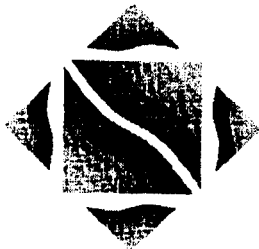


HRVATSKE VODE



Časopis za vodno gospodarstvo

HRVAT. VODE • GODINA 9 • BROJ 37 • STR 357–508 • ZAGREB • PROSINAC 2001.

**Hajrudin Simičić, Vahida Selimbašić,
Xavier Flotats Ripoll, Lourdes Montane Borrás**

**ANAEROBNA FERMENTACIJA GOVEĐEG GNOJA
NA MEZOFILNOJ TEMPERATURI**

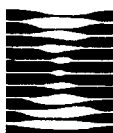
HRVAT. VODE, 9(2001)37, 367-372

Stručni članak (Professional paper)

Primljeno (Received): 27. 03. 2001.

UDK 631.862:620.95

620.95





**Hajrudin Simičić, Vahida Selimbašić,
Xavier Flotats Ripoll, Lourdes Montane Borrás**

ANAEROBNA FERMENTACIJA GOVEĐEG GNOJA NA MEZOFILNOJ TEMPERATURI

U radu su prikazani rezultati istraživanja šaržne anaerobne fermentacije goveđeg gnoja. Pokusi su provedeni u laboratorijskim uvjetima s ciljem da se istraži mogućnost anaerobne fermentacije gnoja uz nakupljanje bioplina (metana). Istraživan je utjecaj različitih koncentracija suhe tvari gnoja na tok anaerobne fermentacije, s de-

finiranim vremenom fermentacije. Kao inokulum je korišten mezofilni anaerobni mulj. Goveđi gnoj je 50 dana fermentiran na temperaturi 35 °C. Postignuti rezultati pokazali su da tijekom procesa fermentacije nije bilo inhibicije procesa amonijakom, koji se nakupljao tijekom tih 50 dana. U pokusima s koncentracijama suhe tvari

gnoja od 22,11; 16 i 10 posto primijećena je inhibicija metanogenih bakterija. Najveći prinos metana dobiven je u pokusu s 5 posto suhe tvari gnoja kao supstrata.

Ključne riječi: anaerobna fermentacija, organski otpad, otpadne vode, temperatura, inhibicija, hlapive masne kiseline, kinetika

ANAEROBIC FERMENTATION OF CATTLE MANURE AT MESOPHILIC TEMPERATURE

The paper presents the results of an investigation into the charge anaerobic fermentation of the cattle manure. The experiments were conducted under the laboratory conditions and the purpose was to research the possibility of anaerobic fermentation of manure by biogas (methane) buildup. The impact on anaerobic fermentation was researched of different dry matter concentrations in manure within defined fermentation time. The mesophilous anaerobic sludge was used as inoculum. The manure was fermented at 35 °C during 50 days. The results indicated that the fermentation process was not inhibited with ammonium that built up during 50 days. Methanogenic bacteria inhibition was noticed in experiments conducted with the manure dry matter concentrations of 22.11%, 16% and 10%. The highest methane yield was obtained in the experiment with 5% of manure dry matter as substrate.

Key words: anaerobic fermentation, organic waste, leachate, temperature, inhibition, volatile fat acids, kinetics

DIE ANAEROBE FERMENTATION DES VIEHDÜNGERS BEI MESOPHYLLETEMPERATUR

In diesem Aufsatz sind die Forschungsergebnisse über die anaerobe Schubfermentation des Viehdüngers dargelegt. Das Ziel der unternommenen Laborversuche war es, die mögliche anaerobe Düngerfermentation bei Methanakkumulieren zu erforschen. Untersucht wurde die Wirkung verschiedener Trockenstoffkonzentrationen auf den Verlauf und die Dauer der anaeroben Fermentation. Als Inokulum wurde der anaerobe Mesophyllschlamm verwendet. Der Viehdünger wurde 50 Tage bei Temperatur von 35 °C gegärt. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß der Gärungsprozeß nicht durch das über 50 Tage akkumulierte Ammoniak inhibiert wird. Bei den Versuchen mit den Düngertrockenstoffkonzentrationen von 22,11 %, 16 % und 10 % wird eine Inhibition der methanogenen Bakterien gemerkt. Die höchste Methananhäufung wurde beim Versuch mit der Düngertrockenstoffkonzentration von 5 % als Substrat erhalten.

