převážně pak kyseliny octové (Obr. 8). K urychlení obnovy aktivity metanogenů bylo 309. den provozu sníženo zatížení reaktoru vodíkem a zvýšena retence plynu, což umožnilo rychlejší obnovení funkce mikroorganismů a ustálení provozu, sledované především na zvýšené kvalitě bioplynu.

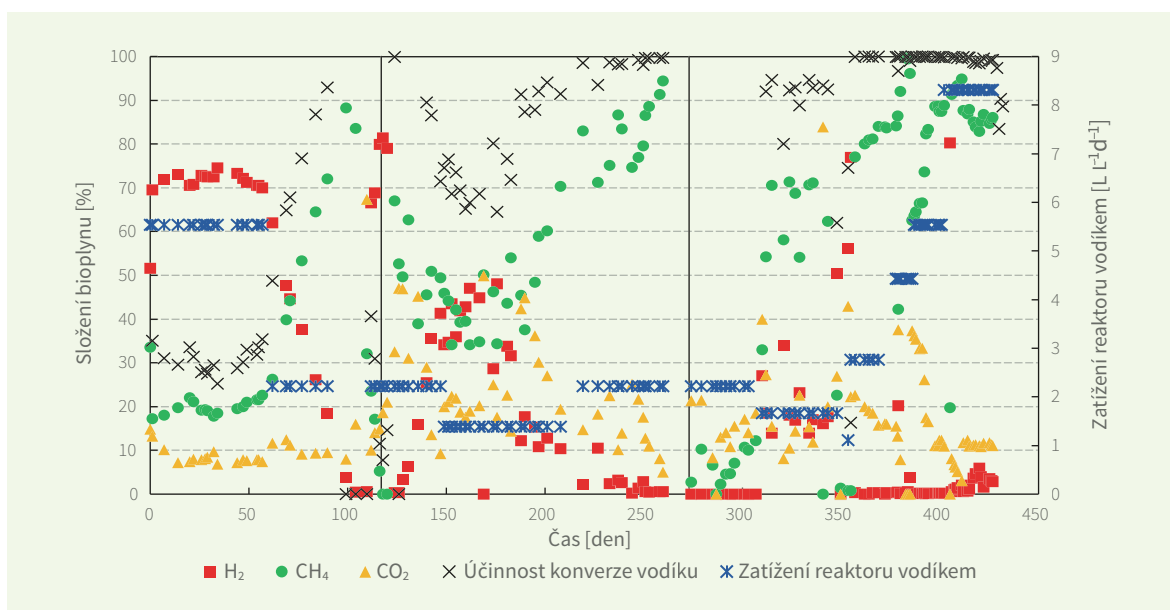
Od 352. dne byla zdvojnásobena rychlost recirkulace kapaliny s postupně navyšovaným dávkováním vodíku. Nejvyšší dosažené hodnoty obsahu metanu (99,65 %) pro biometan byly naměřeny 382. den experimentu při  $0,2 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  zatížení reaktoru vodíkem a době 4,3 h zdržení plynu v bioreaktoru. Účinnost využití vodíku dosahovala až 99,91 % a oxi-

du uhličitého dokonce 100% při denní produkci metanu  $1,18 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ . Na Obr. 8 jsou znázorněny výsledky analýzy koncentrace NMK v kapalně suspenzi. Zvýšené množství koncentrace NMK odráží přerušené dávkování vodíku a vliv doplnění inokula. Nejvyšší hodnoty koncentrace NMK ( $3,71 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) byly zaznamenány v důsledku vychladnutí a zavzdušnění bioreaktoru (273. a 274. den). Průměrná hodnota koncentrace NMK pro ustálený provoz byla  $0,14 \pm 0,17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , se zastoupením kyseliny octové z 56,8%. Hodnoty pH se pohybovaly přibližně na  $8,0 \pm 0,3$  a poté došlo s přidavkem mikronutrientů od 415. dne ke snížení na  $7,2 \pm 0,2$ .

