

»Mladi za napredek Maribora 2013«, 30. srečanje

# PROIZVODNJA BIOPLINA IZ RAZLIČNIH ODPADKOV

Raziskovalna naloga

Področje: **Varstvo okolja**

© 2013

Tudi je izdano v slovenski in angleški različici

© 2013




»Mladi za napredek Maribora 2013«, 30. srečanje

## **PROIZVODNJA BIOPLINA IZ RAZLIČNIH ODPADKOV**

Raziskovalna naloga

Področje: **Varstvo okolja**



Prostor za nalepko



## Kazalo

POVZETEK .....	4
1 UVOD .....	5
1.1 Raziskovalno vprašanje.....	5
1.2 Hipoteza in njena razlaga.....	6
2 TEORETIČNA IZHODIŠČA .....	8
2.1 Kemijska potreba po kisiku (KPK) .....	8
2.2 Anaerobna razgradnja .....	9
2.3 Mehanizem anaerobne razgradnje.....	10
2.4 Materiali, primerni za anaerobno razgradnjo.....	12
2.5 Uporaba bioplina ter prednosti povezane z njegovo proizvodnjo .....	12
2.6 Pomanjkljivosti pri proizvodnji bioplina iz organskih odpadkov .....	14
3 EKSPERIMENTALNI DEL.....	15
3.1 Določitev mase vseh trdnih organskih snovi, mase hlapnih trdnih snovi in odstotek vode v odpadku.....	15
3.1.1 Postopek dela .....	15
3.2 Določanje kemijske potrebe po kisiku (KPK) .....	15
3.3 Določanje prostornine bioplina in bio-metana.....	17
3.3.1 Postopek .....	18
3.4 Izračun deleža bio-metana v bioplinu.....	19
3.5 Izračun mase hlapnih trdnih snovi.....	19
3.6 Zmanjšanje KPK.....	20
4 REZULTATI.....	21
4.1 Določanje deleža vode v vzorcih odpadkov.....	21
4.2 Določanje KPK .....	22
4.3 Izračun bioplina in bio-metana .....	23
4.3.1 Izračun mase trdnih hlapnih snovi glede na vrednosti KPK.....	23
4.4 Izkoristek anaerobne razgradnje .....	32
4.5 Zmanjšanje deleža skupnih hlapnih snovi .....	33

4.6 Zmanjšanje KPK po končani anaerobni razgradnji odpadka.....	34
5 RAZPRAVA.....	34
5.1 Določanje KPK.....	34
5.2 Določitev prostornine bioplina .....	35
5.3 Hitrost reakcije.....	36
5.4 Delež vode v vzorcih odpadkov .....	37
5.5 Prostornina metana povezna z KPK vrednostjo vzorcev .....	37
5.6 Delež metana v bioplinu .....	38
5.7 Zmanjšanje deleža tednih hlapnih organskih snovi v vzorcih odpadkov.....	39
5.8 Zmanjšanje KPK po obdelavi odpadka.....	40
5.9 Delež zaviralcev anaerobne razgradnje v vzorcu odpadka .....	40
5.10 Ocena napake meritev.....	41
6 ZAKLJUČKI .....	41
7 UPORABLJENA LITERATURA.....	46
Knjige .....	46
Internetni viri.....	46
Znanstveni članki .....	46
Diplomska dela .....	48

## Kazalo grafov

Graf 1: Skupna prostornina metana iz glukoze kot standarda, izražena v mL na mg KPK-ja. Najvišja točka na grafu prikazuje potencialno proizvodnjo.....	26
Graf 2: Primerjava proizvodnje bioplina iz različnih odpadkov, izražena v mL bioplina na miligrame organskih snovi v odpadku. ....	28
Graf 3: Primerjava proizvodnje metana iz različnih odpadkov, izražena v mL of CH <sub>4</sub> (g) na mg organske snovi tega odpadka.....	30
Graf 4: Primerjava proizvodnje metana iz različnih odpadkov, izražena v mL CH <sub>4</sub> (g) na mg KPK tega odpadka.....	32

## Kazalo slik

Slika 1: Proizvodnja bio-metana s pomočjo treh kultur bakterij v inokolumu. Spodaj: slike bakterijskih kultur posnete z elektronskim mikroskopom (WtERT 2009). .....	7
Slika 2: Stopnje anaerobne razgradnje (Appels s sodel., 2008, str. 757) .....	10
Slika 3: Vzorec mineralnega olja po sežigu.....	15
Slika 4: Določanje KPK (sprememba barve indikatorja) .....	16
Slika 5: Del aparature za merjenje prostornine nastalega bioplina .....	17
Slika 6: Posode z inokulom .....	18
Slika 7: Delež bioplina v odnosu do skupne količine hlapnih trdnih snovi .....	19
Slika 8: Prikaz odnosa med bioplinom in bio-metanom .....	20

## Kazalo Preglednic

Preglednica 1: Proizvodnja toplogrednih plinov na enoto proizvede električne energije iz različnih virov (Murphy, McKeogh in Kiely 2004, str. 425) .....	13
Preglednica 2: Rezultati določanja deleža vode za vse vzorce v raziskavi.....	21
Preglednica 3: Rezultati titracij za določitev KPK za vse vzorce v raziskavi .....	22
Preglednica 4: Mase substratov uporabljenih v raziskavi ter masa skupnih hlapnih snovi v vzorcih .....	23
Preglednica 5: Prostornine bioplina in bio-metana po anaerobni razgradnji odpadkov .....	24
Preglednica 6: Standardna proizvodnja bio-metana iz glukoze, izražena v mL CH <sub>4</sub> (g)/mg KPK.....	26
Preglednica 7: Primerjava proizvodnje bioplina iz različnih odpadkov, izražena v mL bioplina po mg organske snovi.....	27
Preglednica 8: Primerjava proizvodnje bio-metana iz različnih odpadkov, izražena v mL CH <sub>4</sub> (g) po mg organske snovi.....	29
Preglednica 9: Primerjava proizvodnje bio-metana iz različnih odpadkov, izražena v mL CH <sub>4</sub> (g) po mg KPK.....	31
Preglednica 10: Delež metana v bioplinu .....	33
Preglednica 11: Delež zmanjšanja skupnih organskih hlapnih snovi po vrsti odpadka.....	33
Preglednica 12: Zmanjšanje KPK organskih snovi zaradi proizvodnje bio-metana .....	34
Preglednica 13: Prostornina bioplina na kg organskih snovi prisotnih v odpadku.....	35
Preglednica 14: Prostornina bio-metana iz odpadkov izražena kot mL CH <sub>4</sub> (g) organske snovi .....	36
Preglednica 15: Hitrost anaerobne razgradnje preučevanih odpadnih snovi .....	37
Preglednica 16: Prostornina metana gleda na KPK vrednosti .....	37
Preglednica 17: Delež metana v bioplinu za preučevane odpadke .....	38
Preglednica 18: Delež zmanjšanja hlapnih organskih snovi po zaključeni anaerobni razgradnji.....	39
Preglednica 19: Zmanjšanje KPK po obdelavi odpadka .....	40
Preglednica 20: Različni viri napaki in njihove vrednosti .....	41
Preglednica 21: Združen pregled vseh opravljenih meritev .....	42

## POVZETEK

V nalogi sem preučil kako bi z anaerobno razgradnjo izbranih odpadkov lahko pridobivali uporaben energetski vir – bioplin oz. bio-metan. Uporabil sem naslednje odpadke: majonezo, ki ji je potekel rok trajanja, odpadno blato iz bioloških čistilnih naprav, milnico, ki v različnih tehnoloških procesih nastaja kot odpadek, odpadni filtrni material, odpadna mineralna olja ter odpadna belilna sredstva.

Z uporabo modificirane standardne metode sem najprej določil kemijsko potrebo po kisiku (KPK) in zatem izmeril količino metana ter bioplina, ki se izloči pri anaerobni razgradnji omenjenih odpadnih snovi. Kot kriteriji za izbiro najustreznejšega substrata (=odpadka) za pridobivanje bioplina in biometana so bili izbrani: delež odpadka, ki se pretvori v bioplin, delež bio-metana v bioplinu, hitrost reakcije, delež vlage v substratu, proizvodnja metana glede na KPK vrednost, delež zmanjšanja hlapnih trdnih snovi v substratu ter količina inhibitorjev, ki se nahajajo v substratu.

Rezultati kažejo, da ima odpadna majoneza največji biometanski potencial, na drugem mestu je odpadno blato čistilnih naprav. Majoneza ima naslednje prednosti: visoka proizvodnja bioplina (0,779 mL bioplina/mg hlapnih snovi), visoka koncentracija bio-metana (0,647mL CH<sub>4</sub> (g)) na miligram hlapnih snovi) in visoka koncentracija metana glede na izmerjeno KPK vrednost (0,256 mL CH<sub>4</sub>(g)/mg KPK), zadovoljiva hitrost reakcije in visok odstotek metana v bioplinu. Delna pomanjkljivost je nizka vrednost vlage ter nedostopnost v večjih količinah.

Odpadno blato je odličen kandidat s stališča vsebnosti vode kot tudi dejstva, da je nastali bioplin skoraj čisti metan. Preostali kandidati za proizvodnjo bioplina so se izkazali kot mnogo slabša izbira ali glede na izbrane kriterije neustrezni.

**Ključne besede:** bioplin, biometan, anaerobna razgradnja, KPK, odpadna majoneza, blato čistilnih naprav, milnica, odpadni filtrni materiali, belilni pesek, odpadna mineralna olja.



## 1 UVOD

Onesnaževanje okolja, eksponentna rast količine odpadkov in pomanjkanje osnovnih virov za življenje (zdrava pitna voda, energetski viri) predstavljajo ene največjih težav s katerimi se trenutno sooča človeška vrsta. Iskanje rešitev ne pomeni le ustrezno ravnanje danes, temveč tudi boljšo prihodnost za naše potomce. Dejstvo je, da je količina naravnih virov omejena. Vedno slabša oskrba z zdravo pitno vodo in njeno pomanjkanje v poljedelstvu, se odražata v pomanjkanju in lakoti nekaterih predelov na Zemlji. Zaloge fosilnih goriv se hitro manjšajo. Shafiee in Topal (2009, str.181), napovedujeta, da nam bo ob sedanjem trendu porabe že leta 2042 zmanjkalo dostopnih virov nafte in zemeljskega plina. Le dostopne zaloge premoga so tolikšne, da bi lahko zadostovale do leta 2112. Uporaba fosilnih goriv na drugi strani povečuje delež toplogrednih plinov v ozračju in s tem prispeva k segrevanju ozračja, kar povzroča klimatske spremembe in težave povezane s tem pojavom.

Velik problem so tudi izjemne količine odpadkov, ki jih dnevno proizvajamo ter neustrezno ravnanje z njimi. Ameriška agencija za varovanje okolja (2012) navaja, da v poprečju vsak zemljan proizvede 2 kg odpadkov na dan. Več kot dve tretjini teh odpadkov predstavljajo odpadki organskega izvora. Idealno bi bilo, da bi odpadne materiale, ki jih ni mogoče več reciklirati ali ponovno uporabiti, pretvorili v goriva, ki ne bi še dodatno obremenjevala našega planeta. Zato je osnovni namen te raziskovalne naloge preučiti možnost uporabe različnih (organskih) odpadnih materialov za proizvodnjo bioplina, oz. proizvodnjo bio-metana, ki ga uvrščamo med zelene energetske vire oz. obnovljive vire.

### 1.1 Raziskovalno vprašanje

Osnovni cilj naloge te raziskovalne naloge je najti odgovor na vprašanje, »V kolikšni meri so odpadni materiali, kot je majoneza, ki ji je potekel rok trajanja, odpadno blato čistilnih naprav,

odpadna milnica, odpadni filtrni materiali in belilna sredstva ter odpadna mineralna olja primerni za proizvodnjo bioplina, če jih podvržemo anaerobni razgradnji?

Omenjene odpadke sem izbral naključno; želel sem preizkusiti čim bolj različne vzorce, z izjemo odpadnega blata čistilnih naprav, ki trenutno predstavlja poseben izziv, saj ga še vedno odlagamo kot poseben odpadek.

## 1.2 Hipoteza in njena razlaga

V izhodišču je bila postavljena hipoteza, da so vsi odpadki organskega izvora lahko primerni za proizvodnjo bioplina, če pridejo v stik z anaerobni bakterijami iz inokuluma<sup>1</sup>. Anaerobne mikrobi inokuluma lahko razgradijo organske snovi v metan in ogljikov dioksid. Da bi lažje ocenili potencial izbranih odpadnih snovi, je v vzorcu odpadka najprej potrebno določiti delež organske snovi in na tej osnovi pričakovani delež bioplina.

Delež organske snovi v vzorcu bom določal preko kemijske potrebe po kisiku (KPK). Količino bioplina, ki se razvije v stiku z mikroorganizmi iz inokuluma bom določal s pomočjo naprave za nadzor bioplina. Za oceno potencialne izrabe odpadka za proizvodnjo bioplina bom upošteval naslednje kriterije:

1. hitrost razgradnje odpadka,
2. delež vlage v odpadkih,
3. zmanjšanje deleža trdnih hlapnih snovi v odpadku,
4. vsebnost inhibitorjev anaerobne razgradnje v odpadku ter
5. delež metana v bioplinu, ki ga pridobimo preko anaerobne razgradnje in s tem bom določil izkoristek reakcije.