Schlüsselworte: anaerobe Fermentation, organischer Abfall, Abwasser, Temperatur, Inhibition, evaporierende Fettsäuren, Kinetik

Autori:

prof.dr.sc. Hajrudin Simičić, dipl.ing.teh.

dr.sc. Vahida Selimbašić, dipl.ing. zaštite na radu i životne sredine

Tehnološki fakultet Tuzla, Univertitetska 8, 75000 Tuzla, Bosna i Hercegovina

prof.dr.sc. Xavier Flotats Ripoll, dipl.ing.kem.inž.

Lourdes Montane Borrás, dipl.ing.agr.

Agronomski fakultet Lleida, Av. Alcalde Rovira Roure 177, 25198 Lleida, Španjolska

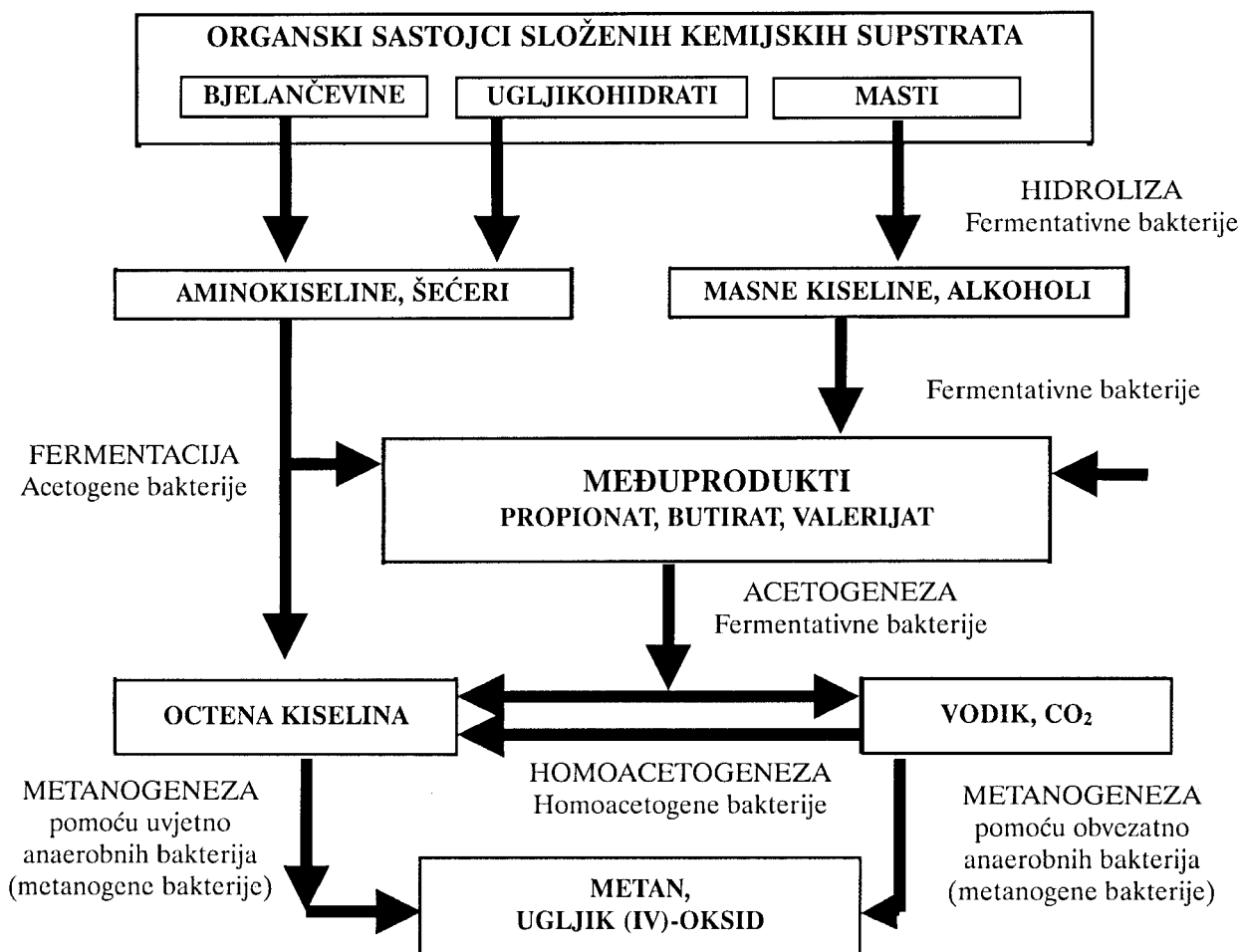
1. UVOD

Anaerobna fermentacija (digestija) organskog otpada danas se sve više primjenjuje kao metoda za preradu stočnih i drugih vrsta organskog otpada radi proizvodnje bioplina i gnojiva /1/. Tim se postupkom postižu mnogobrojni učinci, primjerice ekonomski, dobivanjem bioplina kao energije, i ekološki, proizvodnjom gnojiva čime se rješava problem otpada koji onečišćuje površinske i podzemne vode.

Organski sastojci poput ugljikohidrata, masti, bjelancevina i hlapivih masnih kiselina (VFA) mogu biti povoljan supstrat za proces anaerobne fermentacije. Anaerobna fermentacija odvija se slijedom složenih bioloških reakcija temeljenih na tri osnovne reakcije: hidrolizi, kiselinskoj fermentaciji i metanskoj fermentaciji, koje provode brojne vrste mikroorganizama (slika 1.). Produkt anaerobne fermentacije organskih sastojaka je bioplin, a njegovi osnovni sastojci su metan i ugljik(IV)-oksid /2-4/.

Amonijak je neophodan hranjivi sastojak za rast bakterija u procesu anaerobne fermentacije. Međutim

prisutan u većoj koncentraciji inhibira aktivnost metanogenih bakterija. To može biti slučaj kod procesa anaerobne fermentacije, pri čemu se iz podloge troši malo amonijakalnog dušika zbog malog prirasta anaerobnih mikroorganizama. Istraživanje inhibitorskog učinka amonijaka na aktivnost anaerobnih mikroorganizama bila je predmetom brojnih studija u kojima je utvrđeno da toksičnost amonijaka ovisi o pH-vrijednosti, temperaturi i aktivnosti inokuluma koji se koristi kao mikrobnom cjepivo. Angelidaki i Ahring /5/ su pokazali da koncentracija amonijaka od 4000 mg/l ili veća inhibira termofilnu fermentaciju govedeg gnoja. Porastom pH-vrijednosti