

## 10 ГАСОВИТА БИОГОРИВА

Под термином гасовитих биогорива подразумевају се горива добијена процесом анаеробне ферментације(биогаз) и горива добијена процесима гасификације.

### 10.1 Биогаз

Биогаз се дефинише, према Директиви 2009/28/EЗ, као гасовито гориво, произведено из биомасе и/или биоразградиве фракције отпада, које се може пречистити до квалитета природног гаса, за употребу као биогориво или дрвни гас.

Биогаз је гас који се добија се трансформацијом органске материје (органских отпадака - стајњак, муљ из отпадних вода, градски чврсти отпад или било која друга биоразградива материја) у процесу који се одвија без присуства ваздуха, деловањем анаеробних бактерија<sup>1</sup>, у вишестепеном биохемијском и биолошком процесу.

У зависности од начина одвијања процеса, биогаз има различит садржај метана (50-70 %  $V/V$ ) и угљен-диоксида, заједно са мањим уделом других гасова. По својим карактеристикама биогаз је сличан природном гасу. Основне карактеристике биогаза дате су у Табели 10.1.

Табела 10.1

Састав	(% $V/V$ )
CH <sub>4</sub>	50-70
CO <sub>2</sub>	30-40
H	5-10
N	1-2
H <sub>2</sub> O	0,3
H <sub>2</sub> S	0-0,5

Топлотна моћ биогаза је у опсегу од 20 – 26 MJ/m<sup>3</sup>. Енергетски 1 m<sup>3</sup> биогаза еквивалентан је са:

- 0,6 m<sup>3</sup> природног гаса,
- 0,9 l бутана,
- 0,8 l бензина,
- 0,7 l дизел горива,
- 0,7 kg кокса.

Биогаз је за око 20% лакши од ваздуха. То је гас без јаког мириса и без боје.

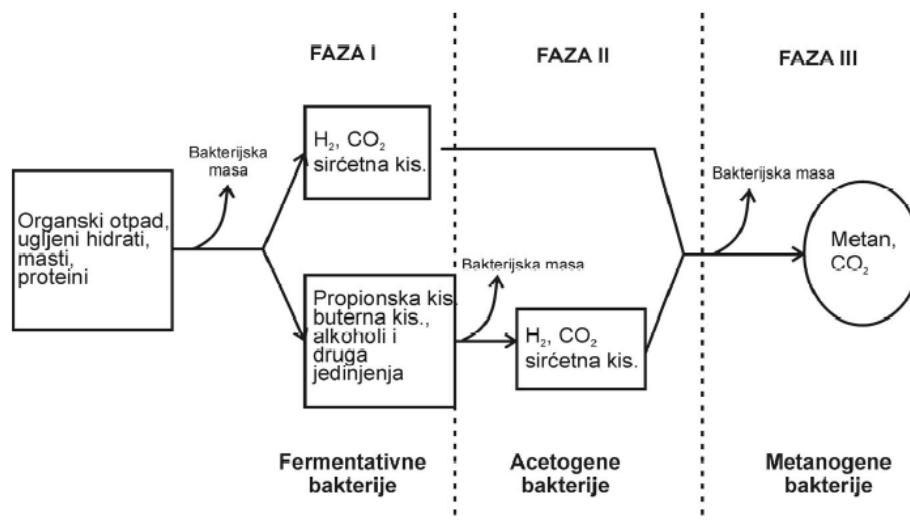
У основи, биогаз чини мешавина гасова која се добија уз помоћ метаногених бактерија које учествују у процесу биолошке разградње материјала у анаеробним условима - анаеробна дигестија, и других гасова као што су водоник, водоник-сулфид, азот и др. Биогаз је метаболички производ бактерија које производе метан, и које су узрок распадању. Осим одсуства кисеоника, неопходни услови су константна температура и рН вредност од 6,5 до 7,5. Распадање је најефикасније на температури од 15°C (психрофилне бактерије), 35°C (мезофилне бактерије) и 55°C (термофилне бактерије). У пракси се показало да је задржавање од око 10 дана најефикасније за термофилне бактерије, 25 до 30 за мезофилне и 90 до 120 за психрофилне. Већина постројења која данас раде, раде у мезофилном температурском опсегу.