---

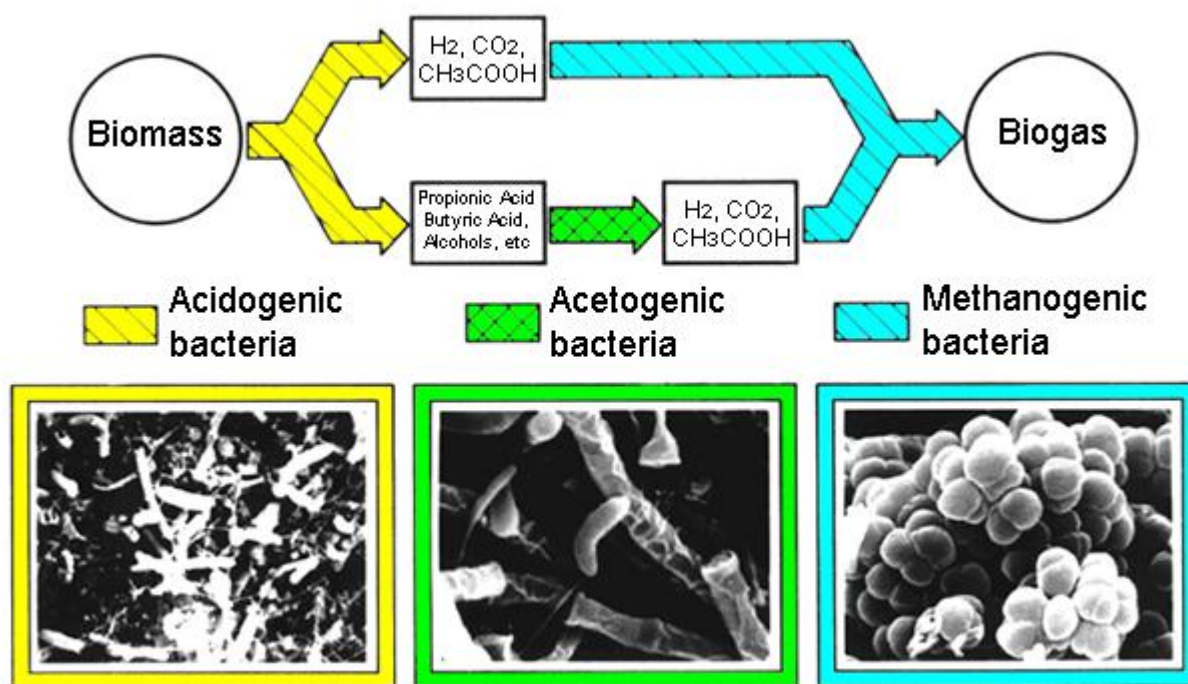
<sup>1</sup> Inokulum (=inokul) je katerikoli (patogen) organizem ali celo njegov del, ki v tem primeru sproži anaerobno razgradnjo. Inokulum je lahko en sam mikroorganizem - ena spora, en sklerocij; ali pa milijone patogenov (bakterije v kapljici vode). Enota inokula kateregakoli patogena je **propagula** (Dermastia, 2009, str. 16). Končni produkt anaerobne razgradnje sta metan in ogljikov dioksid.

Na osnovi predstavljenih kriterijev bom med izbranimi odpadnimi snovi določil tiste, ki so potencialno zanimive za proizvodnjo bioplina. Proizvodnja metana bom navajal kot :

1. prostornino  $\text{CH}_4(\text{g})$  na gram hlapnih trdnih snovi,
2. prostornino  $\text{CH}_4(\text{g})$  na gram kisika določenega s kemijsko potrebo po kisiku (KPK,)
3. prostornino  $\text{CH}_4(\text{g})$  na gram vzorca v enoti časa.

Kot referenčno snov bom uporabil glukozo, ki jo predlagajo tudi strokovnjaki s tega področja (Angelidaki s sodelavci, 2009, str. 932, 933).

Proizvodnjo metana s pomočjo anaerobnih bakterij prikazuje slika 1.



Slika 1: Proizvodnja bio-metana s pomočjo treh kultur bakterij v inkokumu. Spodaj: slike bakterijskih kultur posnete z elektronskim mikroskopom (WtERT 2009).

Obseg proizvedenega bioplina je v največji meri odvisen od razgradljivosti in deleža organske snovi v vzorcu. Pretvorba čim večjega dela organskih snovi v bioplin in/ali metan istočasno zmanjšuje tudi možnost nadaljnjih biokemijskih reakcij v okolju, s čimer lahko zmanjšamo tudi

potencialno zdravstveno ogroženost prebivalcev, ki živijo v neposredni bližini odlagališč odpadkov. Moj cilj, da med izbranimi odpadki določim tistega, ki ima najvišji bio-metanski potencial.

## 2 TEORETIČNA IZHODIŠČA

### 2.1 Kemijska potreba po kisiku (KPK)

KPK je parameter, ki se lahko uporablja za določanje "*deleža organskih snovi v odpadni vodi, ki se lahko oksidirajo*" (Li s sodel., 2009, str.140). Za določanje KPK najpogosteje uporabljamo naslednje oksidante:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (KPK-Cr),  $\text{MnO}_4^-$ (KPK-Mn) in  $\text{Ce}^{4+}$ (KPK-Ce). Količina porabljenega oksidanta je izražena v gramih ali miligramih kisika na liter/kilogram substrata (Dedkov, Elizarova in Keišina, 2000, str. 777). Če KPK presega razpoložljivi kisik v odpadnih vodah, lahko nastopi proces uničenja aerobnih organizmov, tako da je ta parameter v vodnih sistemih potrebno stalno spremljati (Dedkov, Elizarova in Keishina 2000, p.777).

KPK v odpadnih vodah se giblje v razponu med 400 in 800  $\text{mgO}_2/\text{L}$  substrata (Zupančič in Roš, 2012, str. 89). Za določanje KPK v odpadnih vodah obstaja več načinov določitve:

- a. standardizirana metoda KPK za določanje vrednosti deleža oksidirajočih snovi pod 1000 $\text{mg}/\text{L}$  (Raposo s sodel. 2008, str. 449);
- b. spektrofotometrična metodo za določanje vrednosti KPK v območju do 1500 $\text{mg}/\text{L}$  (Li s sodel. 2009, str. 139).

Uporaba anaerobnih bakterij za proizvodnjo bioplina iz odpadkov zahteva visok delež organske snovi v substratu, ki ga preučujemo. Njihova KPK vrednosti je lahko celo v območju med 50.000 in 400.000  $\text{mg}/\text{kg}$  substrata (Zupančič in Roš 2012, str. 89). To nujno zahteva ustrezne razredčitve, kar vodi do manjše natančnosti meritev (Liao in Lo , 1985; navedeno v Raposo s sodel. 2008, str. 449). Zato sodoben način določanja KPK v odpadnih snoveh z

visokim deležem organskih snovi vedno vključuje predhodno stopnjo, to je sušenje vzorca. Pomanjkljivost slednjega je izguba hlapnih snovi, kar na koncu zopet pomeni manjši izkoristek. Zupančič in Roš (2012, str. 89) zato predlagata alternativno metodo, ki temelji na standardu ISO 6060 in DIN 38414 in bistveno zmanjša izgube materiala ter poveča natančnost meritev. V nalogi bom uporabil njuno metodo, ki bo natančneje opisana v praktičnem delu naloge.

## 2.2 Anaerobna razgradnja

Anaerobna razgradnja je opredeljena kot *"naravni proces, v katerem bakterije, ki obstajajo v okolju brez kisika, razgradijo organske snovi"* (Liu s sodel., 2008, str. 882). Anaerobne bakterije lahko razgradijo praktično vse organske snovi, z izjemo materialov, ki vsebujejo lignin (Appels s sodel., 2008, str. 757). Razpad organskih odpadkov na odlagališčih odpadkov vedno pripelje do nastanka toplogrednih plinov (Zhu in sod., 2009, str. 1122). Ta proces je mogoče bistveno zmanjšati z uporabo anaerobnih mikroorganizmov. Z njihovo pomočjo organske snovi pretvorimo v bioplin, v katerem lahko dosežemo tudi do 60-70 vol% metana, CH<sub>4</sub>(g). Metan ima visoko kalorično vrednost<sup>2</sup> in ga uvrščam med obnovljive vire energije. Pretvorba organske snovi v metan, kot uporabno gorivo, zmanjša delež organskih snovi v trdnem stanju, ter uniči večino patogenih mikroorganizmov, ki se razmnožujejo na organskem substratu (Appels s sodel., 2008, str. 757).

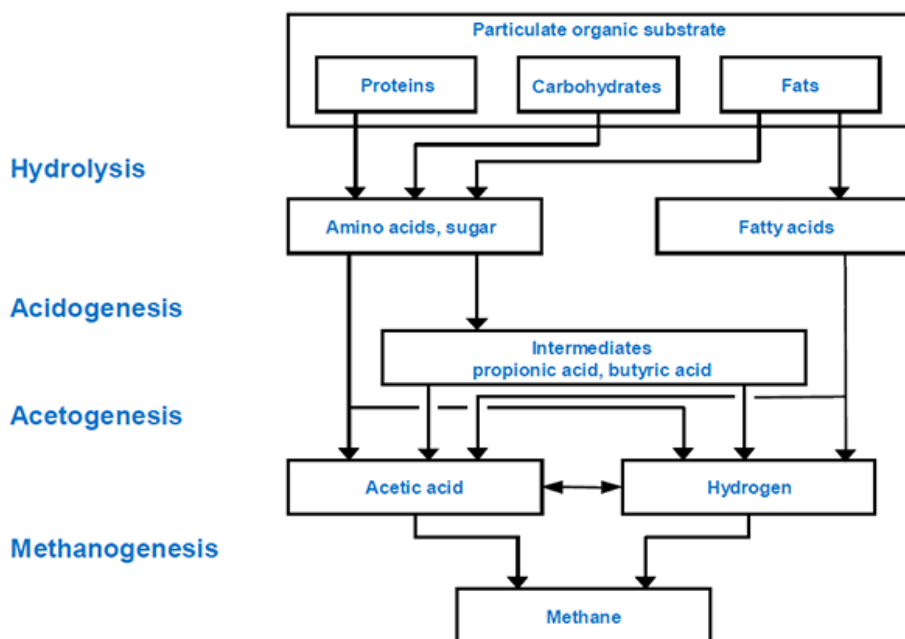
---

<sup>2</sup> Kalorična vrednost metana je 35,89 MJ·m<sup>-3</sup> (Gavin Schmidt, Methane: A Scientific Journey from Obscurity to Climate Super-Stardom, NASA Goddard, September 2004)

## 2.3 Mehanizem anaerobne razgradnje

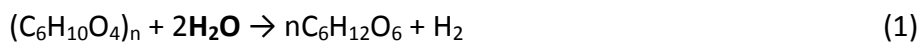
Mehanizem anaerobne razgradnje lahko opišemo v štirih stopnjah (WtERT, 2009):

1. hidroliza,
2. acidogeneza,
3. acetogeneza in
4. metanogeneza.

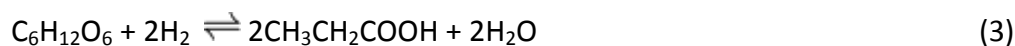


Slika 2: Stopnje anaerobne razgradnje (Appels s sodel., 2008, str. 757)

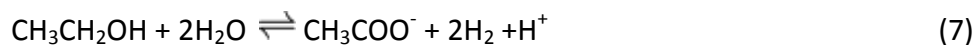
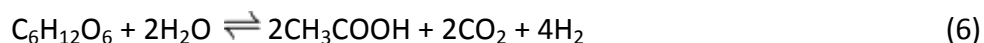
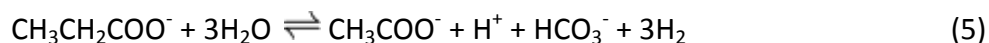
Appels s sodel. (2008, str.758) pravi, da je prva stopnja **hidroliza**, ki je tudi tisti del reakcijskega mehanizma, ki določa skupno hitrost reakcije. V tem delu se organske snovi z visoko molekularno maso (polisaharidi, lipidi, proteini in nukleinske kisline) ter netopne organske spojine razgradijo v enostavnejše snovi, kot so amino kisline, maščobne kisline in enostavne sladkorje.



Sledi **acidogeneza**, kjer s pomočjo ustreznih mikroorganizmov nastanejo hlapne maščobne kisline (HMK), organske kisline z daljšimi verigami ter alkoholi. Amonijak, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S in drugi stranski proizvodi nastajajo le v sledovih (manj kot 1%) (Appels s sodel., 2008, str. 758).