i temperature fermentacije koncentracija slobodnog amonijaka raste u supstratu što može imati utjecaja na aktivnost anaerobnih mikroorganizama /1/. Inhibitorska koncentracija amonijaka također ovisi i o stupnju adaptacije mikroorganizama /6/. U literaturi se mogu naći različite vrijednosti koncentracije amonijaka pri kojima se inhibira aktivnost anaerobnih mikroorganizama. Tako je, prema Angelidakiju i Ahringu /1/, inhibitorški utjecaj amonijaka zapažen pri njegovoj koncentraciji od 700 mg/l.



Slika 1. Shematski prikaz anaerobne razgradnje organskih sastojaka u bioplin (metan i ugljik(IV)-oksid)

Van Velsen /6/ je dokazao se da u šaržnom (diskontinuiranom) reaktoru s cjepivom mikroorganizama adaptiranim na visoke koncentracije amonijaka, metanska fermentacija može neometano odvijati pri koncentraciji amonijaka većoj od 5000 mg/l.

Toksični utjecaj hlapivih masnih kiselina na proces anaerobne fermentacije istraživali su brojni autori /7-8/. Oni su ukazali da je pad pH-vrijednosti prema kiselom području osnovni pokazatelj inhibicije procesa. Prema Kugelmanu i suradnicima /9/ hlapive organske kiseline u koncentraciji do 6000 mg/l nisu toksične za metanogene bakterije. Propionska je kiselina pri toj koncentraciji neznatno toksična za bakterije koje proizvode hlapive kiseline. Većina autora navodi da stabilnost procesa ovisi o koncentraciji pojedinačnih hlapivih kiselina. Tako, primjerice, koncentracija acetata veća od 780 mg/l uzrokuje nestabilnost procesa /10/. Autori također smatraju da propionat može biti bolji pokazatelj stabilnosti procesa od acetata /11-12/, te stoga predlažu da praćenje vrijednosti omjera propionat/acetat (P/A) bude pokazatelj stabilnosti anaerobnog procesa. Hill i suradnici /10/ su dokazali da koncentracija octene kiseline veća od 800 mg/l i/ili omjer P/A veći od 1,4 inhibiraju aktivnost anaerobnih mikroorganizama. Dugolančane masne kiseline (C₄-C₆), posebice njihovi izo-oblici, također su pokazatelji stabilnosti anaerobnog procesa /13/. Cobb i suradnici /13/ navode da koncentracija izo-butirata i izo-valerijata manja od 3,6 mg/l omogućuje stabilan proces, dok su koncentracije između 3,6 mg/l i 10,2 mg/l pokazatelj poremećaja procesa.