Анаеробна дигестија представља вишестепени биохемијски процес (Слика 10.1). Технолошке фазе одвијања анаеробне дигестије су:

- хидролиза – због довољне количине воде и под дејством ензима, долази до разградње великих молекула на молекуле величине које су довољне да их бактерије могу разградити. Чврсти органски комплекси, протеини, масти, целулоза, разлажу се на испарљиве органске киселине, алкоhole, угљен-диоксид и амонијак,

<sup>1</sup> Анаеробне бактерије или анаероб је организам коме није неопходан кисеоник за раст. Такав организам може да има негативну реакцију или чак да угине у присуству кисеоника, јер боље извршава своје телесне функције у одсуству кисеоника.

- формирање киселина - продукти добијени у фази хидролизе преводе се у ацетатске киселине, протеинске киселине, водоник, угљен-диоксид и остале ниско молекулске органске киселине,
- метаногенеза – фаза у којој делују две групе бактерија од којих једна претвара водоник и угљен-диоксид у метан, а друга група претвара ацетате у метан и бикарбонате.



Слика 10.1: Основне фазе у процесу производње биогаза

Основне реакције настанка биогаза приказане су по фазама у Табели 10.2.

Табела 10.2

Фазе анаеробне дигестије	Хемијска реакција
Хидролиза	$CH_3COOH$ (Ацетанске киселине) $\rightarrow CH_4 + CO_2$
Формирање киселина	$2CH_3CH_2OH + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2CH_3COOH$
Метаногенеза	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$

Процес анаеробне дигестије зависи од више фактора, односно они утичу на ефикасност процеса дигестије. Регулисањем ових фактора може се постићи висок степен разградње органских материја и задовољавајући квалитет и принос биогаза. Неки од фактора могу се контролисати и на тај начин управљати производњом биогаза. Количина и квалитет биогаза зависе од:

- Врсте органске масе (полазне сировине)
- Уситњености органске масе
- рН вредности средине
- Температуре процеса
- Времена одвијања процеса
- Начина одвијања процеса.

Врста органске масе, односно полазна сировина, утиче на удео метана у биогазу, као и на принос биогаза који се приказује као количина добијеног биогаза ( $m^3$ ) по јединици масе (t) полазне сировине (Табела 10.3). Утицај полазне сировине је посебно изражен у приносу биогаза, тако да се у највећем броју случајева користи мешавина полазних сировина (стајњак и силажа кукуруза).

Табела 10.3

Полазна сировина	Удео CH <sub>4</sub> (% V/V)	Принос биогаса (m <sup>3</sup> /t свеже масе)
Течни сточни стајњак	60	25
Течни свињски стајњак	65	28
Остатак после дестилације алкохола	61	40
Сточни стајњак	60	45
Свињски стајњак	60	60
Кокошје ђубриво	60	80
Репа	53	88
Органски отпад	61	100
Кинеска шећерна трска	54	108
Сточна репа	51	111
Сенажа	54	172
Силажа кукуруза	52	202

pH вредност - Бактерије које стварају метан најбоље се одржавају у pH неутралним, или благо алкалним срединама. Када се устали процес ферментације pH вредност је између 7 и 8.

Температура: Анаеробна дигестија се одвија на температурама од 3°C - 70°C. Постоје три температурна подручја у којима се одвија дигестија, и то у зависности од врсте бактерија које се користе за одвијање процеса :

- Психрофилна (у температурном подручју испод 20°C),
- Мезофилна (у температурном подручју између 20 и 40°C),
- Термофилна (у температурном подручју преко 40°C).

Оптимална температура анаеробне дигестије је 35°C, и налази се у мезофилном опсегу. У одвијању процеса анаеробне дигестије потребно је избегавати нагле промене температуре, где су дозвољене промене које не смеју бити веће од 1°C/h .

Време задржавања: Под временом задржавања подразумева се време задржавања чврсте супстанце у дигестору. Ово време зависи од састава муља и од радне температуре. Уколико је време задржавања кратко, долази до “испирања” бактерија из дигестора, јер оне не стижу да се размножавају том брзином. Када је време задржавања предугачко, тада систем због тога може постати неисплатив, јер је количина метана која исцрпи из муља веома мала.

Ниво пуњења: Означава количину сирове супстанце по јединици запремине дигестора која се додаје у току дана. Уколико се дигестор препуни, доћи ће до акумулирања ацетата који ће стопирати продукцију биогаса. Препоручује се да дневни унос износи 6 kg/m<sup>3</sup> дигестора, за постројења која раде са стајњаком добијеним приликом узгајања говеда.

Храњиве супстанце: Муљ треба да садржи оговарајући ниво угљеника, кисеоника, водоника, фосфора, калијума, калцијума, магнезијума.