Tretja stopnja je **acetogeneza**, ki jo prav tako usmerjajo mikroorganizmi iz inokuluma. Produkti, nastali v acidogenezi se pretvorijo v očetno (etanojsko kislino), vodik in ogljikov dioksid.



Zadnja stopnja predstavlja **nastanek metana**, torej najbolj reducirane oblike organskih snovi in nastanek ogljikovega dioksida, najbolj oksidirane oblike (Karellas, Boukis & Kontopoulos, 2010, str.1273).



## 2.4 Materiali, primerni za anaerobno razgradnjo

Strokovni viri navajajo (Callaghan s sodel., 1999, str.117), da na letni ravni delež gospodinjskih odpadkov v trdnem stanju znaša približno 24000000 ton, od tega je 20-45% organskih odpadkov. Odpadki iz živilske industrije znašajo približno 34000 ton suhe snovi na dan. V Evropski uniji samo v čistilnih napravah dnevno proizvedeno skoraj 10 milijonov ton suhega blata na leto (Appels s sodel., 2008, str. 756). Vsi ti odpadki so potencialni vir za proizvodnjo bio-metana. Edina izjema so že omenjeni lesni materiali z visoko stopnjo lignina, ki ga anaerobne bakterije ne morejo razgraditi (Appels s sodel., 2008, str. 757).

Za učinkovito anaerobno razgradnjo je zaželeno, da se vsebnost vlage v substratu giblje okoli 55% (Zhu in sod., 2009, str. 1123). Proizvodnja bioplina mora dosegati vsaj 0,330mL/mg hlapnih snovi (Karellas, Boukis in Kontopoulos (2010, str .1278) ali 0.5-0.75m<sup>3</sup>/kg hlapnih snovi (Appels s sodel., 2008, str. 762). Preostale zahteve, ki jih substrati, primerni za proizvodnjo bioplina, morajo izpolniti so:

- 1) čim večji delež metana na enoto KPK in na delež hlapnih trdnih snovi v vzorcu;
- 2) čim višji odstotek metana v nastalem bioplinu;
- 3) čim večje znižanje deleža hlapnih trdnih snovi v vzorcu;
- 4) hiter proces anaerobne razgradnje;
- 5) majhen delež snovi v substratu, ki zavirajo anaerobno razgradnjo.

## 2.5 Uporaba bioplina ter prednosti povezane z njegovo proizvodnjo

Appels s sodel. (2008, str 773) navaja štiri osnovne razloge za proizvodnjo bioplina. Le ta omogoča:



- 1) visoko proizvodnjo toplote in vodne pare,
- 2) visoko proizvodnjo električne energije,
- 3) možnost uporaba bioplina kot goriva za motorna vozila,
- 4) široko uporabo v kemijski industriji.

Navedeni razlogi opravičujejo ekonomsko plat proizvodnje bioplina, pri čemer ni zanemarljivo dejstvo, da bioplin predstavlja obnovljiv energetska vir in prispeva k izboljšanju kakovosti zraka. Vedno glasnejši so tudi zagovorniki zamenjave lesne biomase (npr. drva) z bioplinom. Uporaba bioplina bistveno zmanjša delež dimnih plinov ter s tem pozitivno vpliva na številne dihalne težave uporabnikov tega energetskega vira. Preostanki od proizvodnje bioplina predstavljajo odlično gnojilo in so povsem ekvivalentna zamenjava tako za naravna, kot sintetično pridobljena gnojila. Povpraševanje po gnojilih, ki so stranski produkt proizvodnje bioplina, ima 20% letno rast (Srinivasan, 2008, str. 1482). Globalno gledano, uporaba bioplina prispeva tudi k ohranjanju gozdov, zmanjšanju erozije in zmanjšanim izpustov toplogrednih plinov.

Preglednica 1: Proizvodnja toplogrednih plinov na enoto proizvede električne energije iz različnih virov (Murphy, McKeogh in Kiely 2004, str. 425)

<b>Vir električne nergije</b>	<b>Ton CO<sub>2</sub>/MWh</b>
premog	0.890
nafta	0.720
Zemeljski plin	0.480
veter	0.00
bioplin (brez izgorevanja deponijskih plinov)	<b>-2.18</b>
Biogas (z izgorevanjem deponijskih plinov)	<b>-0.0989</b>

Premog, nafta in zemeljski plin kažejo pričakovano visoke vrednosti, saj se z njihovim izgorevanjem v ozračje sprosti veliko ogljikovega dioksida. Vetrna energija ima vrednost nič,

ker je veter kot energijski vir "čist" in s tem tudi proizvodnja električne energije. Substrat za proizvodnjo bioplina predstavljajo organski odpadki, ki lahko v ozračje sproščajo velike količine toplogrednih plinov, v kolikor jih primerno ne obdelamo. Z anaerobno razgradnjo lahko dosežemo celo negativno vrednost, saj je delež sproščenega ogljikovega dioksida manjši, kot je bil delež absorbiranega CO<sub>2</sub> v času nastanka organske snovi. To pomeni, da je proizvodnja bioplina okoljsko še bolj sprejemljiv način proizvodnje električne energije, kot je vetrna energija.

## 2.6 Pomanjkljivosti pri proizvodnji bioplina iz organskih odpadkov

Appels s sodel. (2008, str. 757) navaja naslednji seznam pomanjkljivosti pri proizvodnji bioplina iz odpadnih organskih snovi:

- 1) organske snovi se praviloma le delno razgradijo,
- 2) dokaj počasna hitrost razgradnje,
- 3) zaradi velikih količin odpadkov mora tudi infrastruktura za razgradnjo le teh biti primerno velika,
- 4) visoka izhodiščna naložbena vrednost za postavitev objektov,
- 5) zmanjšanje učinkovitost procesa zaradi prisotnosti različnih inhibitorjev anaerobne razgradnje,
- 6) del odpadkov predstavljajo mineralne ali nerazgradljive snovi, ki jih moramo odlagati kot poseben odpadek.

### 3 EKSPERIMENTALNI DEL

#### 3.1 Določitev mase vseh trdnih organskih snovi, mase hlapnih trdnih snovi in odstotek vode v odpadku

##### 3.1.1 Postopek dela

Eden od načinov za ocenjevanje deleža organskih snovi je tehtanje vzorca, ki mu sledi sušenje in nato izračun skupnega deleža suhe snovi (TS). S tem dobimo tudi podatek o masnem deležu vode v vzorcu. Temu sledi sežig (pri temperaturi nad 600 °C), pri čemer v pepelu ostanejo le mineralne snovi. Rezultat podamo kot gram mineralne snovi na kilogram vzorca. Razlika med deležem skupne suhe snovi (TS) in mineralne trdne snovi, predstavlja delež hlapne (gorljive) organske snovi.



Slika 3: Vzorec mineralnega olja po sežigu

Masni delež vode izračunamo tako, da od skupne mase (surovega) vzorca odštejemo maso skupnih trdnih snovi in delimo z maso surovega vzorca ter množimo s 100.

#### 3.2 Določanje kemijske potrebe po kisiku (KPK)

Prvi problem, ki ga je bilo potrebno rešiti pri določanju KPK je bila ustrezna masa vzorca. S pomočjo preliminarnih poskusov smo določili optimalne mase snovi, primerne za razgradnjo v reaktorskih posodah, ki so nam bile na razpolago. Le-te so zabeležene v Preglednici št. 3. To

maso smo dali v 15 mL erlenmajerico in dodali 5 mL raztopine kalijevega dikromata, koncentracije 0,20 mol/L  $K_2Cr_2O_7$ . Zatem smo ob stalnem mešanju dodali 7,5 mL srebrovega (I)sulfata, pripravljenega v močno kisli raztopini. Tako dobljeno zmes smo vstavili aparaturo za zaprti reflux in dve uri segrevali na temperaturi  $148 \pm 3$  °C. Sledilo je ohlajanje na 60 °C.

Vsebino erlenmajerice smo nato kvantitativno prenesli v 250 mL bučko in do oznake dopolnili z destilirano vodo. Dodali smo tri kapljice indikatorja fenol rdeče, ter posamezne alikvotne dele titrirali z raztopino amonij železovega(II) sulfata (VI) - FAS.

KPK smo izračunali po naslednji formuli (Zupančič in Roš, 2012, str. 91):

$$KPK \text{ [mg/L]} = \frac{8000 \times c_{FAS} \times (V_1 - V_2)}{V_0}$$
$$KPK \text{ [mg/kg]} = \frac{8000 \times c_{FAS} \times (V_1 - V_2)}{m_0}$$

Legenda:

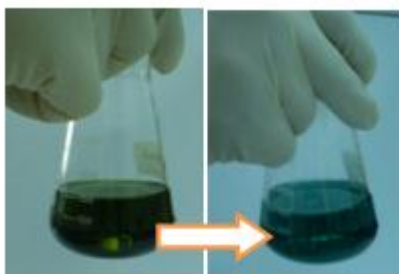
$c_{FAS}$  je koncentracija FAS v mol/L;

$V_1$  je prostornina FAS v mL uporabljena za titracijo slepe probe;

$V_2$  je prostornina FAS v mL uporabljenega za titracijo substrata;

$V_0$  je prostornina v mL substrata pred redčenjem;

$m_0$  je masa substrata izražena v gramih.



Slika 4: Določanje KPK (sprememba barve indikatorja)

### 3.3 Določanje prostornine bioplina in bio-metana

Vzorci, ki smo jih preučevali so bili:

- majoneza, ki ji je potekel rok trajanja,
- odpadno blato čistilnih naprav,
- odpadna milnica,
- filtrirne odpadne snovi,
- odpadni pesek za beljenje,
- odpadna mineralna olja.

Pri določanju biometanskega potenciala se običajno uporablja plinski kromatograf (Angelidaki s sodel., 2009, str. 932). Ker ustrezna kolona za plinsko kromatografijo ni bila na razpolago, smo uporabili aparaturo za avtomatsko merjenje metanskega potenciala (AMPTS II). Aparatura je omogočala zelo natančno določanje prostornine nastalega bioplina.



**Slika 5: Del aparature za merjenje prostornine nastalega bioplina**

Kontrola spremenljivk, kot sta temperatura in tlak, je bila samodejno regulirana, kar je veliko prispevalo k natančnosti in zanesljivosti dobljenih rezultatov.

### 3.3.1 Postopek

Za vsak substrat smo istočasno izvajali dve meritvi. En bioreaktor je izvajal meritve bioplina in drugi količino bio-metana, ki je nastajala v reakcijski posodi. Za vsako meritev smo najprej izvedli meritev s slepo probo, ki je vsebovala mikroorganizme iz inokuluma (400 mL v vsaki), brez substrata. Zanesljivost rezultatov smo primerjali z rezultati, ki smo jih dobili z referenčno snovjo, to je z glukozo. Iz znane mase glukoze lahko teoretično dobimo  $0.350 \frac{mL CH_4(g)}{mg KPK}$  (Callaghan s sodel., 1999, str. 120)

Sledil je izračun mase hlapnih trdnih snovi.



Slika 6: Posode z inokulom

Temperatura v obeh reaktorskih posodah je bila 38 °C. Konstantna temperatura je zelo pomembna, saj vsako nihanje temperature negativno vpliva na delovanje anaerobnih mikroorganizmov. Že temperaturna nihanja večja od 2°C/dan, lahko bistveno zmanjšajo učinkovitost razgradnje, zato strokovna literatura navajajo največja dovoljena nihanja v območju  $\pm 0,6^{\circ}C$  (Appels s sodel., 2008, str. 759). Avtomatsko vodenje procesa je zato velika prednost. Celoten proces je potekal 28 dni (povzeto po predlogu poskusa Shanmugama in Horana, 2009, p. 471). Rezultati poskusa so zbrani v preglednici 5.