Cilj rada je bio da se na osnovi laboratorijskih istraživanja ukaže na mogućnost korištenja šaržne anaerobne fermentacije govedeg gnoja na mezofilnoj temperaturi, u svrhu proizvodnje bioplina (metana).

2. POKUSI ANAEROBNE FERMENTACIJE

Za provedbu pokusa korištene su staklene boce volumena 120 ml kao šaržni reaktori. Boce su napunjene sa 25 g uzorka priredene govedeg gnoja i 2,5 g cjepiva. Da bi se osigurali anaerobni uvjeti, staklene boce su propuhivane sa plinskom smjesom N₂/CO₂ (volum-

ni omjer 80:20) kroz vrijeme od 90 sekundi. Zatim su boce zatvorene gumenim i metalnim zatvaračima kako bi se održavali anaerobni uvjeti. Nakon toga smještene su u inkubator na temperaturi od 35 °C tijekom 50 dana. Pokusi su provedeni u tri paralele s različitim koncentracijama suhe tvari gnoja. Za usporedno praćenje količine nastalog metana (bioplina) tijekom provedbe pokusa korišten je Duncanov test višestrukih raspona. Kao cjepivo je korišten adaptirani mezofilni anaerobni mulj iz uređaja za pročišćavanje gradskih otpadnih voda grada Lleide (Španjolska). Govedi gnoj potječe s farme *Juncosa*, smještene blizu grada Lleide.

U pokusima je istraživana anaerobna razgradnja govedeg gnoja kao supstrata s koncentracijama suhe tvari: 22,11 % (pokus 1), 16 % (pokus 2), 10 % (pokus 3) i 5 % (pokus 4).

Sastav gnoja kao supstrata za fermentaciju dan je u tablici 1.

Za određivanje ukupnih i hlapivih čvrstih čestica (TS/VS), kemijske potrošnje kisika (KPK), pH-vrijednosti i amonijakalnog dušika (N-NH₄) korištene su standardne metode APHA /14/.

Koncentracija slobodnog amonijaka (N-NH₃) određena je računski. Sastav plina (N₂, CH₄, CO₂) određen je plinskom kromatografijom, upotrebom kromatografa *Thermoquest 8000* opremljenog detektorom termičke provodljivosti (TCD) i kolonom tipa Poropak N. Za analizu hlapivih masnih kiselina (VFA) korišten je plinski kromatograf *TRACE 2000* opremljen kapilarnom kolonom (FFAP).

3. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Količina nakupljenog metana i prinos metana, postignuti tijekom 50 dana pokusa šaržne anaerobne fermentacije gnoja s različitim postotkom suhe tvari, dani su tablicom 2.

Prema rezultatima prikazanim tablicom 2, mogu se vidjeti razlike u količini nakupljenog metana i prinosu metana s obzirom na početnu koncentraciju hlapivih čvrstih čestica (VS₀). Prema Duncanovom testu ta odstupanja u dobivenim vrijednostima količine nakupljenog plina i prinosa metana iznose 5 posto. Samo

Tablica 1. Sastav gnoja kao supstrata za istraživanje anaerobne fermentacije

Pokus	Svjež gnoj %	Destilirana voda %	TS (g/kg)	VS (g/kg)	KPK (gO ₂ /kg)	N-NH ₄ (mg/l)	N-NH ₃ (mg/l)	pH
1	100	0	230,89	190,26	293,079	623,7	101,51	8,23
2	72,36	27,64	115,91	95,93	196,032	418,37	32,49	7,86
3	45,23	54,47	86,25	71,31	128,754	251,53	25,31	7,99
4	22,60	77,39	52,63	44,32	48,756	78,28	10,06	8,11

