

# CZY FERMENTACJA JEST PROCESEM BEZTLENOWYM ?

**Paweł Mikulski**

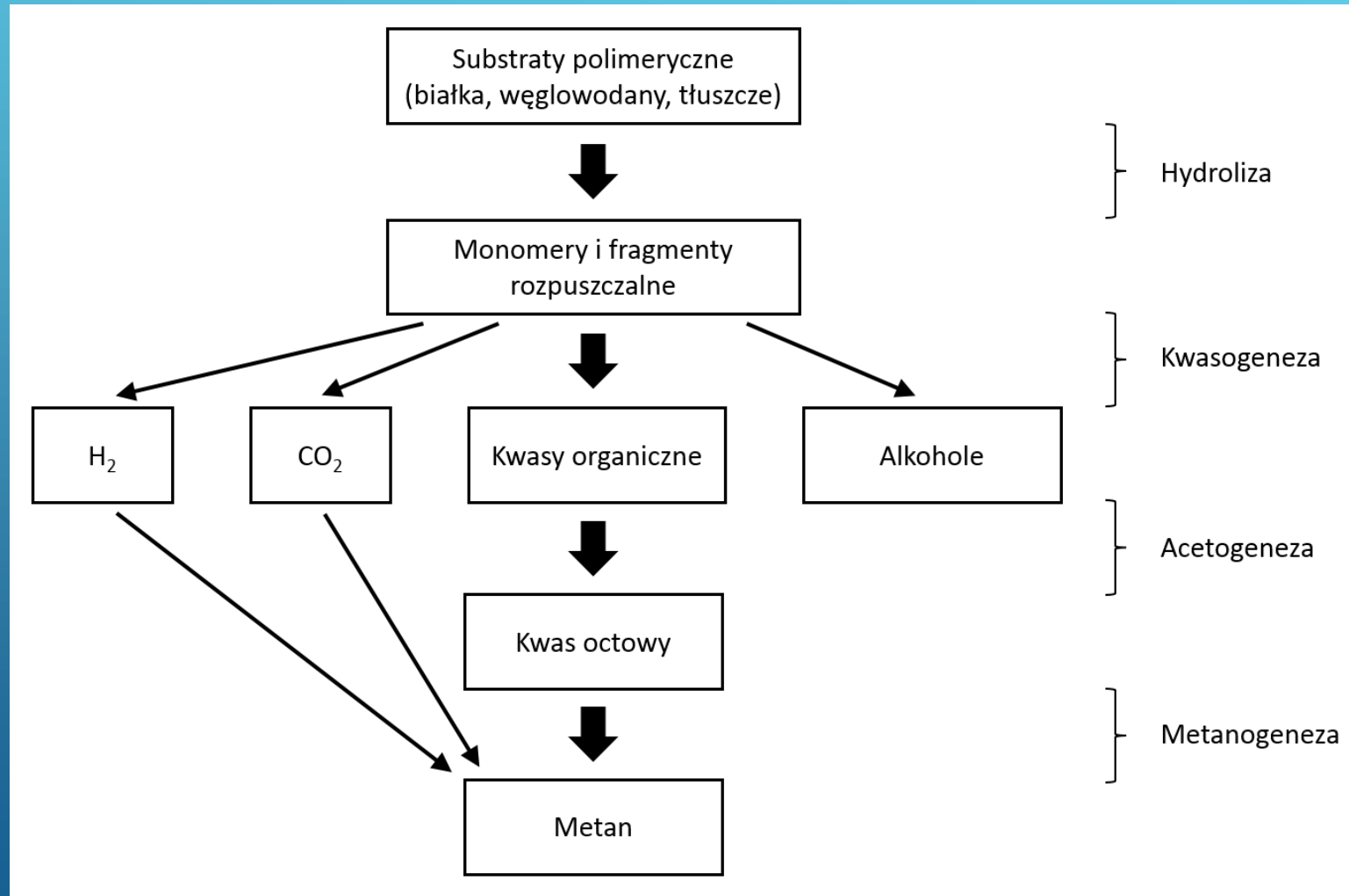
**11 maj 2023 - Białowieża**

**XXI forum wymiany doświadczeń SEOGWŚ**

# DEFINICJA

- ▶ **FERMENTACJA** – proces beztlenowego rozkładu związków organicznych przy udziale enzymów produkowanych przez mikroorganizmy
- ▶ **NAJBARDZIEJ ZNANE FERMENTACJE:**
  - ▶ ALKOHOLOWA
  - ▶ MLEKOWA
  - ▶ METANOWA