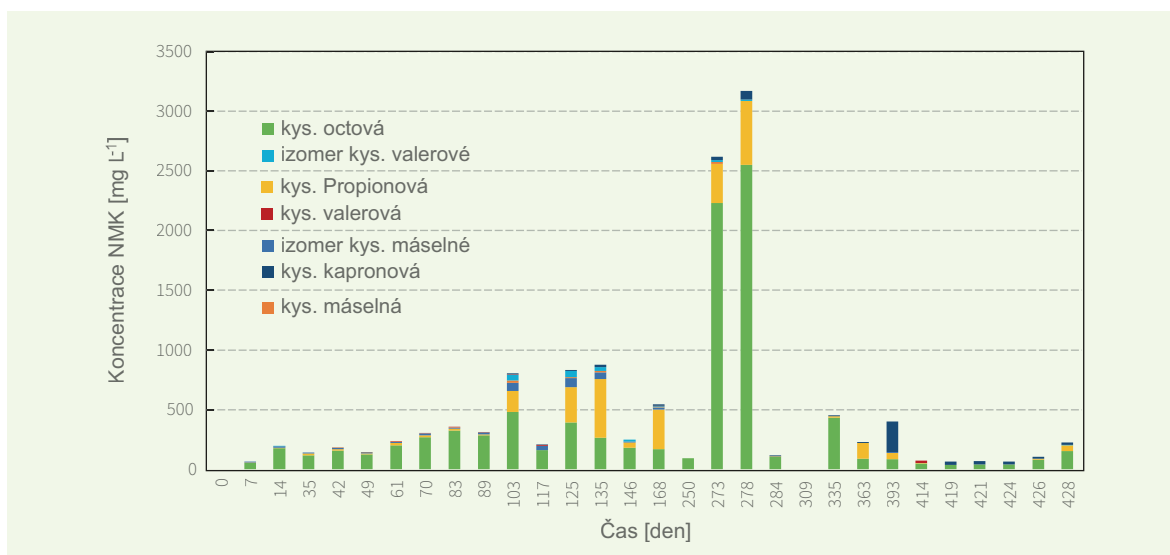
## 4 Diskuze

### 4.1 Bioreaktor in-situ

V porovnání s informacemi z dostupné literatury viz Tab. 1.1, jsou dosažené hodnoty obsahu metanu v bioplynu pro bioreaktor typu CSTR při mezofilním režimu srovnatelné. Na rozdíl od většiny uvedených reaktorů v Tab. 1.1, dosahoval tento bioreaktor výrazně vyšší denní produkce metanu ( $1,67 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ) a vyšší účinnosti konverze vodíku (99,96 %). Pro všechny zmíněné reaktory byla používána odlišná distribuční zařízení než v případě námi zvoleného diskového membránového elementu, což vysvětluje rozdílné hodnoty dávkování vodíku. V našem



Obr. 7: Složení bioplynu a účinnost konverze vodíku reaktoru ex-situ. Plnou čarou jsou označeny technické poruchy (117. den přerušené dávkování vodíku; 273. den výpadek topení)



Obr. 8: Koncentrace nižších mastných kyselin v recirkulační kapalině ex-situ reaktoru

případě bylo optimální zatížení reaktoru vodíkem při dosažení nejlepších výsledků nastaveno na  $0,015 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , tedy zřetelně nižší než bylo užíváno v dohledané literatuře ( $0,03\text{--}0,18 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  **Tab. 2.1**). Výrazně lepších výsledků s naměřením 98,8% dosahuje oproti dalším studiím (Wang et al., 2013), jehož distribučním zařízením byla membrána s dutými vlákny (HFM), která umožňuje vyšší rychlost přestupu vodíku do kapalné fáze a tudíž i lepší využitelnost metanogeny. Doba zdržení kapalné fáze (40 dnů) byla pro námi provozovaný reaktor téměř dvojnásobně delší, než je uváděno u většiny studií z důvodů simulace reálných podmínek na bioplynové stanici, odkud se odebíral substrát. (Bassani et al., 2016).