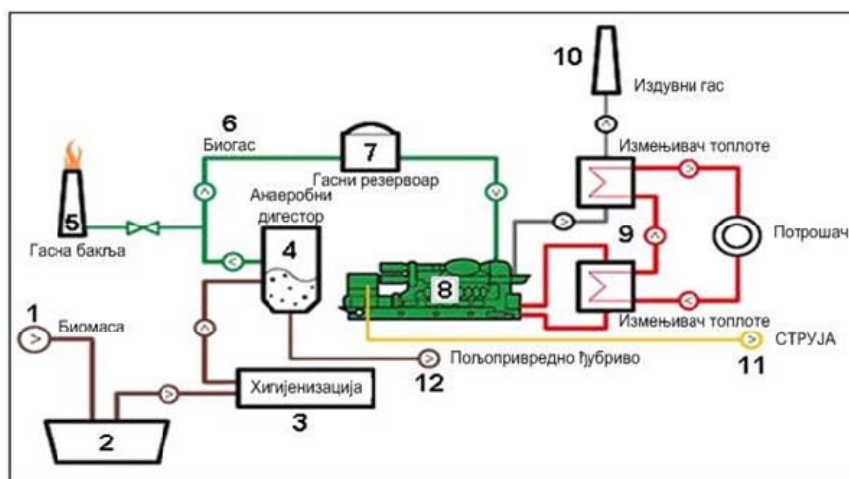
Инхибитор: Мале количине минералних јона поспешују развој бактерија, док висока концентрација јона изазива токсични ефекат.

Однос угљеника и азота C/N: Да би се анаеробни процес нормално одвијао, потребно је задовољити услов да однос C/N буде од 1/20 до 1/30. Уколико је овај однос виши - долази до смањења продукције биогаза, а уколико је нижи - долази до пораста амонијака у дигестору што има токсичан ефекат на бактерије које стварају метан.

Основни процес производње биогаза састоји се из три фазе:

- Припреме сировине,
- Разградње,
- Третмана остатака.

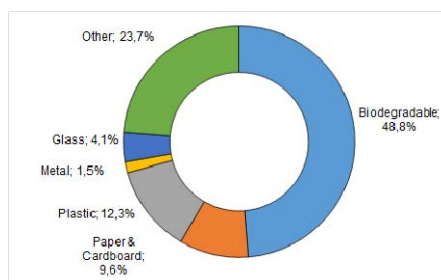
На Слици 10.2 приказан је технолошки процес производње биогаза. Органски материјал (сировина) се прво скупља у резервоару за пред-скупљање и мешање (1). Овај резервоар служи за мешање и хомогенизацију различитих ферментационих материја. Након чишћења на 70°C, где се уништавају све бактерије негативне по процес ферментације (3), материјал се пребацује у анаеробни дигестор (4). У случају заустављања рада постројења ради предузимања планираног одржавања, као и у случају веће производње гаса, неопходна је гасна бакља (5) на којој вишак гаса сагорева. Пречишћена биомаса представља почетак анаеробне разградње. Неопходни услов је константна температура и рН вредност 6,5 до 7,5.



Слика 10.2. Технолошки процес производње биогаза

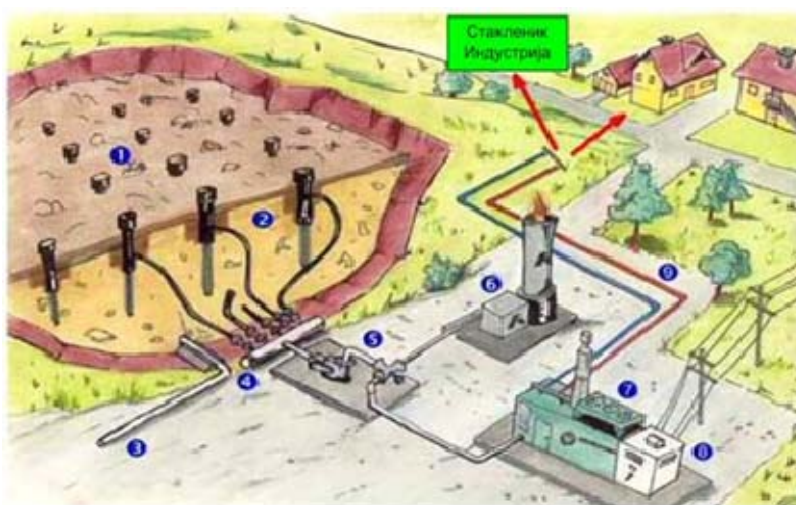
Произведени биогаз се скупља у гасном резервоару (7) са циљем да осигура стални доток гаса у постројење, независно од процеса производње биогаза. Гас се из резервоара доводи у гасни мотор (8) и топлота која се ствара током рада мотора, може да се ефективно искористи преко измењивача топлоте (9). Субстрат из анаеробног дигестора који чини иситњену и са водом помешану биомасу у одговарајућем односу може да се користи као пољопривредно ђубриво (12), што је значајно јер смањује трошкове производње биогаза.