# PRZEBIEG FERMENTACJI METANOWEJ

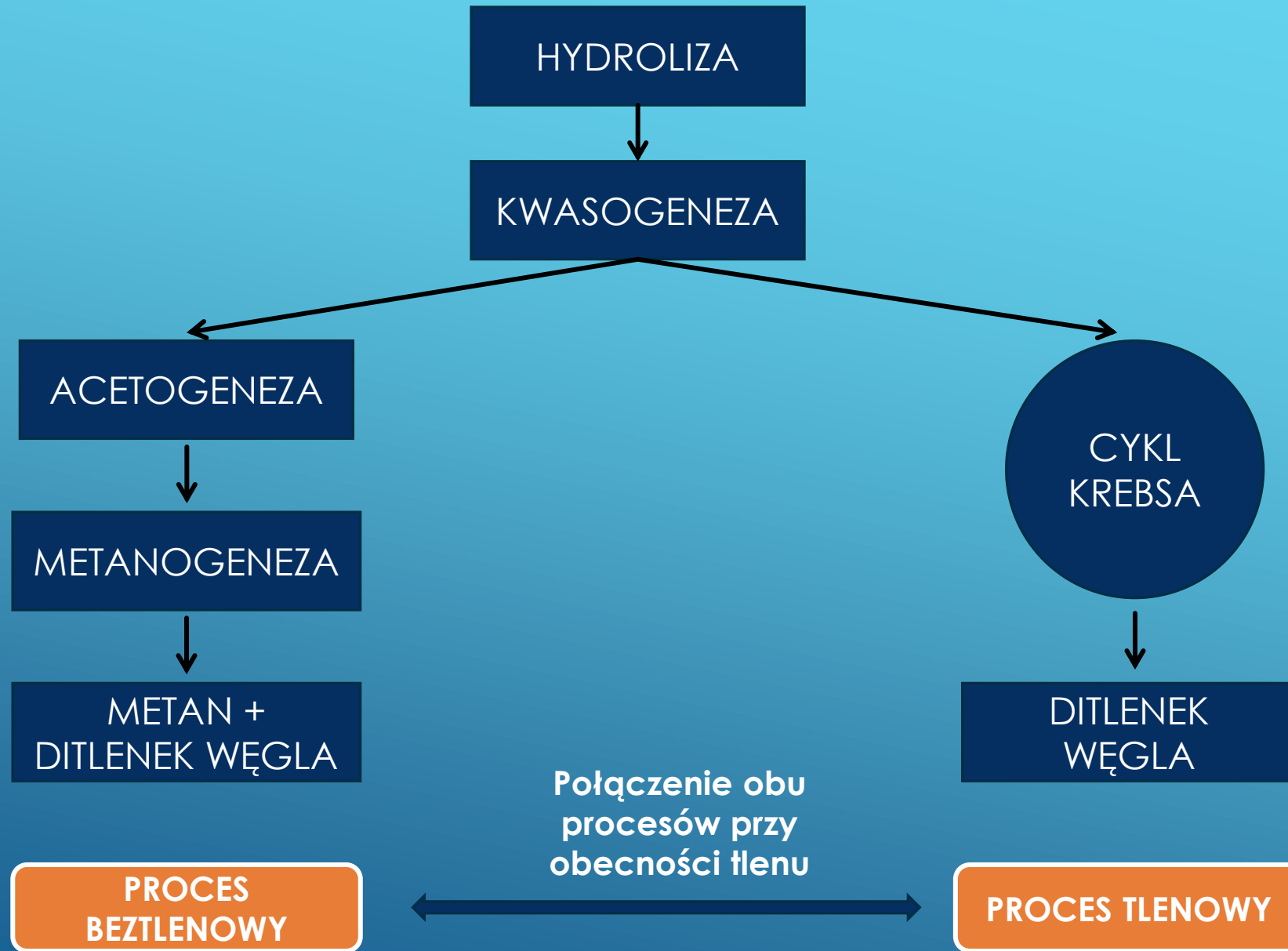


# POZYTYWNY WPŁYW TLENU NA PROCES FERMENTACJI METANOWEJ

- **Redukcja stężenia siarkowodoru** (Nguyen i Khanal, 2018)
- **Zwiększenie efektywności hydrolizy i wydajności produkcji metanu** (Nguyen i Khanal, 2018; Chen i wsp., 2020)
- **Zmniejszenie akumulacji kwasów tłuszczowych** (Guo i wsp., 2021)
- **Zwiększenie efektywności hydrolizy substratów ligninocelulozowych** (Zeb i wsp., 2022)
- **Przyspieszenie kwasogenezy** (Valero i wsp., 2020)
- **Zwiększenie efektywności usuwania długołańcuchowych kwasów tłuszczowych** (Duarte i wsp., 2018)
- **Zwiększenie efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń** (Nascimento i wsp., 2021) i **siloksanów polimerycznych** (Ortiz-Ardila i wsp., 2021)