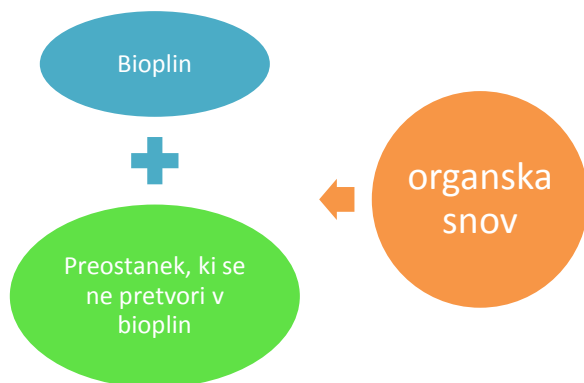
### 3.4 Izračun deleža bio-metana v bioplinu

Odstotek metana v bioplinu se lahko izračuna po naslednji formuli:

$$w(\text{metana v bioplinu}) = \frac{\text{maksimalna proizvodnja metana na vrednost KPK}}{\text{proizvodnja bioplina na vrednost KPK}} * 100$$

### 3.5 Izračun mase hlapnih trdnih snovi

Hlapne trdne snovi se lahko delno pretvorijo v bioplin ali pa ostanejo v substratu kot preostanek po obdelavi. Delež hlapnih trdnih snovi, ki se pretvori v bioplin izračunamo



Slika 7: Delež bioplina v odnosu do skupne količine hlapnih trdnih snovi

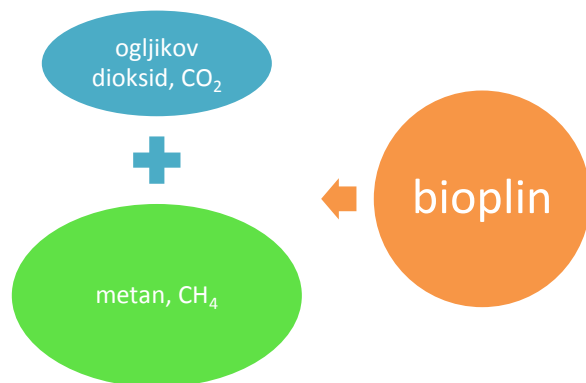
$$\% \text{ zmanjšanje OS} = \frac{\text{Organska snov}(g) - \text{Preostanek}(g)}{\text{Organska snov}(g)} * 100 = \frac{\text{Bioplin}(g)}{\text{Organska snov}(g)} * 100$$

$$pV = nRT$$

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

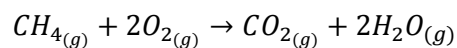
$$m = \frac{pVM}{RT}$$

### 3.6 Zmanjšanje KPK



Slika 8: Prikaz odnosa med bioplinom in bio-metanom

$$\begin{aligned} \% \text{ zmanjšanje KPK} &= \frac{KPK \text{ organske snovi}(g) - KPK \text{ preostanka}(g)}{KPK \text{ organske snovi}(g)} * 100 \\ &= \frac{KPK \text{ bioplina}(g)}{KPK \text{ organske snovi}(g)} * 100 = \frac{KPK CH_4 + KPK CO_2}{KPK \text{ organske snovi}} \\ &= \frac{KPK CH_4}{KPK \text{ organske snovi}} \end{aligned}$$



Iz urejene enačbe kemijske reakcije vidimo:

- ⇒ da za 1 mol metana potrebujemo 2 mola kisika
- ⇒ da za oksidacijo 16g CH<sub>4</sub>(g) potrebujemo 64g O<sub>2</sub>(g)



## 4 REZULTATI

### 4.1 Določanje deleža vode v vzorcih odpadkov

Preglednica 2: Rezultati določanja deleža vode za vse vzorce v raziskavi

Vzorec	Št.	masa posode (±0.01g)	masa vzorca (±0.01g)	masa posode in vzorca po sušenju (±0.01g)	masa suhe snovi (TS) (±0.02g)	TS	masa posode in vzorca po sežigu (±0.01g)	masa mineralne snovi (±0.02g)	masa miner. snovi	Delež vode (%)
						masa vzorca * 1000 g/kg			masa vzorca * 1000 g/kg	
Filtrni material	1	56.30	5.78	62.2	5.78	1000 ± 5.19	58.7	2.33	403 ± 4.16	0.00 ± 0.519
	2	54.70	4.66	59.4	4.66	1000 ± 6.44	56.6	1.89	406 ± 5.17	0.00 ± 0.644
Odpadna majoneza	3	51.00	6.91	56.5	5.48	793 ± 4.04	51.1	0.110	15.9 ± 2.91	20.7 ± 0.404
	4	47.20	8.87	55.0	7.81	880 ± 3.25	47.3	0.120	13.5 ± 2.27	12.0 ± 0.325
Blato čistilnih naprav	5	49.00	14.5	53.4	4.48	308 ± 1.59	49.5	0.520	35.8 ± 1.40	69.2 ± 0.159
	6	50.80	18.7	56.8	6.02	320 ± 1.23	51.4	0.640	34.3 ± 1.09	68.0 ± 0.123
Odpadna milnica	7	47.60	10.4	54.2	6.66	638 ± 2.53	48.5	0.920	88.1 ± 2.00	36.2 ± 0.253
	8	55.20	13.8	64.0	8.84	640 ± 1.91	56.4	1.22	88.4 ± 1.51	36.0 ± 0.191
Odpadna mineralna olja	9	53.40	9.18	62.4	9.01	981 ± 3.25	53.4	0.00	0.00 ± /	1.90 ± 0.325
	10	44.70	10.9	55.4	10.7	978 ± 2.72	44.6	0.00	0.00 ± /	2.20 ± 0.272
Odpadni belilni pesek	11	45.50	8.83	52.5	7.01	794 ± 3.16	49.4	3.94	446 ± 2.77	20.6 ± 0.316
	12	41.40	9.52	48.9	7.50	788 ± 2.93	45.6	4.21	442 ± 2.56	21.2 ± 0.293

## 4.2 Določanje KPK

Preglednica 3: Rezultati titracij za določitev KPK za vse vzorce v raziskavi

Vzorec	Alikvot	V <sub>titrant</sub> ( $\pm 0.03$ mL)	Izračunan KPK
Slepa proba	0.00 mL	12.9	/
KHF (kalijev hidrogen ftalat)- standard	(2.50 $\pm$ 0.01) mL	6.35	(982 x 10 <sup>1</sup> $\pm$ 354) mg/L
KHF (kalijev hidrogen ftalat) - standard	(2.50 $\pm$ 0.01) mL	6.20	(100 x 10 <sup>2</sup> $\pm$ 362 ) mg/L
Filtrni material	(19.10 $\pm$ 0.04) mg	3.88	(177 x10 <sup>4</sup> $\pm$ 638x10 <sup>2</sup> ) mg/kg
	(19.60 $\pm$ 0.04) mg	4.04	(170x10 <sup>4</sup> $\pm$ 611x10 <sup>2</sup> ) mg/kg
Odpadna majoneza	(15.40 $\pm$ 0.04) mg	3.88	(220x10 <sup>4</sup> $\pm$ 794x10 <sup>2</sup> ) mg/kg
	(15.60 $\pm$ 0.04) mg	4.72	(196x10 <sup>4</sup> $\pm$ 707x10 <sup>2</sup> ) mg/kg
Odpadno blato čistilnih naprav	(24.40 $\pm$ 0.04) mg	7.22	(871x10 <sup>3</sup> $\pm$ 314x10 <sup>2</sup> ) mg/kg
	(27.00 $\pm$ 0.04) mg	6.68	(864x10 <sup>3</sup> $\pm$ 311x10 <sup>2</sup> ) mg/kg
Odpadna milnica	(20.00 $\pm$ 0.04) mg	4.45	(158x10 <sup>4</sup> $\pm$ 569x10 <sup>2</sup> ) mg/kg
	(19.40 $\pm$ 0.04) mg	4.40	(165x10 <sup>4</sup> $\pm$ 593x10 <sup>2</sup> ) mg/kg
Odpadna mineralna olja	(14.40 $\pm$ 0.04) mg	2.05	(283x10 <sup>4</sup> $\pm$ 102x10 <sup>3</sup> ) mg/kg
	(13.00 $\pm$ 0.04) mg	2.73	(294x10 <sup>4</sup> $\pm$ 106x10 <sup>3</sup> ) mg/kg
Odpadni belilni pesek	(49.70 $\pm$ 0.04) mg	1.40	(867x10 <sup>3</sup> $\pm$ 312x10 <sup>2</sup> ) mg/kg
	(49.60 $\pm$ 0.04) mg	2.09	(818x10 <sup>3</sup> $\pm$ 294x10 <sup>2</sup> ) mg/kg

### 4.3 Izračun bioplina in bio-metana

#### 4.3.1 Izračun mase trdnih hlapnih snovi glede na vrednosti KPK

Preglednica 4: Mase substratov uporabljenih v raziskavi ter masa skupnih hlapnih snovi v vzorcih

Ime substrata	KPK	Masa uporabljena v reaktorskih posodah ( $\pm 0.01\text{g}$ )	Masa hlapnih snovi ( $\pm 0.01\text{g}$ )
Slepa proba	/	0.00	0.00
		0.00	0.00
Standard (glukoza)	$(991 \times 10^1 \pm 358) \text{ mg/L}$	0.67	0.63
Filtrni material	$(174 \times 10^4 \pm 624 \times 10^2) \text{ mg/kg}$	0.70	0.70
		0.72	0.72
Odpadna majoneza	$(208 \times 10^4 \pm 750 \times 10^2) \text{ mg/kg}$	0.56	0.46
		0.57	0.47
Odpadno blato čistilnih naprav	$(868 \times 10^3 \pm 312 \times 10^2) \text{ mg/kg}$	1.39	0.43
		1.40	0.43
Odpadna milnica	$(162 \times 10^4 \pm 581 \times 10^2) \text{ mg/kg}$	0.77	0.49
		0.75	0.48
Odpadna mineralna olja	$(288 \times 10^4 \pm 104 \times 10^3) \text{ mg/kg}$	0.41	0.40
		0.40	0.39
Odpadni belilni pesek	$(842 \times 10^3 \pm 303 \times 10^2) \text{ mg/kg}$	1.41	1.12
		1.41	1.12

Preglednica 5: Prostornine bioplina in bio-metana po anaerobni razgradnji odpadkov

Dan	Slepa proba	Slepa proba	Standard	Filtrni material	Filtrni material	Odpadna majoneza	Odpadna majoneza	Blato čist. naprav	Blato čist. n.	Odpadna milnica	Odpadna milnica	Mineralna olja	Mineralna olja	Belilni pesek	Belilni pesek
	V(bioplina) [mL]	V(CH <sub>4</sub> ) [mL]	V(CH <sub>4</sub> ) [mL]	V(bioplina) [mL]	V(CH <sub>4</sub> ) [mL]	V(bioplina) [mL]	V(CH <sub>4</sub> ) [mL]	V(bioplina) [mL]	V(CH <sub>4</sub> ) [mL]	V(bioplina) [mL]	V(CH <sub>4</sub> ) [mL]	V(bioplina) [mL]	V(CH <sub>4</sub> ) [mL]	V(bioplina) [mL]	V(CH <sub>4</sub> ) [mL]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	11.7	16.0	122	6.80	5.20	33.3	20.4	42.4	38.0	41.4	25.5	16.9	9.40	15.0	9.20
2	16.1	21.4	178	23.0	16.2	120	77.4	128	115	126	93.2	50.7	34.0	40.3	29.3
3	21.6	26.1	225	45.8	33.7	267	189	164	145	161	146	75.7	52.4	64.0	52.5
4	28.4	31.3	237	63.3	53.3	326	260	182	162	183	165	93.2	66.8	87.1	70.7
5	36.3	37.6	246	79.0	69.6	367	300	197	179	197	181	105	76.8	113	87.8
6	47.4	48.1	253	96.0	88.6	399	335	211	193	216	199	121	89.6	141	111
7	55.8	60.6	256	113	108	412	358	221	208	232	214	134	104	166	131
8	60.7	66.2	259	130	119	419	368	229	220	247	227	146	118	189	148
9	66.4	71.7	261	147	134	424	376	237	231	260	239	157	131	214	168
10	73.8	79.9	264	167	152	427	382	245	247	278	257	174	147	239	193
11	79.9	87.2	267	193	169	427	387	253	257	295	274	189	165	250	211
12	84.3	93.0	270	221	186	427	391	261	268	311	290	206	182	257	224
13	87.6	98.1	272	247	200	427	394	266	277	322	301	219	197	261	229
14	90.9	103	273	278	217	427	398	272	284	335	310	234	211	265	233
15	94.2	108	275	305	234	427	402	278	289	345	318	249	222	265	236
16	97.4	114	276	329	249	427	404	278	294	354	323	260	235	265	239
17	101	117	278	352	262	427	406	278	296	362	327	270	245	265	242
18	104	121	280	369	272	427	408	278	298	366	328	279	251	265	243
19	106	126	281	366	284	427	410	278	299	371	328	288	257	265	245
20	109	131	283	398	291	427	412	278	301	375	328	296	265	265	246
21	112	134	284	406	297	427	413	278	303	377	328	304	271	265	248
22	115	137	286	414	303	427	415	278	305	378	328	311	275	265	249
23	118	140	287	419	310	427	416	278	306	378	328	319	280	265	251
24	121	143	290	424	313	427	418	278	308	378	328	327	288	265	252
25	124	146	292	427	316	427	419	278	310	378	328	333	292	265	254
26	127	148	294	430	318	427	419	278	312	378	328	339	296	265	256
27	127	149	296	432	320	427	419	278	313	378	328	345	297	265	258
28	127	149	296	432	320	427	419	278	313	378	328	345	297	265	259 <sup>24</sup>

V nadaljevanju je bila izračunana skupna prostornina bioplina, delež metana v bioplenu in izkoristek. Pri izračunih smo upoštevali rezultate slepe probe. Le-te smo odšteli in vse rezultate preračunali na mg KPK ali delež skupnih hlapnih snovi v vzorcu (Angelidaki s sodel., 2009, str. 931). V nadaljevanju je prikazan primer izračuna za odpadno majonezo. Preostali izračuni so bili narejeni po enaki metodologiji.