#### 4.2 Bioreaktor *ex-situ*

V porovnání nejlepších naměřených hodnot s výsledky experimentů z dostupné literatury, viz **Tab. 1.2**, dosahuje tento bioreaktor obdobného zastoupení metanu v bioplynu a obdobné produkce ( $1,18 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ). Účinnost konverze vodíku dosahovala u námi sledovaného reaktoru až 99,9%, tedy srovnatelně s rozmezím (96,8–100%) uvedeným v **Tab. 1.2**. Hodnota pH byla z větší části experimentu přibližně  $8,0 \pm 0,3$  a od 415. dne došlo ke snížení a ustálení na  $\text{pH } 7,2 \pm 0,2$ , vlivem přidání nutrientů a biochemickou produkcí vody s následným ředěním, jak uvádí ve své studii s použitím stejného plynného substrátu (Strübing et al., 2017). Také užitím jiného typu reaktoru má (Strübing et al., 2017) výrazně vyšší zatížení reaktoru vodíkem ( $2,59 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) a nižší pH (6,9). U reaktorů, s přítomností metanu z 23 % ve vstupním substrátu, byla nastavena kratší doba zdržení plynu a hodnota pH se pohybovala v rozmezí 8,03–8,7.

## 5 Závěr

V této práci byla zkoumána technologie anaerobní fermentace s externím zaváděním vodíku metodou *in-situ* po dobu 240 dnů a v režimu *ex-situ* ze 429 dní provozu. Bioreaktor s obohacováním vodíkem metodou *in-situ* vykazoval pozitivní nárůst zastoupení metanu v bioplynu o 14,4% oproti referenčnímu stavu při zachování průměrného množství produkovaného bioplynu. Ve srovnání s dostupnou literaturou dosahoval bioreaktor výrazně vyšší produkce metanu ( $1,67 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ) při vysoké účinnosti využití vodíku ( $\geq 99\%$ ). Další možnosti pro zvýšení efektivity procesu by bylo využití distribučního zařízení typu HFM. Technologie konverze vodíku hydrogenotrofními metanogeny metodou *ex-situ*, dosahovala při ustáleném provozu s aklimatizovanou mikrobiální kulturou kvality biometanu ( $\geq 95\%$ ) a ve srovnání s dostupnou literaturou až téměř 100% účinnosti využití vodíku. U bioreaktoru *ex-situ* je možné dosáhnout kvality bioplynu blízké nebo srovnatelné biometanu ( $\geq 95\%$ ) v porovnání s obohacováním metodou *in-situ* (74,5%), kde dochází k inhibičnímu vlivu vodíku na jednotlivé fáze anaerobní fermentace. Pro úplné využití zbylého vodíku při obohacování *in-situ* a potenciálu *ex-situ* by bylo vhodné zkoumat dále jejich vzájemné propojení.

## Literatura

Agneessens, L. M.; Ottosen, L. D. M.; Voigt, N. V.; Nielsen, J. L.; de Jonge, N.; Fischer, C. H.; Kofoed, M. V. W., 2017. *In-situ biogas upgrading with pulse H<sub>2</sub> additions: The relevance of methanogen adaption and inorganic carbon level*. Bioresource Technology 233, 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.016>

Al Seadi, T.; Rutz, D.; Prassl, H.; Köttner, M.; Finsterwalder, T.; Volk, S.; Janssen, R., 2008. *Biogas handbook*. University of Southern Denmark, Esbjerg.