# WPŁYW TLENU NA POPULACJĘ BAKTERII W PROCESIE FERMENTACJI METANOWEJ

Gromada	Główna funkcja	Wzrost populacji
<i>Proteobacteria</i>	Hydroliza	+ 15,3%
<i>Chloroflexi</i>	Hydroliza	+ 37,9%
<i>Synergistetes</i>	Konwersja KT do octanu	+ 77,7%
<i>Actinobacteria</i>	Hydroliza	+ 58,3%
Rodzaj		
<i>Thermovirga</i>	Metabolizm aminokwasów	+ 117%
<i>Anaerolineaceae</i>	Metabolizm cukrów i białek	+ 49,9%
<i>Caldilineaceae</i>	Metabolizm cukrów i białek	+ 34,4%
<i>Microthrix</i>	Metabolizm tłuszczów	+ 92%



# GDZIE PODAWAĆ TLEN I W JAKIEJ FORMIE

- **Bezpośrednio do osadu fermentacyjnego**
  - Dedykowany wlot powietrza
  - Wraz z substratem
  - Do rury inokulacji/zawracania osadu
- **Do osobnego reaktora/zbiornika**
  
- **Powietrze ze sprężarki**
- **Tlen z butli lub wytwornicy tlenu,**
- **KONIECZNA KONTROLA PRZEPŁYWU !!!**




### 3 kanałowy system dozowania powietrza:

- Sterowanie zewnętrzne
- Sterowanie zegarowe
- Dozowanie ciągłe
- Możliwość kontroli ilości dozowanego powietrza za pomocą rotametru



# ILE TLENU PODAWAĆ

- Nie za dużo – grozi to zatrzymaniem procesu fermentacji
  - Nie za mało – nic to nie da
  - To ile ??? ... i w jakim celu. W zasadzie mierzalne efekty uzyskamy dla odsiarczania biogazu poprzez natlenianie, a inne efekty ciężko zmierzyć.
- 