У индустријским земљама настаје 300-400 kg смећа годишње по становнику. Ово смеће се скупља и одлаже на безбедним и санитарним депонијама, које подразумевају заштиту подземних вода као и заштиту ваздуха од неконтролисано ослобођеног и опасног депонијског гаса. У Србији настаје 340,7 kg/становнику отпада, односно 0,93 kg/становнику/дан. Структура отпада је приказана на Слици 10.3.



Слика 10.3

Технолошки процес производње биогаза од биоразградивог отпада на депонији приказан је на Слици 10.4.



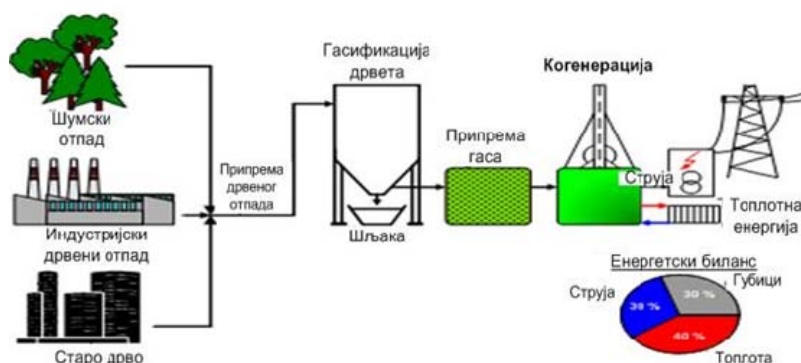
Слика 10.4. Технолошки процес производње биогаза на депонији

1. Депонија,
2. Гасне сонде,
3. Цев за скупљање оцедне воде,
4. Гасни колектор,
5. Компресор за исисавање гаса,
6. Високотемпературна бакља,
7. Когенерациони мотор,
8. Трафо станица,
9. Топловод.

Депонијски гас настаје разградњом органских супстанци под утицајем микроорганизама у анаеробним условима. У средишту депоније – Слика 10.4., настаје надпритисак, па депонијски гас прелази у околину. Просечан састав депонијског гаса је 35-60% метана, 37-50% угљен-диоксида а у мањим количинама се могу наћи угљен-моноксид, азот, водоник-сулфид, флуор, хлор, ароматични угљоводоници и други гасови у траговима.

На основу познатог састава депонијског гаса, може се запазити да је он врло опасан за животну средину, као и за инфраструктурне објекте у близини депонија, јер је метан у одређеним условима врло експлозиван. Метан је више од 20 пута више доприноси ефекту стаклене баштеу односу на угљен диоксид, што практично значи да 1 тона метана оштећује озонски омотач (ефекат стаклене баште) као 21 тона угљен диоксида. Да би се одстранили негативни утицаји неконтролисаног ширења депонијског гаса, изводи се планско сакупљање гаса и сагоревање, што такође поспешује бржу стабилизацију свежих делова депоније, смањује загађивање отпадних вода, омогућава коришћење енергије на депонији (грејање, топла вода, струја).

Гасификација дрвеног отпада може да реши врло значајан еколошки проблем, који настаје на месту одлагања отпада из стругара, дрвнопрерађивачке индустрије, индустрије папира, шумског и пољопривредног чврстог отпада. На Слици 10.5., приказан је технолошки процес производње биогаза из дрвених отпадака, од шумских отпадака до струје и топлотне енергије.