Alfaro, N.; Fdz-Polanco, M.; Fdz-Polanco, F.; Díaz, I., 2019. *H<sub>2</sub> addition through a submerged membrane for in-situ biogas upgrading in the anaerobic digestion of sewage sludge*. Bioresource Technology 280, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.135>

Ariesyady, H. D.; Ito, T.; Okabe, S., 2007. *Functional bacterial and archaeal community structures of major trophic groups in a full-scale anaerobic sludge digester*. Water Research 41(7), 1554–1568. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.12.036>

Aryal, N.; Kvist, T.; Ammam, F.; Pant, D.; Ottosen, L. D. M., 2018. *An overview of microbial biogas enrichment*. Bioresource Technology 264, 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.013>

Bassani, I.; Kougiyas, P. G.; Angelidaki, I., 2016. *In-situ biogas upgrading in thermophilic granular UASB reactor: key factors affecting the hydrogen mass transfer rate*. Bioresource Technology 221, 485–491. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.083>

Bassani, I.; Kougiyas, P. G.; Treu, L.; Porté, H.; Campanaro, S.; Angelidaki, I., 2017. *Optimization of hydrogen dispersion in thermophilic up-flow reactors for ex situ biogas upgrading*. Bioresource Technology 234, 310–319. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.055>

Burkhardt, M.; Koschack, T.; Busch, G., 2015. *Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in an anaerobic three-phase system*. Bioresource Technology 178, 330–333. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.023>

Carmo, M.; Stolten, D., 2019. *Chapter 4 - Energy storage using hydrogen produced from excess renewable electricity: power to hydrogen*, In: de Miranda, P. E. V. (Ed.), Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814251-6.00004-6>

Colbataldo, P.; Agustin, S. B.; Campanari, S.; Brouwer, J., 2019. *Impact of hydrogen energy storage on California electric power system: Towards 100% renewable electricity*. International Journal of Hydrogen Energy, Special Issue on Power To Gas and Hydrogen applications to energy systems at different scales - Building, District and National level 44(19), 9558–9576. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.062>

Demirel, B.; Scherer, P., 2008. *The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review*. Rev Environ Sci Biotechnol 7(2), 173–190. <https://doi.org/10.1007/s11157-008-9131-1>

EIA, 2019. *International Energy Outlook 2019*. U.S. Energy Information Administration, Washington, D.C.

EK, 2019. *Cílíme na klimatickou neutralitu do roku 2050: Strategická dlouhodobá vize pro prosperující, moderní, konkurenceschopné a klimaticky neutrální hospodářství EU*. Úřad pro publikace Evropské unie, Luxembourg.

EK, 2018. *Čistá planeta pro všechny: Evropská dlouhodobá strategická vize prosperující, moderní, konkurenceschopné a klimaticky neutrální ekonomiky* (No. COM(2018) 773 final). Evropská komise, Generální ředitelství CLIMA, Brussels.

EUROSTAT, 2019. *Statistiky obnovitelných zdrojů energie*. [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Archive:Statistiky\\_obnoviteln%C3%BDch\\_zdroj%C5%AF\\_energie](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Archive:Statistiky_obnoviteln%C3%BDch_zdroj%C5%AF_energie)

Fagbohunge, M. O.; Komolafe, A. O.; Okere, U. V., 2019. *Renewable hydrogen anaerobic fermentation technology: Problems and potentials*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 114, 109340. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109340>

Götz, M.; Lefebvre, J.; Mörs, F.; McDaniel Koch, A.; Graf, F.; Bajohr, S.; Reimert, R.; Kolb, T., 2016. *Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review*. Renewable Energy 85, 1371–1390. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>

Horáková, M.; Janda, V.; Koller, J.; Kollerová, L.; Koubíková, J.; Palatý, J.; Pokorná, D.; Ptáková, H.; Schejbal, P.; Smrčková, Š.; Strnadová, N.; Sýkora, V., 2007. *Analytika vody*, dotisk 2. vydání. ed. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha.