**proizvodnja bioplina iz odpadne majoneze =**

$$= \frac{\text{prostornina bioplina iz majoneze (mL)} - \text{prostornina bioplina iz slepe probe (mL)}}{\text{Povprečen KPK za majonezo} \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) \times \text{masa vzorca majoneze}_1 \text{ (g)}} =$$

$$\frac{33.3 - 11.7}{1166.8} = \mathbf{0.0185 \frac{\text{mL}}{\text{mg KPK}}}$$

proizvodnja biplina iz odpadne majoneze =

$$= \frac{\text{prostornina bioplina iz majoneze (mL)} - \text{prostornina bioplina iz slepe probe (mL)}}{\text{masa organskih snovi vzorca majoneze}_1 \text{ (mg)}}$$

$$\frac{33.3 - 11.7}{460} = \mathbf{0.0470 \frac{\text{mL}}{\text{mg organskih snovi}}}$$

proizvodnja metana iz odpadne majoneze =

$$= \frac{\text{prostornina metana iz majoneze (mL)} - \text{prostornina metana iz slepe probe (mL)}}{\text{povprečen KPK za majonezo} \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) \times \text{masa vzorca majoneze}_2 \text{ (g)}} =$$

$$\frac{20.4 - 16.0}{1187.6} = \mathbf{0.00370 \frac{\text{mL}}{\text{mg KPK}}}$$

proizvodnja metana iz odpadne majoneze =

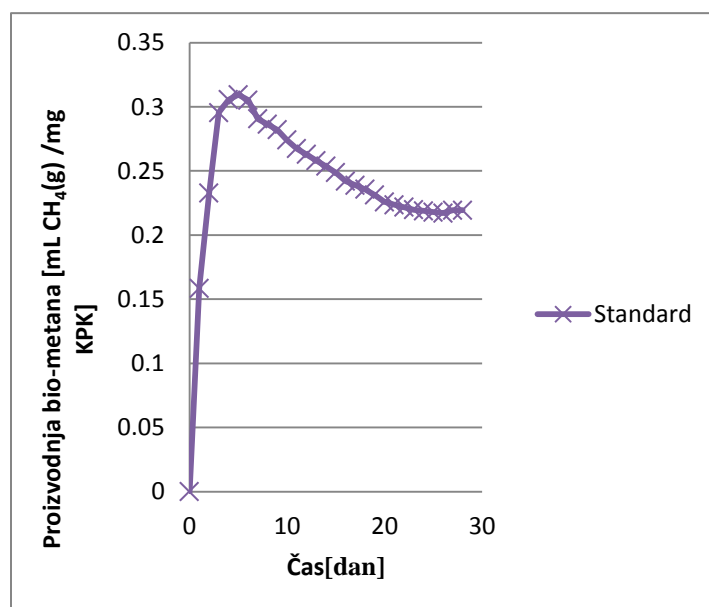
$$= \frac{\text{prostornina metana iz majoneze (mL)} - \text{prostornina metana iz slepe probe (mL)}}{\text{masa organskih snovi vzorca majoneze}_2 \text{ (mg)}}$$

$$\frac{20.4 - 16.0}{470} = \mathbf{0.00936 \frac{\text{mL}}{\text{mg organskih snovi}}}$$

Preglednica 6: Standardna proizvodnja bio-metana iz glukoze, izražena v  $\frac{mL CH_4(g)}{mg KPK}$

Dan	V <sub>1</sub> (CH <sub>4</sub> ) iz inokuluma [mL]	V <sub>2</sub> (CH <sub>4</sub> ) inokuluma in glukoze [mL]	Proizvodnja metana iz glukoze $(\frac{V_2-V_1}{KPK})$
0	0.00	0.00	0.00
1	16.0	122	0.158
2	21.4	178	0.233
3	26.1	225	0.296
4	31.3	237	0.306
5	37.6	246	0.310
6	48.1	253	0.305
7	60.6	256	0.291
8	66.2	259	0.287
9	71.7	261	0.282
10	79.9	264	0.274
11	87.2	267	0.268
12	93.0	270	0.263
13	98.1	272	0.259
14	103	273	0.253
15	108	275	0.248
16	114	276	0.241
17	117	278	0.240
18	121	280	0.237
19	126	281	0.231
20	131	283	0.226
21	134	284	0.223
22	137	286	0.222
23	140	287	0.219
24	143	290	0.219
25	146	292	0.217
26	148	294	0.217
27	149	296	0.219
28	149	296	0.219

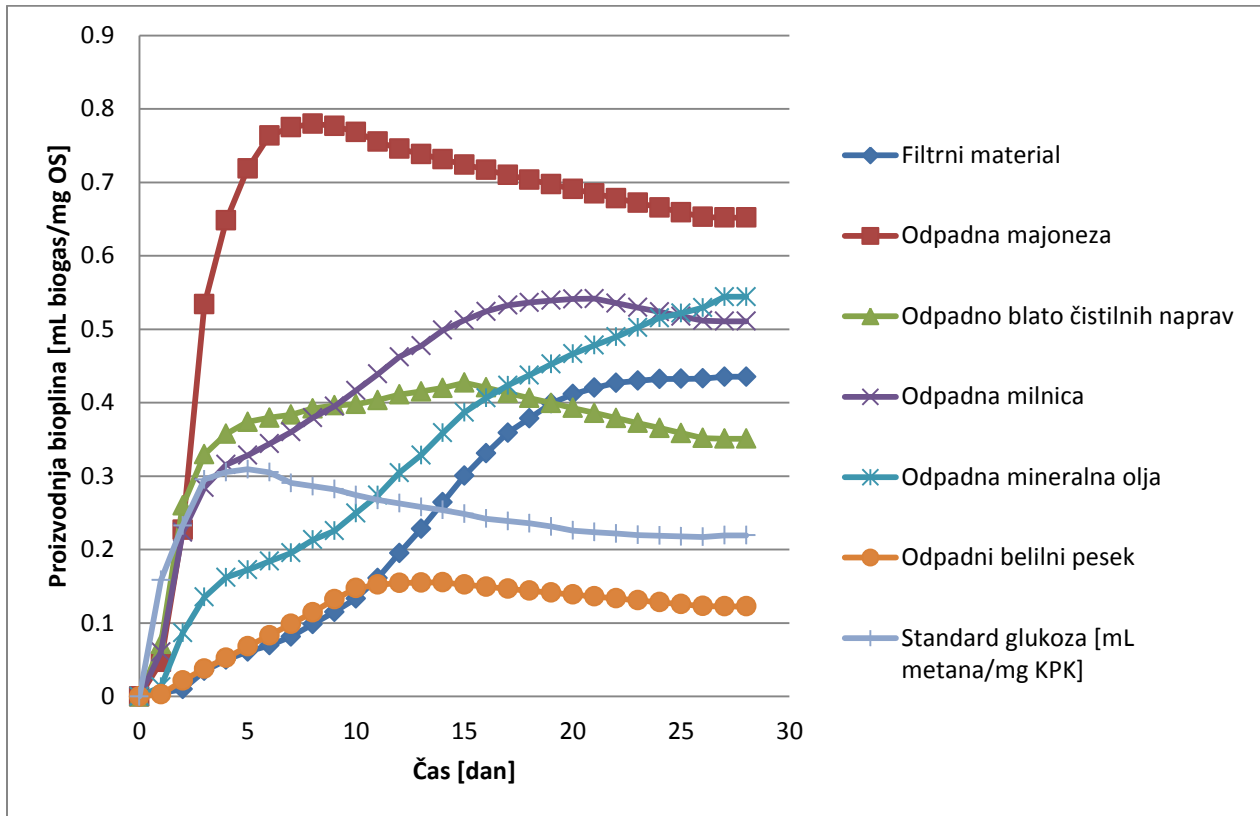
Graf 1: Skupna prostornina metana iz glukoze kot standarda, izražena v mL na mg KPK-ja. Najvišja točka na grafu prikazuje potencialno proizvodnjo. Napak določitve: 8.0%



Preglednica 7: Primerjava proizvodnje bioplina iz različnih odpadkov, izražena v  $\frac{mL \text{ bioplina}}{mg \text{ (organske snovi)}}$

Dan	Filtrni material $\left[\frac{mL \text{ bioplina}}{mg \text{ (org.s)}}$	Odpadna majoneza $\left[\frac{mL \text{ bioplina}}{mg \text{ OS}}\right]$	Odpadno blato čistilnih naprav $\left[\frac{mL \text{ bioplina}}{mg \text{ OS}}\right]$	Odpadna milnica $\left[\frac{mL \text{ bioplina}}{mg \text{ OS}}\right]$	Odpadna mineralna olja $\left[\frac{mL \text{ bioplina}}{mg \text{ OS}}\right]$	Odpadni belilni pesek $\left[\frac{mL \text{ bioplina}}{mg \text{ OS}}\right]$	Standard glukoza $\left[\frac{mL \text{ CH}_4(g)}{mg \text{ KPK}}\right]$
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.00493	0.047	0.0714	0.0606	0.0130	0.00295	0.158
2	0.00986	0.226	0.260	0.224	0.0865	0.0216	0.233
3	0.0356	0.533	0.331	0.284	0.135	0.0379	0.296
4	0.0499	0.647	0.357	0.316	0.162	0.0524	0.306
5	0.0610	0.719	0.374	0.328	0.172	0.0685	0.310
6	0.0694	0.764	0.380	0.344	0.184	0.0836	0.305
7	0.0817	0.774	0.384	0.360	0.196	0.0984	0.291
8	0.0990	0.779	0.391	0.380	0.213	0.115	0.287
9	0.115	0.777	0.397	0.395	0.226	0.132	0.282
10	0.133	0.768	0.398	0.417	0.250	0.148	0.274
11	0.162	0.755	0.403	0.439	0.273	0.152	0.268
12	0.195	0.745	0.411	0.463	0.304	0.154	0.263
13	0.228	0.738	0.415	0.478	0.328	0.155	0.259
14	0.267	0.731	0.421	0.498	0.358	0.155	0.253
15	0.301	0.723	0.427	0.512	0.387	0.152	0.248
16	0.331	0.717	0.420	0.524	0.406	0.150	0.241
17	0.359	0.709	0.412	0.533	0.422	0.146	0.240
18	0.379	0.702	0.405	0.535	0.438	0.144	0.237
19	0.371	0.698	0.400	0.541	0.455	0.142	0.231
20	0.413	0.691	0.393	0.543	0.468	0.139	0.226
21	0.420	0.685	0.386	0.541	0.480	0.137	0.223
22	0.427	0.678	0.379	0.537	0.490	0.134	0.222
23	0.430	0.672	0.372	0.531	0.502	0.131	0.219
24	0.433	0.665	0.365	0.524	0.515	0.129	0.219
25	0.433	0.659	0.358	0.518	0.522	0.126	0.217
26	0.433	0.652	0.351	0.512	0.530	0.123	0.217
27	0.436	0.652	0.351	0.512	0.545	0.123	0.219
28	0.436	0.652	0.351	0.512	0.545	0.123	0.219

Graf 2: Primerjava proizvodnje bioplina iz različnih odpadkov, izražena v mL bioplina na miligrame organskih snovi v odpadku. Napaka meritve: 8.0%.

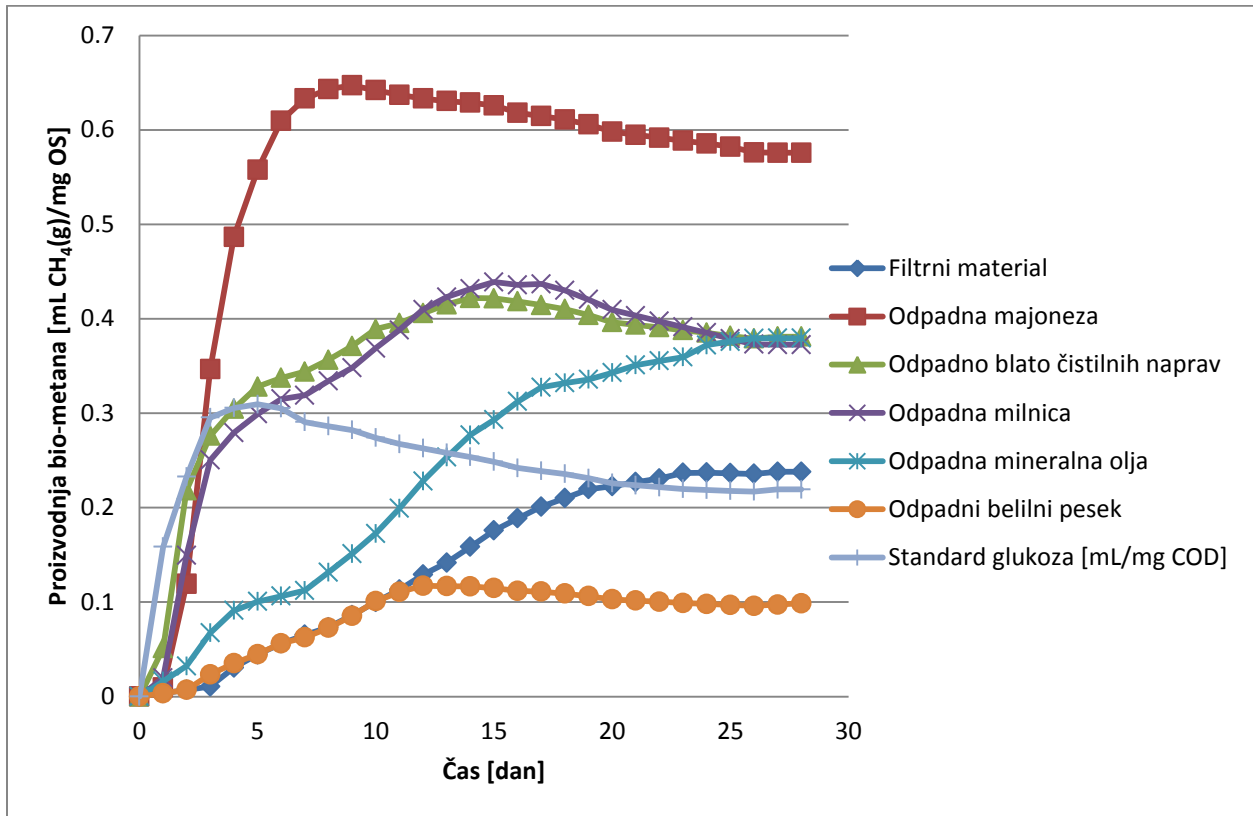




Preglednica 8: Primerjava proizvodnje bio-metana iz različnih odpadkov, izražena v  $\frac{mL CH_4(g)}{mg \text{ organsk esnovi (OS)}}$