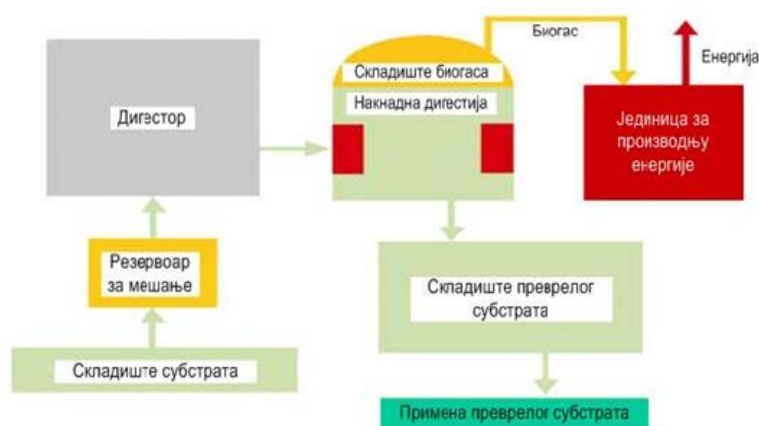


Слика 10.5. Технолошки процес производње биогаза из дрвених отпада

Из сваког килограма суве масе могуће је производити око  $2 \text{ m}^3$  гаса енергетске вредности од 1,6 - 2,4 ( $\text{kWh/m}^3$ ). Припремљена дрвна маса се убацује у реактор где се одвијају процеси сушења, термичког разлагања, редукције, оксидације и гасификације. Резултат процеса је разградња дугих органских молекула  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_n$  и стварање молекула  $\text{C}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Гасовита фаза напушта реактор, а чврста материја (кокс) у зависности од састава, користи се као секундарна сировина. Настали гас се припрема (хлађење, уклањање кондензата, тера и чађи, филтрирање) сакупља се или води директно до когенерационог постројења, где се производе електрична и топлотна енергија. Произведена енергија се користи за интерне потребе или се пласира у мрежу електричне енергије, односно даљински систем грејања.

Свако постројење за производњу биогаза се састоји од (Слика 10.5):

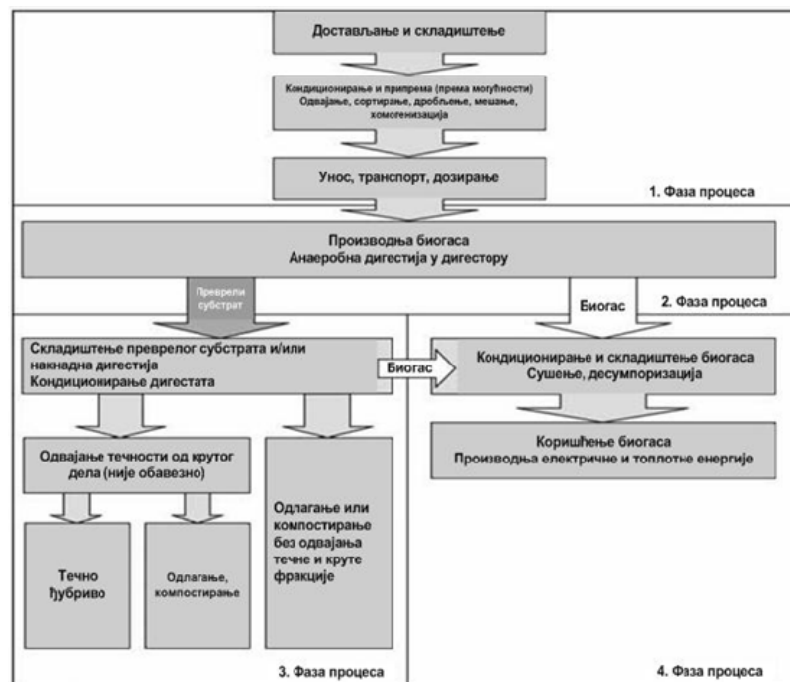
- Система за прихват и припрему сировине,
- Дигестора,
- Система за одлагање преврелог субстрата,
- Система за складиштење биогаза.



Слика 10.5. Биогасно постројење

Основни - централни део биогасног постројења је дигестор - биогасни реактор за анаеробну дигестију, на који се повезују све остале компоненте, тј. пратећа опрема - делови биогасног постројења. Пратећу опрему чине: измењивачи топлоте, пумпе за пуњење и пражњење дигестора, уређаји за загревање, мешалице, цевоводи и цевна арматура, резервоари за биогаз и уређаји за вођење и контролу процеса.

На Слици 10.6., приказане су фазе у процесу производње биогаза од биомасе из пољопривредне производње.