- Kougias, P. G.; Treu, L.; Benavente, D. P.; Boe, K.; Campanaro, S.; Angelidaki, I., 2017. *Ex-situ biogas upgrading and enhancement in different reactor systems*. *Bioresource Technology* 225, 429–437. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.124>
- Leonzio, G., 2016. *Process analysis of biological Sabatier reaction for bio-methane production*. *Chemical Engineering Journal* 290, 490–498. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.068>
- Luo, G.; Angelidaki, I., 2013. *Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H<sub>2</sub>: process performance and microbial insights*. *Appl Microbiol Biotechnol* 97(3), 1373–1381. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4547-5>
- Luo, G.; Angelidaki, I., 2012. *Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture*. *Biotechnology and Bioengineering* 109(11), 2729–2736. <https://doi.org/10.1002/bit.24557>
- Parra, D.; Valverde, L.; Pino, F. J.; Patel, M. K., 2019. *A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 101, 279–294. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.010>
- Pokorna, D.; Varga, Z.; Andreides, D.; Zabranska, J., 2019. *Adaptation of anaerobic culture to bioconversion of carbon dioxide with hydrogen to biomethane*. *Renewable Energy* 142, 167–172. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.076>
- Porté, H.; Kougias, P. G.; Alfaro, N.; Treu, L.; Campanaro, S.; Angelidaki, I., 2019. *Process performance and microbial community structure in thermophilic trickling biofilter reactors for biogas upgrading*. *Science of The Total Environment* 655, 529–538. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.289>
- Procházka, J., 2013. *Intenzifikace produkce bioplynu* (Disertační práce). VŠCHT v Praze, Ústav technologie vody a prostředí, Praha.
- Sladký, V., 2009. *Metody úpravy bioplynu na kvalitu zemního plynu*. *Biom.cz* 11(3).
- Stams, A. J. M.; Plugge, C. M., 2009. *Electron transfer in syntrophic communities of anaerobic bacteria and archaea*. *Nature Reviews Microbiology* 7(8), 568–577. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2166>
- Strübing, D.; Huber, B.; Lebuhn, M.; Drewes, J. E.; Koch, K., 2017. *High performance biological methanation in a thermophilic anaerobic trickle bed reactor*. *Bioresource Technology* 245, 1176–1183. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.088>
- Tsavkelova, E.; Prokudina, L.; Egorova, M.; Leontieva, M.; Malakhova, D.; Netrusov, A., 2018. *The structure of the anaerobic thermophilic microbial community for the bioconversion of the cellulose-containing substrates into biogas*. *Process Biochemistry* 66, 183–196. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2017.12.006>
- Voelklein, M. A.; Rusmanis, D.; Murphy, J. D., 2019. *Biological methanation: Strategies for in-situ and ex-situ upgrading in anaerobic digestion*. *Applied Energy* 235, 1061–1071. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.11.006>
- Wang, W.; Xie, L.; Luo, G.; Zhou, Q.; Angelidaki, I., 2013. *Performance and microbial community analysis of the anaerobic reactor with coke oven gas biomethanation and in situ biogas upgrading*. *Bioresource Technology* 146, 234–239. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.049>
- Wise, D. L.; Cooney, C. L.; Augenstein, D. C., 1978. *Biomethanation: Anaerobic fermentation of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CO to methane*. *Biotechnology and Bioengineering* 20(8), 1153–1172. <https://doi.org/10.1002/bit.260200804>
- Xu, H.; Wang, K.; Zhang, X.; Gong, H.; Xia, Y.; Holmes, D. E., 2020. *Application of in-situ H<sub>2</sub>-assisted biogas upgrading in high-rate anaerobic wastewater treatment*. *Bioresource Technology* 299, 122598. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122598>
- Zhu, X.; Chen, L.; Chen, Y.; Cao, Q.; Liu, X.; Li, D., 2019. *Differences of methanogenesis between mesophilic and thermophilic in situ biogas-upgrading systems by hydrogen addition*. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 46(11), 1569–1581. <https://doi.org/10.1007/s10295-019-02219-w>