TS = ukupna čvrsta čestica
VS = hlapljiva čvrsta čestica

Tablica 2. Količina nakupljenog metana i prinos metana nakon 50 dana šaržne anaerobne fermentacije gnoja sa različitim postotkom suhe tvari

Pokus	Količina nakupljenog metana (ml CH ₄)	Prinos metana (ml CH ₄ / g VS ₀)
1	26.44	5.56
2	48.66	20.29
3	119.06	66.79
4	206.89	186.73

VS₀ = početna koncentracija hlapivih čvrstih čestica

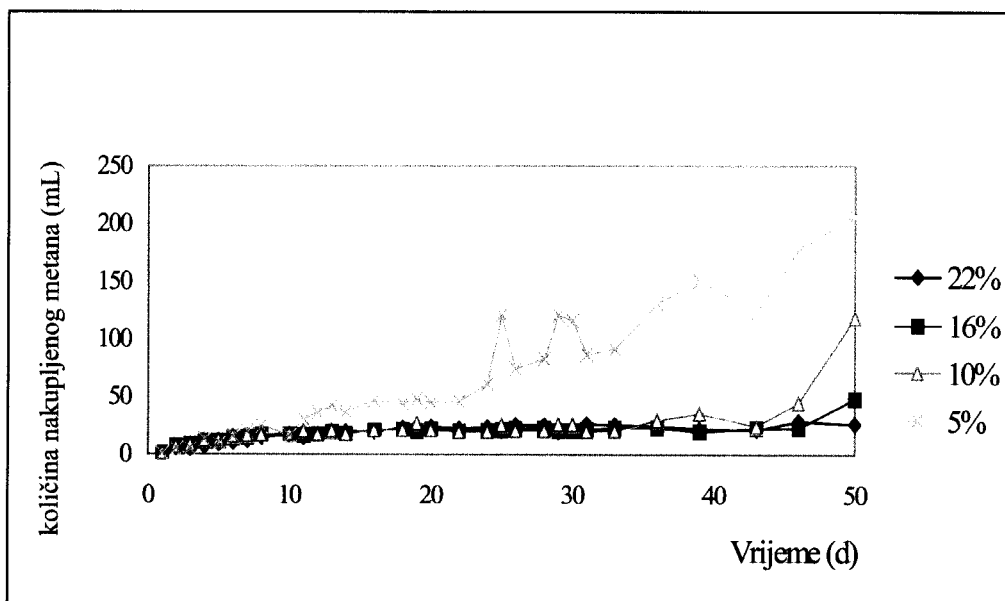
u pokusu 4 značajnija količina nakupljenog metana vidljiva je nakon 20. dana fermentacije (slika 2.), dok u ostalim pokusima (pokusi 1, 2, 3) nema značajnog nakupljanja metana tijekom 50 dana fermentacije.

Kao dokaz tome i u pokusu 4 je nakon 20. dana postignut značajniji prinos metana u odnosu na ostala tri pokusa, kako se to vidi iz rezultata prikazanih slikom 3. Nakupljena količina metana i prinos metana postignuti u ovim pokusima, posebice u pokusu 4, nisu u suglasju s vrijednostima koje su postigli drugi autori /10/ istražujući anaerobnu fermentaciju govedeg gnoja.

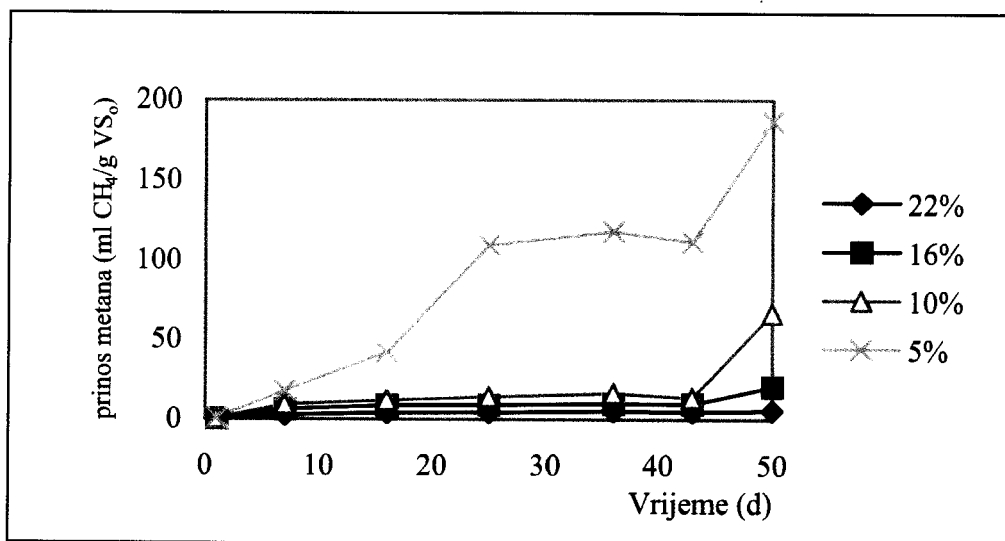
Promjene u koncentraciji hlapivih masnih kiselina (slika 4.) tijekom 50 dana šaržne anaerobne fermentacije govedeg gnoja pokazuju da u pokusu 4 sa 5 posto suhe