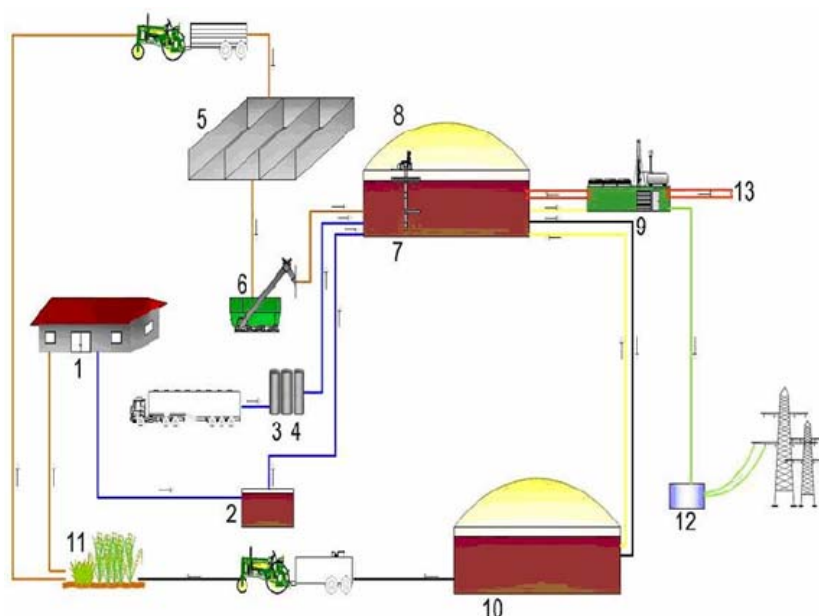


Слика 10.6. Фазе процеса производње биогаза од биомасе из пољопривреде

Процес производње биогаза у биогасним постројењима од биомасе из пољопривреде врши се, најчешће у четири фазе - Слика 10.7:

- Транспорт, испорука, складиштење и претходна обрада биомасе,
- Производња биогаза анаеробном дигестијом применом технологије суве или мокре дигестије ,
- Складиштење преврелог субстрата,
- Складиштење биогаза.

На пољопривредним имањима - газдинствима, осим располагања са биомасом, располаже се и са течним стајњаком који потиче од товљења - гајења свиња, говеда и сл., због чега је потребно располагати биогасним постројењем које ће моћи користити комбиновану сировину за производњу биогаза - Слика 10.7.



Слика 10.7. Фазе процеса производње биогаза у биогасном постројењу од биомасе из пољопривреде и стајњака на пољопривредном газдинству

Легенда:

1. објекти за тов животиња, 2. резервоар за течни стајњак, 3. контејнери за сакупљање биоотпада (ко-субстрат), 4. резервоар за санитарни третман, 5. резервоари за силажу на отвореном, 6. систем за уношење чврсте сировине, 7. дигестор (биогазни реактор), 8. резервоар за биогаз, 9. когенерацијско постројење, 10. складиште за дигестат, 11. пољопривредне површине, 12. трансформаторска станица/предаја електричне енергије у мрежу, 13. коришћење топлотне енергије.

Избор врсте и распореда елемената биогазног постројења зависи од расположиве сировине потребне за субстрат. Количина расположиве сировине одређује димензије дигестора, капацитет складишта и самог постројења. Квалитет сировине (удео суве материје, структура, порекло...) одређује процесну технологију производње биогаза. У зависности од састава потребне сировине може доћи до потребе за одвајањем проблематичног материјала из мешавине, претварања сировине у смесу, додавањем воде како би се мешавина припремила за пумпање. У случају примене мокре технологије анаеробног врења обично се користе једнофазна постројења са проточним процесом. Код двофазног процеса, испред дигестора се ставља пред-дигестор у коме се се стварају оптимални предуслови за реализацију процеса анаеробног врења (хидролиза и стварање киселина). После пред-дигестора, сировина улази у главни дигестор где се настављају следеће фазе анаеробног врења (ацетогенеза и метаногенеза).

Биогаз се може користити:

- за производњу топлотне енергије - најједноставнији и најраширенији начин коришћења биогаза је његово директно сагоревање у котловима или у горионцима. Овакав начин примене уобичајен је за биогаз произведен у мањим дигесторима – дигестори у оквиру пољопривредних домаћинстава. У овом случају, биогаз није потребно пречишћавати јер садржај нечистоћама до одређеног нивоа не представља ограничење за примену. Уређаји за загревање воде или ваздуха могу успешно користити биогаз као замену за пропан-бутан гас.
- за когенеративну производњу топлотне и електричне енергије - когенерацијска производња топлотне и електричне енергије представља врло повољан начин коришћења биогаза. Пре коришћења биогаза у когенерацијским постројењима потребно је извршити сушење и кондиционирање. Степен искоришћења модерних когенерацијских генератора је до 90 %, при чему производња електричне енергије износи 35 %, а топлотне око 65 %. Когенерацијска