Dan	Filtrni material [ $\frac{mL CH_4(g)}{mg OS}$ ]	Odpadna majoneza [ $\frac{mL CH_4(g)}{mg OS}$ ]	Odpadno blato čistilnih naprav [ $\frac{mL CH_4(g)}{mg OS}$ ]	Odpadna milnica [ $\frac{mL CH_4(g)}{mg OS}$ ]	Odpadna mineralna olja [ $\frac{mL CH_4(g)}{mg OS}$ ]	Odpadni belilni pesek [ $\frac{mL CH_4(g)}{mg OS}$ ]	Standard glukoza [ $\frac{mL CH_4(g)}{mg KPK}$ ]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.00352	0.00936	0.0511	0.0198	0.0162	0.00353	0.158
2	0.00704	0.119	0.218	0.150	0.0323	0.00705	0.233
3	0.0106	0.347	0.277	0.250	0.0674	0.0236	0.296
4	0.0306	0.487	0.304	0.279	0.0910	0.0352	0.306
5	0.0444	0.558	0.329	0.299	0.101	0.0448	0.310
6	0.0562	0.610	0.337	0.314	0.106	0.0562	0.305
7	0.0658	0.633	0.343	0.320	0.111	0.0629	0.291
8	0.0733	0.642	0.358	0.335	0.133	0.0730	0.287
9	0.0865	0.647	0.370	0.349	0.152	0.0860	0.282
10	0.100	0.643	0.389	0.369	0.172	0.101	0.274
11	0.114	0.638	0.395	0.389	0.199	0.111	0.268
12	0.129	0.634	0.407	0.410	0.228	0.117	0.263
13	0.142	0.63	0.416	0.423	0.254	0.117	0.259
14	0.158	0.628	0.421	0.431	0.277	0.116	0.253
15	0.175	0.626	0.421	0.438	0.292	0.114	0.248
16	0.188	0.617	0.419	0.435	0.310	0.112	0.241
17	0.201	0.615	0.416	0.438	0.328	0.112	0.240
18	0.210	0.611	0.412	0.431	0.333	0.109	0.237
19	0.219	0.604	0.402	0.421	0.336	0.106	0.231
20	0.222	0.598	0.395	0.410	0.344	0.103	0.226
21	0.226	0.594	0.393	0.404	0.351	0.102	0.223
22	0.231	0.591	0.391	0.398	0.354	0.100	0.222
23	0.236	0.587	0.386	0.392	0.359	0.0991	0.219
24	0.236	0.585	0.383	0.385	0.372	0.0973	0.219
25	0.236	0.581	0.381	0.379	0.374	0.0964	0.217
26	0.236	0.577	0.381	0.375	0.379	0.0964	0.217
27	0.238	0.574	0.381	0.373	0.379	0.0973	0.219
28	0.238	0.574	0.381	0.373	0.379	0.0982	0.219

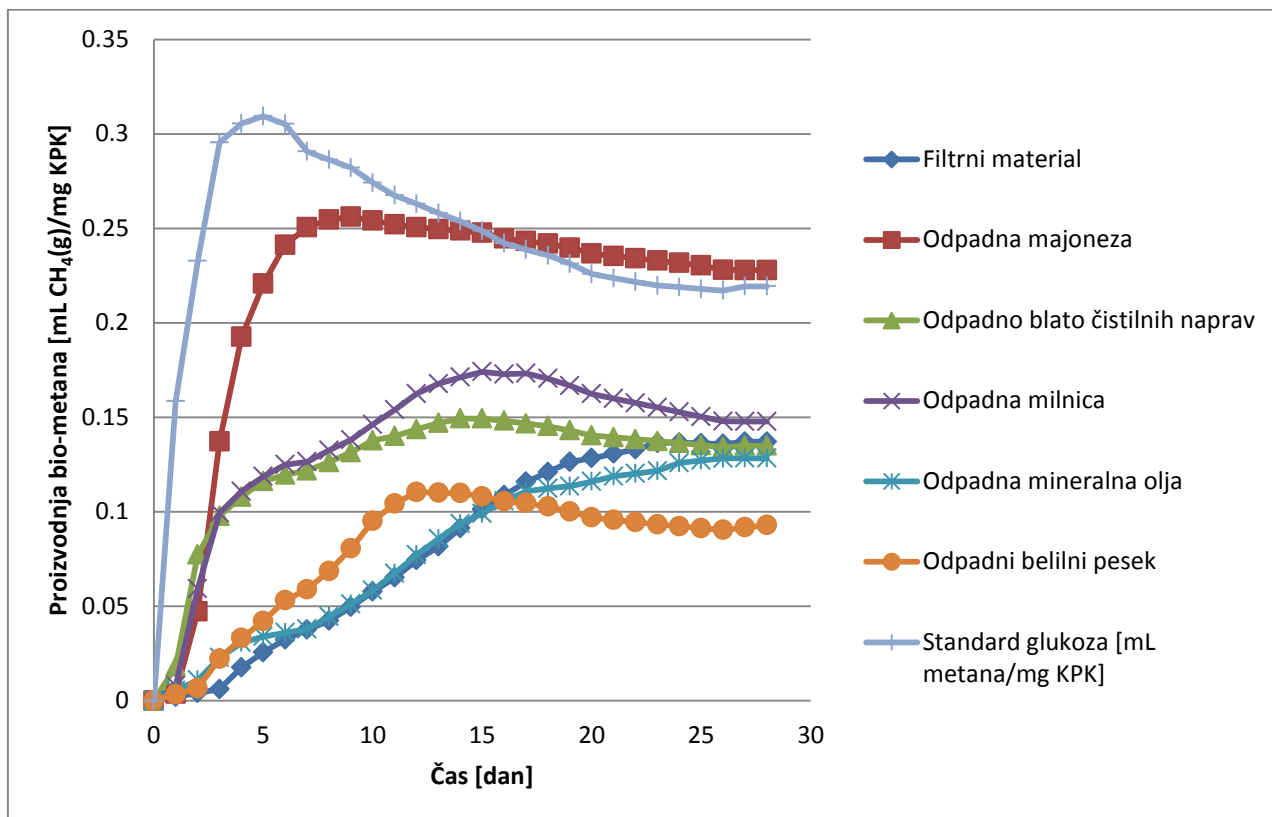
Graf 3: Primerjava proizvodnje metana iz različnih odpadkov, izražena v mL of CH<sub>4</sub>(g) na mg organske snovi tega odpadka. Napaka meritve: 8.0%.



Preglednica 9: Primerjava proizvodnje bio-metana iz različnih odpadkov, izražena v  $\frac{mL CH_4(g)}{mg KPK}$

Dan	Filtrni material $[\frac{mL CH_4(g)}{mg KPK}]$	Odpadna majoneza $[\frac{mL CH_4(g)}{mg KPK}]$	Odpadno blato čistilnih naprav $[\frac{mL CH_4(g)}{mg KPK}]$	Odpadna milnica $[\frac{mL CH_4(g)}{mg KPK}]$	Odpadna mineralna olja $[\frac{mL CH_4(g)}{mg KPK}]$	Odpadni belilni pesek $[\frac{mL CH_4(g)}{mg KPK}]$	Standard glukoza $[\frac{mL CH_4(g)}{mg KPK}]$
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.00203	0.00370	0.0181	0.00785	0.00546	0.00332	0.158
2	0.00405	0.0472	0.0771	0.0593	0.0109	0.00664	0.233
3	0.00608	0.137	0.0979	0.0991	0.0228	0.0222	0.296
4	0.0176	0.193	0.108	0.110	0.0308	0.0331	0.306
5	0.0256	0.221	0.116	0.118	0.0340	0.0422	0.310
6	0.0324	0.242	0.119	0.125	0.0360	0.0529	0.305
7	0.0379	0.250	0.121	0.127	0.0376	0.0592	0.291
8	0.0422	0.254	0.127	0.133	0.0449	0.0688	0.287
9	0.0499	0.256	0.131	0.138	0.0514	0.0810	0.282
10	0.0577	0.254	0.138	0.146	0.0582	0.0951	0.274
11	0.0655	0.252	0.140	0.154	0.0675	0.104	0.268
12	0.0744	0.251	0.144	0.163	0.0772	0.110	0.263
13	0.0815	0.249	0.147	0.168	0.0858	0.111	0.259
14	0.0912	0.248	0.149	0.171	0.0937	0.109	0.253
15	0.101	0.248	0.149	0.174	0.0989	0.108	0.248
16	0.108	0.244	0.148	0.173	0.105	0.105	0.241
17	0.116	0.243	0.147	0.174	0.111	0.105	0.240
18	0.121	0.242	0.146	0.171	0.113	0.103	0.237
19	0.126	0.239	0.142	0.167	0.114	0.100	0.231
20	0.128	0.237	0.140	0.163	0.116	0.0967	0.226
21	0.130	0.235	0.139	0.160	0.119	0.0959	0.223
22	0.133	0.234	0.138	0.158	0.120	0.0942	0.222
23	0.136	0.232	0.137	0.155	0.121	0.0933	0.219
24	0.136	0.232	0.136	0.153	0.126	0.0917	0.219
25	0.136	0.230	0.135	0.150	0.127	0.0908	0.217
26	0.136	0.228	0.135	0.149	0.128	0.0908	0.217
27	0.137	0.227	0.135	0.148	0.128	0.0917	0.219
28	0.137	0.227	0.135	0.148	0.128	0.0925	0.219

Graf 4: Primerjava proizvodnje metana iz različnih odpadkov, izražena v mL CH<sub>4</sub>(g) na mg KPK tega odpadka. Napaka meritve: 8.0%.



#### 4.4 Izkoristek anaerobne razgradnje

Primer izračuna izkoristka za odpadno majonezo je prikazan spodaj:

$$\text{izkoristek} = \frac{\text{maksimalna proizvodnja metana po KPK} - \text{ju}}{\text{proizvodnja bioplina po KPK} - \text{ju}} * 100$$

$$\text{izkoristek (odpadna majoneza)} = \frac{0.256}{0.306} * 100 = 83.7\%$$

Za vse ostale snovi so podatki zbrani v preglednici 10. Opazimo, da je v bioplinu iz blata čistilnih naprav kar 99,3% metana, kar je izjemno visok izkoristek. Najnižji delež metana je v bioplinu iz odpadnih mineralnih olj.

Preglednica 10: Delež metana v bioplinu

Ime substrata	% delež $CH_4$ (g) v bioplinu
Odpadna majoneza	83.7%
Odpadno blato čistilnih naprav	<b>99.3%</b>
Odpadna milnica	86.1%
Filtrni material	54.6%
Odpadni belilni pesek	75.5%
Odpadna mineralna olja	71.5%

#### 4.5 Zmanjšanje deleža skupnih hlapnih snovi

Preglednica 11: Delež zmanjšanja skupnih organskih hlapnih snovi po vrsti odpadka

Vrsta odpadka	Masa bioplina (g)	Masa hlapnih organskih snovi (g)	Delež zmanjšanja organskih hlapnih snovi
Odpadna majoneza	0.310	0.460	67.5%
Odpadno blato čistilnih naprav	0.126	0.430	29.4%
Odpadna milnica	0.251	0.490	51.2%
Filtrni material	0.364	0.700	52.1%
Odpadni belilni pesek	0.167	1.12	14.9%
Odpadna mineralna olja	0.222	0.400	55.6%

Največji delež zmanjšanja skupnih hlapnih trdnih snovi opazimo pri vzorcu majoneze. Izjemno nizek rezultat smo dobili pri odpadnem pesku za beljenje.