tvari gnoja u podlozi, nakon 20. dana se odvija i metanska fermentacija, pri čemu se kiseline - octena, propionska i izomaslačna - prevode u metan, što je i dokaz značajnije količine nakupljenog plina (slika 2.). U pokusima 1, 2 i 3 je vidljivo nakupljanje navedenih hlapivih masnih kiselina (slika 4.) što je dokaz nepotpunog odvijanja procesa metanske fermentacije. Može se pretpostaviti da su u pokusima 1, 2 i 3, s obzirom na znatno više koncentracije suhe tvari gnoja (22,11; 16; 10 posto), odvijale samo reakcije hidrolize i kiseline fermentacije.

U pokusima 1, 2 i 3, s obzirom na više koncentracije suhe tvari gnoja u podlozi, bilo je i za očekivati značajnije nakupljanje hlapivih kiselina (slika 4.). Prevođenje viših koncentracija hlapivih kiselina u metan vjerojat-



Slika 2. Količina nakupljenog metana tijekom šaržne fermentacije govedeg gnoja na mezofilnoj temperaturi i različitim količinama suhe tvari tijekom 50 dana



Slika 3. Prinos metana tijekom šaržne fermentacije govedeg gnoja na mezofilnoj temperaturi i različitim količinama suhe tvari tijekom 50 dana

no zahtijeva ili duže vrijeme odvijanja procesa od 50 dana ili veću koncentraciju anaerobnih mikroorganizama. Na inhibitori utjecaj hlapivih kiselina, primjerice octene i propionske kiseline, na aktivnost metanogenih bakterija ukazuju i drugi autori /10, 13/.