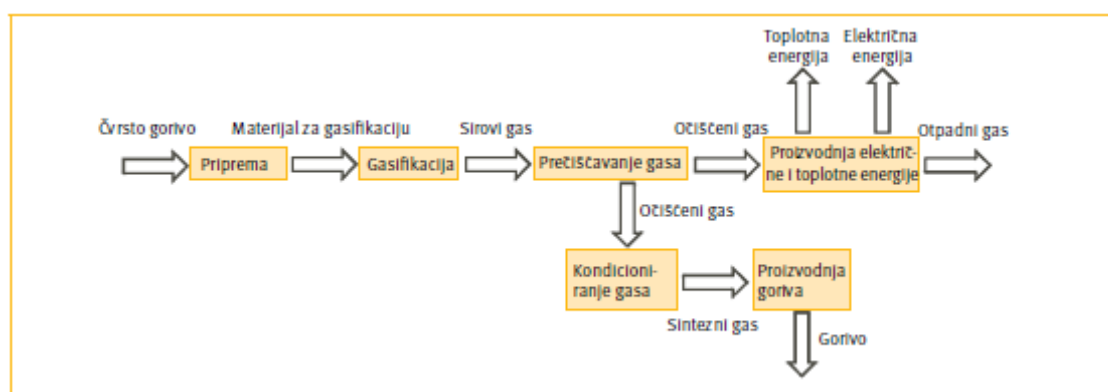


постројења на биогаз су најчешће термоелектране блоковског типа са гасним моторима који су повезани са генератором.

- као гориво за моторе СУС - биогаз се може користити и као погонско гориво за све врсте мотора са унутрашњим сагоревањем. За покретање аутомобила или трактора биогаз се користи више од 50 година. За ову сврху користи се биогаз компримован у боцама, што значајно умањује економичност примене. Тако, нпр., боце за биогаз запремине 50 литара под номиналним притиском од 20 МПа имају масу 65 kg и садрже  $10 \text{ m}^3$  гаса, што одговара количини од 6,2 литара дизел горива. Ово ограничава радијус кретања возила. Биогаз се може успешно користити како у гасном Ото моторима, тако и у дизел моторима. Ово се заснива на чињеници да биогаз има октански број 100 - 110, а метански број 135, па се успешно може користити у машинама са високим степеном компресије. Примена биогаза у Ото моторима не захтева посебну реконструкцију, већ је довољно постојећем мотору доградити мешач гаса. Метан је због високе температуре самопаљења од  $595^\circ\text{C}$  у стању да поднесе веће притиске сабијања од мешавине ваздуха и бензина. Овим повећањем постиже се и већи степен корисности.
- као сировина у хемијској индустрији – производња ацетилена, сувог леда и др.

## 10.2 Гасификација

Под појмом гасификације подразумевају се процеси конверзије биомасе у опсегу температура од  $600\text{--}1050^\circ\text{C}$  у присуству одређеног медијума/атмосфере (ваздух ( $\lambda < 1$ ), кисеоник или водена пара) и добијање сировог гаса. Сирови гас се пречишћава и после тога може да се користи за производњу различитих врста горива или за производњу топлотне и/или електричне енергије (Слика 10.8). Гасификација у атмосфери ваздуха је најједноставнија, али азот који се налази у ваздуху знатно разређује гас који се добија. Из тог разлога, ваздух се углавном користи за постројења мањих и средњих снага. За добијање гаса без азота, најчешће се користи водена пара. За одвијање процеса са воденом паром, проблем представља обезбеђивање потребне количине енергије за производњу водене паре. Из тог разлога, могуће је коришћење мешавине водене паре и кисеоника јер се део потребне количине топлоте производи у самом реактору, али се и састав гаса који се добија разликује у односу на састав гаса добијен приликом одвијања процеса искључиво у присуству водене паре.