## 4.6 Zmanjšanje KPK po končani anaerobni razgradnji odpadka

Preglednica 12: Zmanjšanje KPK organskih snovi zaradi proizvodnje bio-metana

Ime substrata	KPK $CH_4$ (g)	KPK za organsko snov v odpadku	% KPK zmanjšanje
Odpadna majoneza	0.809g	1.19g	68.1%
Odpadno blato čistilnih naprav	0.483g	1.21g	39.8%
Odpadna milnica	0.561g	1.21g	46.3%
Filtrni material	0.456g	1.25g	36.5%
Odpadni belilni pesek	0.348g	1.19g	29.3%
Odpadna mineralna olja	0.394g	1.15g	34.2%

## 5 RAZPRAVA

### 5.1 Določanje KPK

Za določitev KPK je bil uporabljena zaprta refluksna aparatura. Ta je dala veliko boljše rezultate kot odprta aparatura, saj ni bilo nobenih izgub hlapnih trdnih snovi. Standardna raztopina za določitev KPK je bil kalijev hidrogen ftalat (KHF), ki ima teoretično vrednost 10.000 mg /L in se tudi v strokovni literaturi navaja kot referenčna snov. Rezultati naših meritev za KHF so bili v poprečju  $9940 \pm 805$  mg /L, kar kaže na veliko zanesljivost KPK določitev (Preglednica 1), vendar opazimo, da so velike razlike v natančnosti med posameznimi vzorci. Eden od razlogov bi lahko bila tudi delna nehomogenost substratov.

Prvi poskus določanja KPK je bil neuspešen. Najverjetnejša razlaga so visoke koncentracije hlapnih trdnih snovi in posledično prevelike mase uporabljenih vzorcev. Zato smo v nadaljevanju najprej raziskali katera razmerja mas so najustreznejša. Podobno velja tudi z oceno vode v vzorcih odpadkov. Predvidevamo, da del izgubljene

vode predstavljajo tudi lahko hlapne organske snovi, prisotne v vzorcih odpadkov in ne samo delež vode.

## 5.2 Določitev prostornine bioplina

Kot standard smo uporabili glukozo. Teoretična vrednost za proizvodnjo bio-metana iz glukoze je 0,350 mL CH<sub>4</sub>(g)/mg KPK. V raziskavi smo dobili rezultat (0,309 ± 0,025)mL CH<sub>4</sub>(g) /mg KPK, kar ponovno kaže, da so bile meritve zelo natančne in zanesljive. Pri oceni deleža plina, ki smo ga dobili iz posameznih substratov, smo upoštevali Appelsa s sodelavci (2008, str. 762), ki pravi, da so le vzorci, kjer dobimo 0.5-0.75m<sup>3</sup> metna/kg suhih hlapnih snovi, dejansko uporabni za proizvodnjo bioplina. S tega vidika je kar pet od šestih vzorcev ocenjenih kot primernih. To so: odpadna majoneza, odpadna mineralna olja, odpadna milnica, filtrni materiali in odpadno blato čistilnih naprav.

Preglednica 13: Prostornina bioplina na kg organskih snovi prisotnih v odpadku

Ime substrata	Proizvodnja bioplina [m <sup>3</sup> bioplina/kg organskih snovi]
Opadna majoneza	0.779
Opadno blato čistilnih naprav	0.427
Opadna milnica	0.543
Filtrni material	0.436
Opadni belilni pesek	0.155
Opadna mineralna olja	0.545

Samo pesek namenjen za beljenje, se je izkazal kot neprimeren substrat (0,155 m<sup>3</sup> bioplina /kg hlapnih trdnih snovi).

Karellas, Boukis in Kontopoulos (2010, str. 1278) poročajo, da lahko iz nekaterih rastlin, dobimo okoli  $0.330 \frac{\text{mL CH}_4(\text{g})}{\text{mg VS}}$ . Zato smo v nalogi, kot kriterij za sprejemljivost

proizvodnje metana iz bioplina, sprejeli vse tiste substrate, pri katerih je bil delež bio-metana v bioplinu v območju okoli  $0.300 \frac{mL CH_4(g)}{mg VS}$ . Preiskovani vzorci so pokazali naslednje rezultate:

Preglednica 14: Prostornina bio-metana iz odpadkov izražena kot  $\frac{mL CH_4}{mg organske snovi}$

Ime substrata	Proizvodnja bio-metana $\left[ \frac{mL CH_4(g)}{mg organske snovi} \right]$
Odpadna majoneza	<b>0.647</b>
Odpadno blato čistilnih naprav	<b>0.421</b>
Odpadna milnica	<b>0.438</b>
Filtrni material	0.238
Odpadni belilni pesek	0.117
Odpadna mineralna olja	<b>0.379</b>

### 5.3 Hitrost reakcije

Pri oceni primernosti uporabe nekega odpadka za proizvodnjo bioplina ni dovolj, da je proizvodnja bioplina (ali metana) zadovoljiva, torej izkoristki dovolj veliki, ampak tudi kako hitro poteka anaerobna razgradnja posameznih odpadkov. V izvedenih poskusih smo težili k maksimalno dobrim pogojem, kar pomeni, da bi to v realnih (industrijskih) pogojih pomenilo vsaj 2,5x daljši čas (Appels s sodel. 2008, str. 761). Kot lahko vidimo iz grafov številka 2-4, je začetna hitrost nastanka bioplina v prvih dneh veliko večja, kot v drugi polovici do 28. dni. Dejansko smo za večino preučevanih odpadnih snovi že v roku od 7-14 dni dobili maksimum celotne proizvodnje.

Na tej osnovi smo vse preučevane substrate razdelili v dve skupini:

- a) reakcija je zelo počasna (pesek za beljenje in odpadna mineralna olja) – več kot 14 dni
- b) reakcija je hitra (odpadna majoneza) – manj kot deset dni.

Ostali substrati so bili glede na hitrost reakcije nekje vmes.



Preglednica 15: Hitrost anaerobne razgradnje preučevanih odpadnih snovi

Ime substrata	Hitrost reakcije
Odpadna majoneza	hitra
Odpadno blato čistilnih naprav	Srednje hitro
Odpadna milnica	Srednje hitro
Filtrni material	Srednje hitro
Odpadni belilni pesek	počasna
Odpadna mineralna olja	počasna

#### 5.4 Delež vode v vzorcih odpadkov

Po Zhu in sod. (2009, str. 1123) je optimalni delež vode v vzorcih, primernih za anaerobno razgradnjo, okoli 55%. Če je delež vode manjši, je tak odpadek morda bolj primeren za sežig. Kot je razvidno iz podatkov, filtrni odpadni material in odpadna olja vsebujejo nič ali zelo malo vode. Zaradi tega so za anaerobno razgradnjo manj ali celo neprimerni. Pri drugih vzorcih se delež vode giblje v razponu od 16,4-36,1%, z izjemo odpadnega blata, katerega vsebnost vode je bila izračunana na 68,6%. To je edini popoln kandidat v tej kategoriji. Pri tem je potrebno opozoriti, da je bilo pri določanju deleža vode v vzorcih verjetno narejeno nekaj napak, ker je v izračunanem deležu vode v vzorcih zagotovo vsaj del hlapnih trdnih organskih snovi.

#### 5.5 Prostornina metana povezna z KPK vrednostjo vzorcev

Preglednica 16: Prostornina metana gleda na KPK vrednosti

Ime substrata	Proizvodnja bio-metana $\left[\frac{mL CH_4(g)}{mg KPK}\right]$
Odpadna majoneza	0.256
Odpadno blato čistilnih naprav	0.149
Odpadna milnica	0.174
Filtrni material	0.137
Odpadni belilni pesek	0.111
Odpadna mineralna olja	0.128

Iz preglednice 16 vidimo, da je bil najvišja vrednost proizvedenega metana, glede na KPK vrednosti vzorcev, dosežena pri odpadni majonezi in najnižja pri odpadnem belilnem pesku. Za odpadni filtrni material vemo, da najvišje vrednosti nismo izmerili, saj reakcija v 28 ni bila zaključena.

## 5.6 Delež metana v bioplinu

Preglednica 17: Delež metana v bioplinu za preučevane odpadke

Ime substrata	% $CH_4$ (g) v bioplinu
Odpadna majoneza	83.7%
Odpadno blato čistilnih naprav	<b>99.3%</b>
Odpadna milnica	86.1%
Filtrni material	54.6%
Odpadni belilni pesek	75.5%
Odpadna mineralna olja	71.5%

Različni strokovni viri navajajo, da je vsak odstotek metana v bioplinu, ki je enak ali višji od 65% primeren za izkoriščanje. Vsi vzorci, z izjemo odpadnih filtrnih materialov, kažejo precej višje vrednosti. Trije vzorci:

- odpadno čistilno blato,
- odpadki milnice in
- odpadna majoneza

so s tega zornega kota izjemno primerni. Prav mogoče je, da bi tudi odpadni filtrni material bil primeren vzorec, vendar je anaerobna razgradnja tukaj žal prepočasna.

## 5.7 Zmanjšanje deleža tednih hlapnih organskih snovi v vzorcih odpadkov

Preglednica 18: Delež zmanjšanja hlapnih organskih snovi po zaključeni anaerobni razgradnji

Ime substrata	% zmanjšanje organskih snovi v odpadku
Odpadna majoneza	67.5%
Odpadno blato čistilnih naprav	29.4%
Odpadna milnica	51.2%
Filtrni material	52.1%
Odpadni belilni pesek	14.9%
Odpadna mineralna olja	55.6%

Iz Preglednice 18 lahko zaključimo, da so najbolj primerni substrati, glede zmanjšanja hlapnih organskih snovi naslednji:

- odpadna majoneza,
- odpadna mineralna olja,
- odpadna milnica in
- odpadni filtrni material.

Pri teh odpadkih je zmanjšanje deleža organskih snovi večje kot 50%. Ker se vse kar po proizvodnji bioplina ostane od odpadka vrne v naravo, je želja, da bi bila redukcija organskih snovi čim višja in prav tako delež metana v bioplinu. Zaključimo lahko, da z zmanjšanjem mase odpadkov, na račun proizvodnje energije, lahko dodatno pripomoremo k izboljšanju stanja v okolju.

## 5.8 Zmanjšanje KPK po obdelavi odpadka

Preglednica 19: Zmanjšanje KPK po obdelavi odpadka

Ime substrata	% KPK zmanjšanje
Odpadna majoneza	68.1%
Odpadno blato čistilnih naprav	39.8%
Odpadna milnica	46.3%
Filtrni material	36.5%
Odpadni belilni pesek	29.3%
Odpadna mineralna olja	34.2%

Znižanje KPK je pričakovano in seveda zaželeno. Večje kot je znižanje, večji del organske snovi smo pretvorili v bioplin. Tudi ta podatek kaže, da je odpadna majoneza najboljši vir med uporabljenimi odpadki, najmanj pa pesek za beljenje.

## 5.9 Delež zaviralcev anaerobne razgradnje v vzorcu odpadka

Zaviralci anaerobne razgradnje lahko proces popolnoma prekinejo. Vrednost, ki je po Appelsu s sodel. (2008, str. 769) visoka, je bila določena le v odpadni milnici. V tej vrsti odpadka je bilo določenih okoli 620 mg/L neionskih površinsko aktivnih snovi, 575 mg/L anionske in 605 mg/L ionskih zaviralcev. V našem primeru so te površinsko aktivne snovi (tenzidi) lahko zmanjšale proizvodnjo metana tudi za 90% (ocenjeno po Feitkenhauer and Meyer , 2002, str. 120)

V vseh ostalih vzorcih je bilo zaviralcev (površinsko aktivnih snovi) anaerobne razgradnje bistveno manj.

## 5.10 Ocena napake meritev

Preglednica 20: Različni viri napaki in njihove vrednosti

Vir napake	Izračun napake	Rezultat
Prostornina titranta za slepo probo	$\frac{0.03\text{mL}}{12.9\text{mL}} * 100$	0.2%
Prostornina titranta za posamezne substrate	$\frac{0.03\text{mL}}{1.40\text{mL}} * 100$	2%
Prostornina $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\frac{0.05\text{mL}}{5.0\text{mL}} * 100$	1%
Masa substrata	$\frac{0.04\text{g}}{13.0\text{g}} * 100$	0.3%

### Del II: Določitev prinosa bioplina in metana

Napaka opreme: 2%

Napaka mase substrata: 2.5%

---

Celotna napaka 8.0%

## 6 ZAKLJUČKI

Osnovni cilj naloge raziskovalne naloge je bil odgovoriti na vprašanje: V kolikšni meri so majoneza, ki ji je potekel rok trajanja, odpadno blato čistilnih naprav, odpadna milnica, odpadni filtrni materiali in belilna sredstva ter odpadna mineralna olja primerni za proizvodnjo bioplina, če jih podvržemo anaerobni razgradnji? Hipotetično sem predpostavil, da je prav vseh odpadnih materialih prisoten določen delež organskih snovi iz katerih bi bila mogoča proizvodnja bioplina in del le-tega predstavlja metan. Moja hipoteza se je izkazala za pravilno, vendar so se preučevani odpadki med seboj zelo razlikovali, zato si bom pri oblikovanju zaključkov pomagal s Preglednico 21 v kateri so združeni vsi podatki meritev.