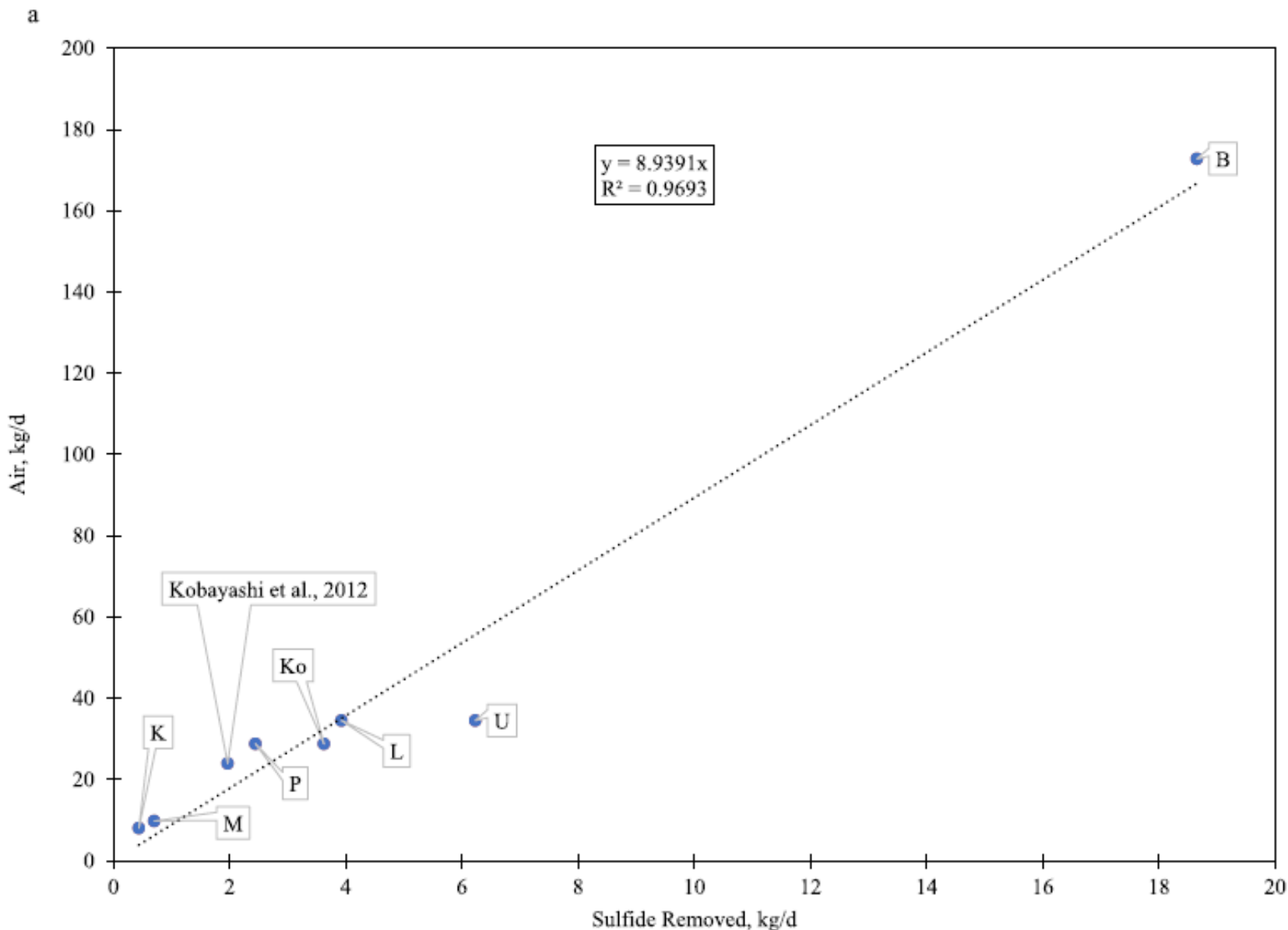
# MODELE MATEMATYCZNE DLA ODSIARCZANIA

Chemical H <sub>2</sub> S oxidation	Description	Reference																																			
$k_m \cdot (S_{H2S})^\alpha \cdot (S_{O2})^\beta$	<p><math>k_m</math> is the rate constant (min<sup>-1</sup>),  <math>S_{H2S}</math> is the H<sub>2</sub>S concentration (mmoL/L),  <math>S_{O2}</math> is the O<sub>2</sub> concentration (mmoL/L),  <math>\alpha</math> is the reaction order with respect to the sulfide concentration (-),  <math>\beta</math> is the reaction order with respect to the oxygen concentration (-).</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>k (min<sup>-1</sup>)</th> <th><math>\alpha</math></th> <th><math>\beta</math></th> <th><math>S_{H2S}</math> (mmoLS<sup>2</sup>/L)</th> <th><math>S_{O2}</math> (mmoLO<sub>2</sub>/L)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>17.46</td> <td>1.02</td> <td>0.8</td> <td>0–5</td> <td>0.15</td> </tr> <tr> <td>0.1165</td> <td>1.00</td> <td>1</td> <td>0.04–0.1</td> <td>Saturated (25 °C)</td> </tr> <tr> <td>0.57</td> <td>0.41</td> <td>0.39</td> <td>0.16–9.38</td> <td>0.003–0.266</td> </tr> <tr> <td>0.055</td> <td>0.38</td> <td>0.21</td> <td>0.09–0.3</td> <td>0.16–0.62</td> </tr> <tr> <td>67.6</td> <td>1.15</td> <td>0.69</td> <td>0.05–0.2</td> <td>0.6</td> </tr> <tr> <td>1.44</td> <td>1.02</td> <td>0.8</td> <td>0.02–1.21</td> <td>0.21–1.1</td> </tr> </tbody> </table>	k (min <sup>-1</sup> )	$\alpha$	$\beta$	$S_{H2S}$ (mmoLS <sup>2</sup> /L)	$S_{O2}$ (mmoLO <sub>2</sub> /L)	17.46	1.02	0.8	0–5	0.15	0.1165	1.00	1	0.04–0.1	Saturated (25 °C)	0.57	0.41	0.39	0.16–9.38	0.003–0.266	0.055	0.38	0.21	0.09–0.3	0.16–0.62	67.6	1.15	0.69	0.05–0.2	0.6	1.44	1.02	0.8	0.02–1.21	0.21–1.1	<p>(O'Brien and Birkner, 1977)</p> <p>(Klok et al., 2013)  (Luther et al., 2011)  (Buisman et al., 1990)  (Wilmot et al., 1988)  (Jolley and Forster, 1985)  (O'Brien and Birkner, 1977)  (Nielsen et al., 2006)</p>
k (min <sup>-1</sup> )	$\alpha$	$\beta$	$S_{H2S}$ (mmoLS <sup>2</sup> /L)	$S_{O2}$ (mmoLO <sub>2</sub> /L)																																	
17.46	1.02	0.8	0–5	0.15																																	
0.1165	1.00	1	0.04–0.1	Saturated (25 °C)																																	
0.57	0.41	0.39	0.16–9.38	0.003–0.266																																	
0.055	0.38	0.21	0.09–0.3	0.16–0.62																																	