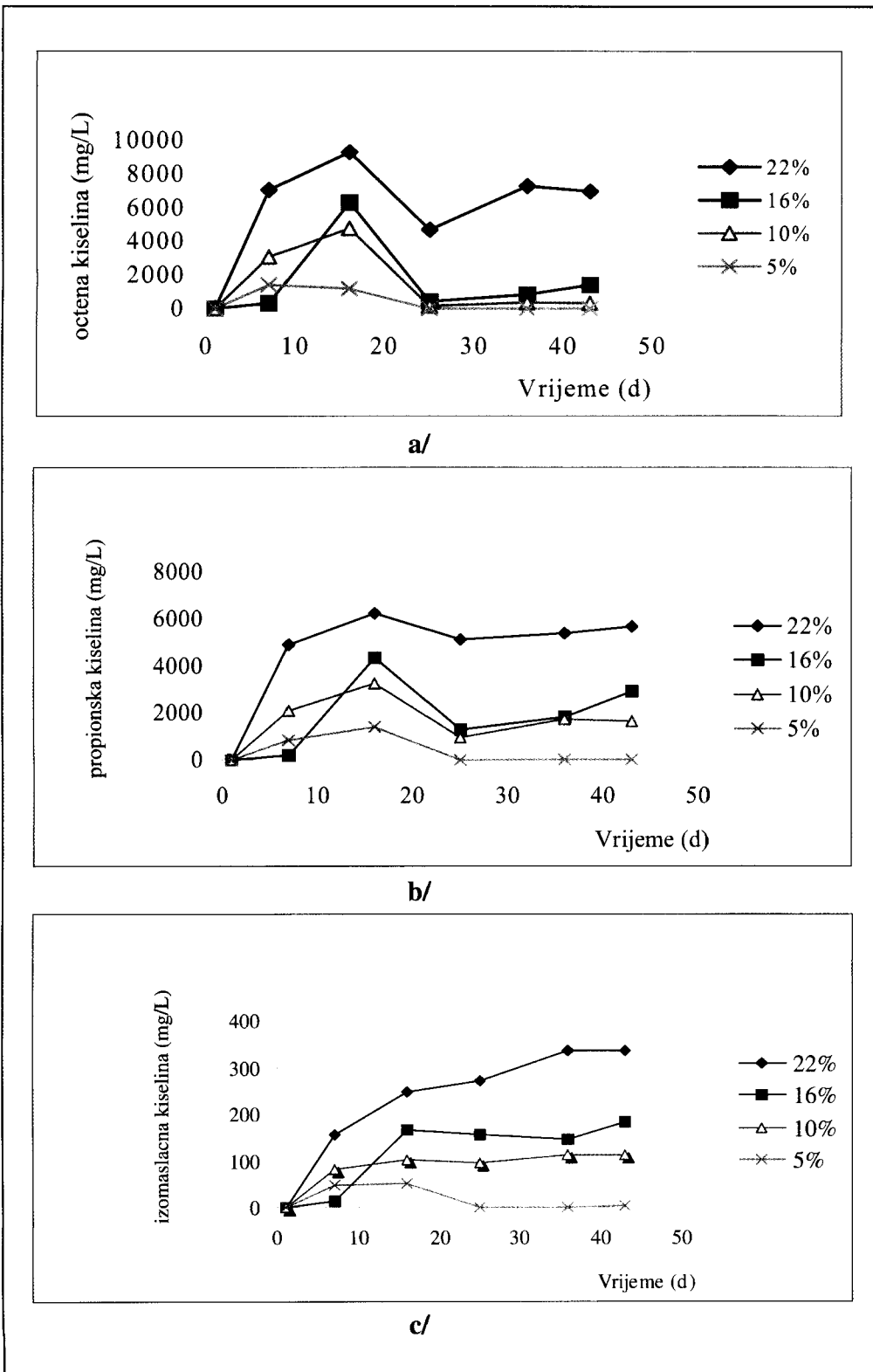
Osim inhibitorskog djelovanja hlapivih kiselina na aktivnost metanogenih bakterija u literaturi se navodi i amonijak kao inhibitor /1, 6/. Kako se u literaturi kao inhibitor koncentracije amonijaka na aktivnost metanogenih bakterija navode koncentracije više od

700 mg/l, odnosno više od 5000 mg/l /6/, u provedenim pokusima 1, 2, 3 i 4 nakupljeni amonijak vjerojatno nije djelovao kao inhibitor (slika 5.).

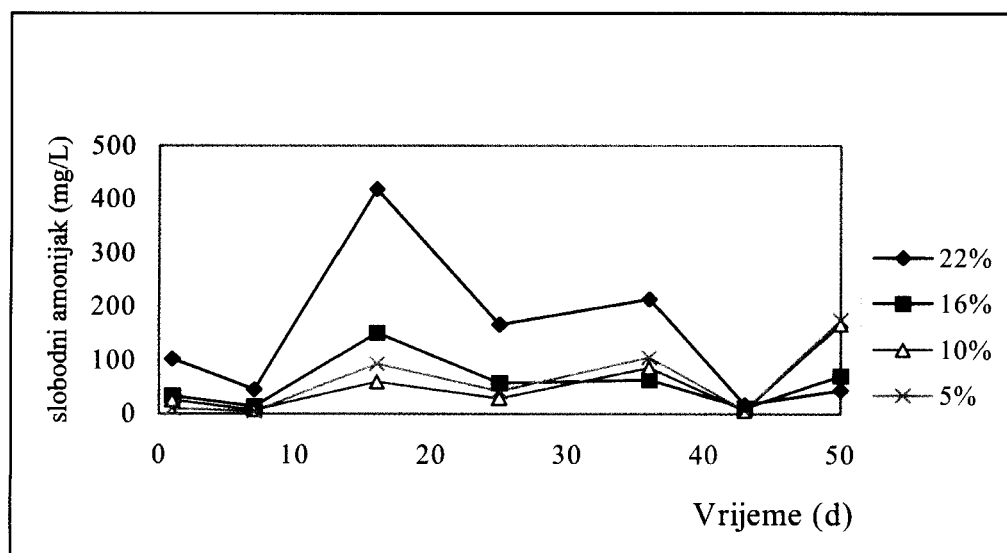
4. ZAKLJUČCI

Rezultati provedenih pokusa šaržne anaerobne fermentacije govedeg gnoja na mezofilnoj temperaturi i različitim koncentracijama suhe tvari gnoja su pokazali slijedeće:

1. Najveća količina nakupljenog bioplina (metana) postignuta je fermentacijom govedeg gnoja sa 5 posto suhe tvari na temperaturi 35 °C tijekom 50 dana.
2. Pri višim koncentracijama suhe tvari gnoja (10; 16; 22,11 posto) nakupljaju se hlapive masne kiseline u koncentracijama koje inhibiraju aktivnost metanogenih bakterija.
3. U svim je pokusima nakupljena količina amonijaka bila u koncentracijama koje ne inhibiraju aktivnost metanogenih bakterija.



Slika 4. Koncentracija octene kiseline (a), propionske kiseline (b) i izomaslačne kiseline (c) nakupljene tijekom šaržne fermentacije govedeg gnoja na mezofilnoj temperaturi i različitim količinama suhe tvari tijekom 50 dana



Slika 5. Koncentracija slobodnog amonijaka nakupljenog tijekom šaržne fermentacije govdedeg gnoja na mezofilnoj temperaturi i različitim količinama suhe tvari tijekom 50 dana

LITERATURA

1. Angelidaki, I., Ahring, B.K.: *Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia*, Appl. Microbiol. Biotechnol. Vol. XXXVIII, (1993) 560-564.
2. Nyns, E.-J.: *Biomethanation Process*. Biotechnology, Werlagsgesellschaft mbH, 1986, 207-267.
3. Ahring, B.K., Sandberg, M., Angelidaki, I.: *Volatile fatty acids as indicator of process imbalance in anaerobic digestion*, Appl. Microbiol. Biotechnol. Vol. XLI, (1995) 000-007.
4. Pavlosthatis, S.G., Giraldo-Gomez, E.: *Kinetic of anaerobic treatment: a critical review*, Critical Rev. In: Environ. Control. Vol. XXI, (1991) 411-490.
5. Angelidaki, I., Ahring, B.K.: *Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature*, Water Res. Vol. XXVI-II, (1994) 727-731.
6. Van Velsen, A.F.M.: *Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations*, Water Res. Vol. XIII, (1979) 995-999.
7. Gorris, L.G.M., van Deursen, J.M.A., Van der Drift, C., Vogels, G.D.: *Inhibition of propionate degradation by acetate in methanogenic fluidized bed reactors*, Biotechnol. Lett. Vol. XI, (1989) 61-66.
8. Ahring, B.K., Westermann, P.: *Product inhibition of butyrate metabolism by acetate and hydrogen in thermophilic coculture*, Appl. Environ. Microbiol. Vol. LIV, (1988) 2393-2397.
9. Kugelman, I.J., Chin, K.K.: *Toxicity, Synergism, and the Antagonism in Anaerobic Waste treatment Processes*. In: Anaerobic Biological treatment Processes Pohland, F.G. editor, American Chemical Society Advances in Chemistry Series, 105, (1971) 55-90.
10. Hill, D.T., Cobb, S.A., Bolte, J.P.: *Using volatile fatty acid relationships to predict anaerobic digester failure*, Transactions of the ASAE Vol. XXX, (1987) 496-501.
11. Kaspar, H.F., Wuhrmann, K.: *Kinetics parameters and relative turnovers of some important catabolic reactions in digesting sludge*, Appl. Environ. Microbiol. Vol. XXXVI, (1978) 1-7.
12. Varel, V.H., Isaacson, H.R., Bryant, M.P.: *Thermophilic methane production from cattle waste*, Appl. Environ. Microbiol. Vol. XXXIII, (1977) 298-307.
13. Cobb, S.A., Hill, D.T.: *Volatile fatty acid relationships in attached growth anaerobic fermenters*, American Society of Agricultural Engineers Vol. XXXIV, (1991) 2564-2572.
14. APHA.: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th ed., APHA-AWWA-WEF, Washington DC, USA, 1995.