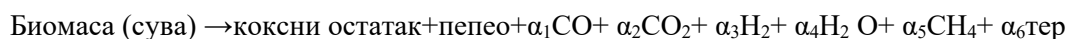
Слика 10.8

У основи, процес гасификације се састоји из више фаза (Слика 10.9) и то:

- загревање и сушење - одвија се на почетку процеса, при чему се претпоставља да је целокупни садржај влаге испарио и преведен у парно стање на температури од  $101^\circ\text{C}$ :



- пиролиза – у овој фази сува биомаса се разлаже на коксни остатак, пепео, тер и лаке гасове као што су  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$ :



Под коксним остатком се подразумева да је чист угљеник. Количина коксног остатка и пепела која настаје одређује се на основу техничке анализе биомасе. Коефицијенти  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  и  $\alpha_5$  су стехиометријски коефицијенти за  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ . Састав тера се одређује на основу реакција разградње тера и коефицијент  $\alpha_6$  се одређује на основу биланса према елементарном саставу биомасе и одговарајућих хемијских реакција за процес пиролизе.

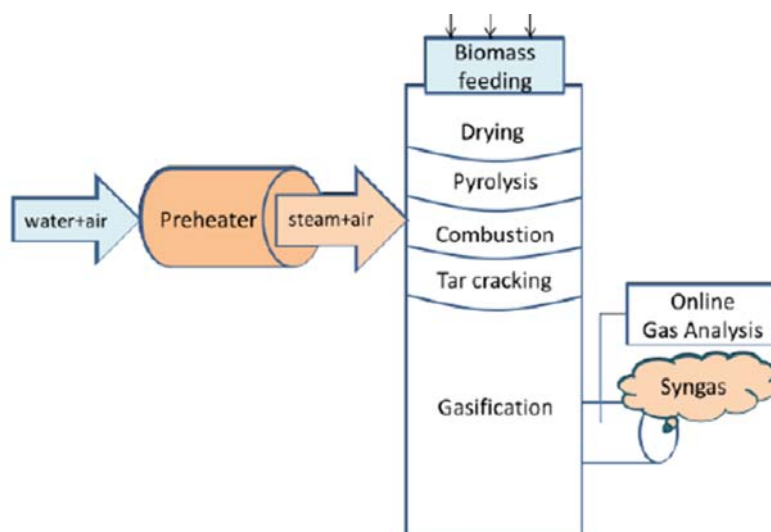
- сагоревање – сагоревање се одвија тако да коксни остатак делимично сагорева до  $\text{CO}$ , при чему се претпоставља да се целокупна количина расположивог кисеоника троши за образовање угљен монооксида. У овој реакцији ослобађа се и одређена количина топлоте:



- разградња тера – процес разградње тера омогућава добијање гасова релативно мале молекулске масе:  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , и  $\text{CH}_4$



Тер представља комплексну мешавину од више стотина различитих органских једињења, а општи састав се одређује на основу биланса према елементарном саставу реакција разлагања тера. Коефицијенти  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  и  $\beta_4$  представљају стехиометријске коефицијенте за  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , и  $\text{CH}_4$ . Количина тера и разлагање тера зависе од температуре у зони у којој се овај део процеса одвија.



Слика 10.9: Схематски приказ процеса гасификације

Квалитет гаса који се добија из процеса гасификације зависи од следећих параметара:

- врсте средства за гасификацију (ваздух, водена пара, кисеоник)
- температуре гасификације
- притиска у реактору за гасификацију
- врсте и облика сировине (биомасе)
- конструкције реактора за гасификацију.

Пример састава гаса добијеног у процесу гасификације приказан је у Табели 10.4.

Табела 10.4

Параметар		Измерена вредност
Састав гаса (% mol, маса без инертног гаса)	H <sub>2</sub>	24,80
	CO	30,08
	CO <sub>2</sub>	38,26
	CH <sub>4</sub>	6,86
Садржај тера (g/m <sup>3</sup> )		1,85
Температура на излазу из реактора (°C)		880

Конструкције гасификатора могу бити различите и то:

- гасификатор са супротносмерним струјањем биомасе и медијума за гасификацију
- гасификатор са истосмерним струјањем биомасе и медијума за гасификацију
- гасификатор са унакрсним струјањем биомасе и медијума за гасификацију.

Досадашње конструкције гасификатора су углавном извођене као једностепени гасификатори (гасификатори 1. генерације). Нове конструкције гасификатора представљају вишестепене гасификаторе (гасификатори 2. генерације). Упоредне карактеристике гасификатора 1. и 2. генерације приказане су у Табели 10.5.

Гасификатор 1. генерације	Гасификатор 2. генерације
1 реактор - 1 гас	2 повезана реактора – 2 гаса
непотпуна трансформација угљеника	потпуна трансформација угљеника
	добити гас је без N <sub>2</sub>
високе температуре потребна велика количина водене паре дугачко време боравка – неопходно за што већи степен конверзије	могућност варирања температуре водене пар, величине горива, времена боравка