67.6	1.15	0.69	0.05–0.2	0.6																																	
1.44	1.02	0.8	0.02–1.21	0.21–1.1																																	
$\frac{k_0 + k_1 \cdot K_1 / S_{H+}}{1 + K_1 / S_{H+}} \cdot (S_{S^{2-}})^\alpha \cdot (S_{O2})^\beta \cdot \theta^{T-20}$	<p><math>S_S^{2-}</math> is the concentration of total sulfide (mg/L),  <math>k_0</math> and <math>k_1</math> are the rate constants for the oxidation of H<sub>2</sub>S and HS<sup>-</sup>, respectively  [(mgS/L)<sup>1-<math>\alpha</math></sup> (mg O<sub>2</sub>/L)<sup>-<math>\beta</math></sup> /h],  <math>\theta</math> is the Arrhenius constant = 1.06,  T is the temperature (°C) = 5–25 °C,  <math>K_1</math> is the first dissociation constant for H<sub>2</sub>S (approx. 1.0 × 10<sup>-7</sup>).  The reaction order <math>\alpha</math> and <math>\beta</math> were 0.9 and 0.2 respectively, <math>\theta</math> was 1.06, and <math>k_0</math> and <math>k_1</math> fluctuated from 0.02 to 0.08 and from 0.25 to 1.00, respectively. Based on molar concentrations and the <math>\alpha</math> and <math>\beta</math> values, <math>k_0^* = 0.022k_0</math>, and <math>k_1^* = 0.03125 k_1</math></p>																																				
$k_m \cdot (S_{H2S})^\alpha \cdot \frac{S_{O2}}{K_{S,O2} + S_{O2}}$	<p><math>k_m</math> 4.46 h<sup>-1</sup>, <math>\alpha</math> 0.56, and <math>K_{O2}</math> 1.30 mg/L.  H<sub>2</sub>S oxidation rate was independent of the O<sub>2</sub> concentration at the O<sub>2</sub> concentration above 5 mg/L (0.156 mM). If H<sub>2</sub>S concentrations in mmole instead of mg/L, the rate is to be multiplied by 0.1436</p>	(Sharma et al., 2014)																																			

# MATEMATYKA A PRAKTYKA □

- ▶ Z DOŚWIADCZEŃ WYNIKA, ŻE ILOŚĆ TLENU JAKA JEST POTRZEBNA DO EFEKTYWNEGO ODSIARCZANIA WYNOŚI 4X TYLE ILE WSKAZUJE MODEL MATEMATYCZNY
- ▶ MINIMALNY PRZEPŁYW TO 1,85 KG TLENU/KG STRĄCONEJ SIARKI

# WYNIKI TESTÓW PRAKTYCZNYCH



2000 m<sup>3</sup> biogazu/dobę  
5000 ppm siarkowodoru

14 kg H<sub>2</sub>S dziennie  
⇒ ok. 120 kg powietrza/d  
⇒ ok. 100 m<sup>3</sup> powietrza/d  
⇒ ok. 70 L/min przy  
dozowaniu ciągłym

Wpływ innych czynników:  
⇒ Miejsce dozowania  
⇒ Tlen/powietrze  
⇒ Sposób zasilania  
⇒ Mieszanie  
⇒ Temperatura procesu  
⇒ Sucha masa  
⇒ Homogenność wsadu  
⇒ ....

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ

**PAWEŁ MIKULSKI**  
**pmikulski@icloud.com**

**TEL. 602-483-241**