Preglednica 21: Združen pregled vseh opravljenih meritev

Vrsta odpadka	$V(\text{bioplina})$ $[\frac{\text{mL biopin}}{\text{mg OS}}]$	$V(\text{CH}_4(\text{g}))$ $[\frac{\text{mL CH}_4(\text{g})}{\text{mg VS}}]$	Hitrost reakcije	Delež vode (%)	$V(\text{CH}_4(\text{g}))$ $[\frac{\text{mL CH}_4(\text{g})}{\text{mg COD}}]$	% $\text{CH}_4(\text{g})$ v bioplinu	Zmanjšanje deleža org. snovi (%)	KPK zmanjšanje (%)	Vsebnost inhibitorjev anaerobne razgradnje
Odpadna majoneza	0.779	0.647	hitra	16.4	0.256	83.7%	67.5%	68.1%	/
Odpadno blato čistilnih naprav	0.427	0.421	Srednje hitra	68.6	0.149	99.3%	29.4%	39.8%	/
Odpadna milnica	0.543	0.438	Srednje hitra	36.1	0.174	86.1%	51.2%	46.3%	prisotni
Filtrni material	0.436	0.238	Srednje hitra	0.00	0.137	54.6%	52.1%	36.5%	/
Odpadni belilni pesek	0.155	0.117	počasna	20.9	0.111	75.5%	14.9%	29.3%	/
Odpadna mineralna olja	0.545	0.379	počasna	2.05	0.128	71.5%	55.6%	34.2%	/

Preglednica 21 pokaže, da je med vsemi preučevanimi vzorci odpadkov za proizvodnjo bioplina najmanj primeren **pesek za beljenje**. Razlogi so naslednji:

- a) proizvodnja bioplina na delež organskih snovi je prenizka, prav tako delež metana v bioplinu.
- b) delež metana na KPK vrednost je prenizek.
- c) zmanjšanje skupnih organskih snovi v vzorcu odpadka in znižanje KPK vrednosti odpadka ni ustrezno in je najnižje med vsemi preučevanimi vzorci.
- d) Zelo počasna reakcija anaerobne razgradnje.

**Odpadna mineralna olja** so primeren vir za proizvodnjo bioplina. Vsi preučevani parametri za doseganje upravičenosti proizvodnje so bili doseženi, z izjemo hitrosti anaerobne razgradnje. Hitrost je med najpočasnejšimi. Deloma k temu zagotovo prispeva tudi nizek delež vode v vzorcu. Seveda umetno dodajanje vode nima smisla, ker je razlika v polarnosti obeh snovi prevelika in se med seboj ne bi mešali. Dodatek tenzidov pa bi lahko povsem zavrl anaerobno razgradnjo.

**Odpadni filtrni material** je zelo primeren odpadek za proizvodnjo bioplina, le hitrost razgradnje je nekoliko problematična. Razlog je ponovno nizka vsebnost vode in verjetno tudi velikost delcev. Pred uporabo tega odpadka bi morali izvesti še mletje ter dodajanje ustreznih količin vode. Pri odpadnih filtrnih materialih opazimo tudi relativno nizek delež metana v bioplinu. Dosega le 54,6% kar je precej pod povprečjem (65%). Vsaka dodatna obdelava odpadka poveča stroške proizvodnje bioplina, zato ta odpadek ocenjujem kot manj primeren.

Vsi **ostali odpadki** so mnogo bolj primerni za proizvodnjo bioplina in bio-metana. Vendar ne vsi z enakim potencialom. Največji potencial kaže **odpadna majoneza**. Le-ta dosega izjemno visok delež pretvorbe organske snovi v bioplin in prav tako visok delež metana v bioplinu. Nobena posebna (pred) obdelava odpadka ni potrebna. Edina pomanjkljivost je majhen delež tega odpadka na trgu.

Visok metanski potencial ima tudi **odpadna milnica**. Dejansko so vsi preučevani parametri zelo ugodni za proizvodnjo bio-metana. Pomanjkljivost je le prisotnost površinsko aktivnih snovi, ki zavirajo anaerobno razgradnjo, zato bi v nadaljnjih raziskavah morali najti rešitev za odstranitev le-teh.

**Odpadno blato čistilnih** naprav ima prav tako visok bio-metanski potencial. Čeprav je delež bioplina nekoliko nižji kot je npr. pri odpadni majonezi, je potrebno poudariti, da ima najvišji delež metana v bioplinu. Dejansko skoraj vse bioplin predstavlja metan (93%). To pomeni, da se pri uporabi tega bioplina izognemo vsem prečiščevanjem plina za nadaljnjo uporabo, kar bistveno zmanjša stroške proizvodnje bio-metana. Dobra stran je tudi dosegljivost večjih količin odpadkov in s tem seveda zagotovitev ustreznih pogojev za proizvodnjo. Seveda pa ne smemo spregledati dejstva, da po končani anaerobni razgradnji ostane še precej nezreagiranih snovi, ki jih je potrebno odložiti kot poseben odpadke (zmanjšanje deleža organskih snovi je relativno nizko v primerjavi z ostalimi preučevanimi odpadki).

Proizvodnjo bioplina z anaerobno razgradnjo odpadkov, ki vsebujejo organske snovi se zdi odlična alternativa za mnoge težave, povezane s količino in obdelavo organskih odpadkov. Končni produkt je metan, ki ima visoko kalorično vrednost (torej odličen energetski vir), služi lahko kot alternativa uporabi fosilnih goriv, z njegovo uporabo zmanjšujemo emisije toplogrednih plinov, posredno vplivamo na izboljšanje stanja v okolju in ne nazadnje, predstavlja tudi veliko priložnost za nova delovna mesta (Srinivasan 2008, p. 1482).

Metoda pridobivanja metana iz organskih odpadkov, ki je predstavljena v nalogi je učinkovita in doslej še ni bila javno objavljena. Omogoča še veliko priložnosti za nadaljnje raziskave in izboljšave.



Kljub velikemu številu meritev ocenjujem, da bi za večjo zanesljivost mojih rezultatov morali število vzorcev posamezne vrste odpadkov precej povečati. Napake meritev bi bile manjše, če bi imel možnosti uporabe bolj natančnih merilnih posod in večje reaktorske posode. Morda bi lahko bistveno povišali izkoristke tudi s tretiranjem odpadkov z natrijevim hidroksidom (pred izvajanjem meritev), o čemer poročajo Nieves, Karimi in Horváth (2011, str. 1099).

Zaključim lahko, da se proizvodnja bio-metana uvršča med tiste energijske procese, ki so morda lahko rešitev za težave, s katerimi se soočamo na področju zmanjšanja količine odpadkov ter njihove pretvorbe v uporabne (obnovljive) energetske vire. Vsekakor je možnosti nadaljnjih raziskav na tem področju še veliko in prav vse so lahko usmerjene v izboljšanje stanja okolja v katerem smo.

Z raziskovalno nalogo se želel razširiti svoje znanje na področju obnovljivih energetskih virov in v ta namen sem preko eksperimentalnega dela prišel do novih spoznanj, ki so po vsebini in metodi dela precej nova in izvirna. Na tem mestu bi se rad zahvalil obema mentorjema; tako za spodbudo kot tudi možnost in način dela na področju, ki sem ga zelo malo poznal.

Menim, da sem z vsebino naloge prispeval k trajnostno naravnemu razvoju na področju varovanja okolja in izboljšanju njegovega stanja ter s tem upravičil zaupanje, ki sem ga z možnostjo izdelave naloge dobil.

## 7 UPORABLJENA LITERATURA

### Knjige

Bilitewski, B, Härdtle, G & Marek, K 1997, *Waste Management*, Springer, Berlin

### Internetni viri

Bioprocess Control Sweden AB 2011, *Automatic Methane Potential Test System II*, povzeto 03. August 2012,

<http://www.bioprocesscontrol.com/templates/standard.aspx?pagelId=63>

The Waste-to-Energy Research and Technology Council (WtERT) 2009, *Anaerobic Digestion Process*, povzeto 27. August 2012,

<http://www.wtert.eu/default.asp?Menue=13&ShowDok=12>

United States Environmental Protecting Agency (EPA)2012, *Municipal Solid Waste*, povzeto 27. August 2012, <http://www.epa.gov/osw/nonhaz/municipal/index.htm>

### Znastveni članki

Angelidaki, I, Alves, M, Bolzonella, D, Borzacconi, L, Campos, JL, Guwy, AJ, Kalyuzhnyi, S, Jenicek, P & van Lier, JB 2009, 'Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays', *Water Science & Technology—WST*, vol. 59, no. 5, pp. 927–934, doi: 10.2166/wst.2009.040

Appels, L, Baeyens, J, Degre`ve, J & Dewil, R 2008, 'Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge', *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 34, no. 6, pp. 755–781, doi: 10.1016/j.pecs.2008.06.002

Callaghan, FJ, Wase, DAJ, Thayanithy, K & Forster, CF 1999, 'Co-digestion of waste organic solids: batch studies', *Bioresource Technology*, vol. 67, no. 2, pp. 117-122, doi: 10.1016/S0960-8524(98)00108-4

Dedkov, YM, Elizarova, OV & Kei'ina, SY 2000, 'Dichromate Method for the Determination of Chemical Oxygen Demand', *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 55, no. 8, 2000, pp. 777-781.

Feitkenhauer, H & Meyer, U 2002, 'Anaerobic digestion of alcohol sulfate (anionic surfactant) rich wastewater – batch experiments. Part I: influence of the surfactant

concentration', *Bioresource Technology*, vol. 82, no. 2, pp. 115–121, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00173-0

Karellas, S, Boukis, I & Kontopoulos, G 2010, 'Development of an investment decision tool for biogas production from agricultural waste', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 4, pp. 1273–1282, doi: 10.1016/j.rser.2009.12.002

Li, J, Tao, T, Li, X, Zuo, J, Li, T, Lu, J, Li, S, Chen, L, Xia, C, Liu, Y, Wang, Y 2009, 'A spectrophotometric method for determination of chemical oxygen demand using home-made reagents', *Desalination*, vol. 239, no. 1–3, pp. 139–145, doi:10.1016/j.desal.2008.03.014

Murphy, JD, McKeogh, E & Kiely, G 2004, 'Technical/economic/environmental analysis of biogas utilisation', *Applied Energy*, vol. 77, no. 4, pp. 407–427, doi:10.1016/j.apenergy.2003.07.005

Nieves, DC, Karimi, K & Horváth, IS 2011, 'Improvement of biogas production from oil palm empty fruit bunches (OPEFB)', *Industrial Crops and Products*, vol. 34, no. 1, pp. 1097–1101, doi:10.1016/j.indcrop.2011.03.022

Raposo, F, de la Rubia, MA, Borja, R & Alaiz, M 2008, 'Assessment of a modified and optimized method for determining chemical oxygen demand of solid substrates and solutions with high suspended solid content', *Talanta*, vol. 76, no. 2, pp. 448–453, doi:10.1016/j.talanta.2008.03.030

Shafiee, S & Topal, E 2009, 'When will fossil fuel reserves be diminished?', *Energy Policy*, vol. 37, no. 1, pp. 181–189, doi: 10.1016/j.enpol.2008.08.016

Shanmugam, P & Horan, NJ 2009, 'Simple and rapid methods to evaluate methane potential and biomass yield for a range of mixed solid wastes', *Bioresource Technology*, vol. 100, no. 1, pp. 471–474, doi: 10.1016/j.biortech.2008.06.027

Srinivasan, S 2008, 'Positive externalities of domestic biogas initiatives: Implications for financing', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, no. 5, pp. 1476–1484, doi: 10.1016/j.rser.2007.01.004

Zhu, B, Gikas, P, Zhang R, Lord, J, Jenkins, B & Li, X 2009, 'Characteristics and biogas production potential of municipal solid wastes pretreated with a rotary drum reactor',

*Bioresource Technology*, vol. 100,no. 3, pp. 1122-1129, doi:  
10.1016/j.biortech.2008.08.024

Zupančič, GD & Roš, M 2012, 'Determination of Chemical Oxygen Demand in Substrates from Anaerobic Treatment of Solid Organic Waste', *Waste and Biomass Valorization*, vol. 3, no. 1, pp. 89-98, doi: 10.1007/s12649-011-9087-1

#### Diplomska dela

Ostrem, K 2004, Greening Waste: Anaerobic Digestion For Treating The Organic Fraction Of Municipal Solid Wastes, master's thesis, Earth Engineering Center Columbia University, New York, povzeto 15. September 2012,  
[http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/Ostrem\\_Thesis\\_final.pdf](http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/Ostrem_Thesis_final.pdf)

Verma, S 2002, Anaerobic Digestion Of Biodegradable Organics In Municipal Solid Wastes, master's thesis, Department of Earth & Environmental Engineering (Henry Krumb School of Mines) Fu Foundation School of Engineering & Applied Science Columbia University, New York, povzeto 15. September 2012,  
<http://www.seas.columbia.edu/earth/vermathesis.pdf>