

Katarzyna Kalemba, Krzysztof Barbusiński

Próba współfermentacji osadów ściekowych z odpadami mięsnymi

Interesującą alternatywą w stosunku do tradycyjnej metody utylizacji odpadów mięsnych jest wykorzystanie ich jako substratu w procesie współfermentacji z osadami ściekowymi. Współfermentacja jest procesem symultanicznego beztlenowego rozkładu co najmniej dwóch składników pochodzących z różnych źródeł. Zachodzi ona w taki sam sposób jak klasyczna fermentacja, to jest w czterech następujących po sobie fazach – hydrolizy, kwasogenezy, octanogenezy i metanogenezy [1,2]. W procesie fermentacji zmniejsza się zawartość masy związków organicznych w osadzie, w wyniku czego powstaje biogaz, w skład którego wchodzi głównie metan oraz dwutlenek węgla [3,4]. Do procesu współfermentacji osadów ściekowych można wykorzystać odpady z gorzelnii i wytwórni drożdży [5], frakcję organiczną odpadów komunalnych [6], odpady tłuszczowe [7,8], serwatkę [9], odchody zwierzęce [10], odpady z produkcji biodiesla [11,12] oraz wiele innych. Z ekonomicznego oraz ekologicznego punktu widzenia proces współfermentacji jest korzystniejszy od fermentacji jednoskładnikowej. Wprowadzenie kosubstratu organicznego zapewnia dodatkowe źródło węgla organicznego, zatem w procesie współfermentacji można istotnie zwiększyć wytwarzanie biogazu. Ponadto proces ten można także traktować jako metodę unieszkodliwiania dodawanego kosubstratu [6].

Do zalet współfermentacji można zaliczyć rozcieńczenie substancji toksycznych zawartych w substratach poddawanych procesowi fermentacji, zwiększenie ilości substancji pożywkowych i biodegradowalnych związków organicznych, uzyskanie wysokiego stopnia przefermentowania oraz większej produkcji biogazu [7]. Wadą procesu jest niewielka szybkość degradacji związków organicznych zawartych w osadach [8]. Wydajność procesu współfermentacji jest w znacznym stopniu uzależniona od rodzaju użytego kosubstratu, który nie powinien pogarszać stopnia przefermentowania osadów i ich podatności na odwadnianie. Innymi czynnikami wpływającymi na sprawność procesu współfermentacji są temperatura, hydrauliczny czas przetrzymania osadów, obciążenie reaktora ładunkiem związków organicznych oraz potencjał biogazowy/metanowy [6]. Uzyskana skuteczność procesu współfermentacji zależy więc w dużym stopniu od optymalnego doboru tych parametrów, czyli określenia najkorzystniejszych warunków procesowych.

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu udziału odpadu mięsnego w mieszaninie z osadem ściekowym w procesie współfermentacji na ilość i skład powstałego biogazu, a także na stopień przefermentowania oraz właściwości filtracyjne osadu.

Metody badań

Substraty i układ badawczy

Do badań użyto zagęszczony mechanicznie osad nadmierny, zmieszany w różnych proporcjach z odpadem pochodzącym z zakładu mięsnego w województwie śląskim. Do każdej badanej próbki, jako zaszczep, dodano też 50 g osadu pobranego z komory fermentacyjnej. Odpad mięsny przed rozpoczęciem procesu fermentacji poddano rozdrobieniu w homogenizatorze. Do kolejnych próbek osadu nadmiernego dodano 8 g, 12 g, 20 g, 32 g oraz 60 g odpadu mięsnego, co stanowiło odpowiednio 2%, 3%, 5%, 8% oraz 15% udziału tego kosubstratu w mieszaninie. Sumaryczna masa każdej próbki wynosiła 400 g. Próbkę odniesienia stanowił zaszczepiony osad nadmierny bez dodatku odpadu mięsnego jako kosubstratu.

Badania prowadzono przez 28 d w warunkach porcyjnych z wykorzystaniem instalacji do fermentacji osadów złożonej z 12 szczelnych butelek szklanych o pojemności 500 cm³, wyposażonej w zestaw do odbioru biogazu. Współfermentację prowadzono w 6 podwójnych próbkach różniących się procentowym udziałem kosubstratu mięsnego. Butelki reakcyjne umieszczono w łaźni wodnej w celu zapewnienia stałej temperatury fermentacji (37°C). Ponieważ butelki nie były wyposażone w mieszadła, dlatego ich zawartość mieszano 2-krotnie w ciągu doby przez ich wyjęcie z łaźni wodnej oraz zamieszanie zawartości ruchem okrężnym bez odłączania zestawu do odbioru biogazu.

Stosowane oznaczenia

Badania jakości osadu oraz cieczy nadosadowej wykonano przed oraz po procesie fermentacji w każdej z mieszanin. Przeprowadzone analizy obejmowały następujące wskaźniki i parametry:

- pH: metodą potencjometryczną, według normy PN-EN 12176:2004,
- sucha masa oraz masa substancji mineralnych i organicznych: metodą wagową, według norm PN-EN 12879:2004 oraz PN-EN 12880:2004,
- czas ssania kapilarnego (CSK): według normy PN-EN 14701-1,

- zawartość lotnych kwasów tłuszczowych (LKT): metodą testów kuwetowych Hach Lange,
- zasadowość: według normy PN-91/C-04540/05,
- skład biogazu: z użyciem analizatora Multitec 540 firmy Sewerin.

Objętość biogazu odczytywano codziennie, a zawartość CH_4 i CO_2 w biogazie mierzono dwukrotnie w tygodniu. Na podstawie pomiaru zawartości suchej masy organicznej obliczono stopień przefermentowania osadu.

Dyskusja wyników

Skuteczność procesu współfermentacji

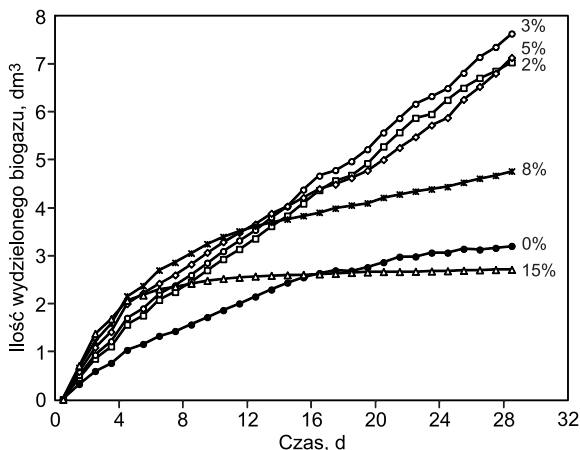
Ważnym parametrem określającym skuteczność procesu fermentacji jest stopień przefermentowania substratów. Porównując otrzymane wyniki z próbką kontrolną (29,31%) zaobserwowano, że dodatek kosubstratu mięsnego w każdym przypadku pogarszał stopień przefermentowania mieszaniny (tab. 1). Najmniejszą wartość (5,83%) uzyskano w próbce z 5% zawartością odpadu mięsnego, a największe wartości (24,6% i 24,41%) odpowiednio w próbkach z 2% i 3% udziałem tego kosubstratu.

Tabela 1. Stopień przefermentowania osadu w zależności od ilości kosubstratu w mieszaninie z osadem

Table 1. The degree of sludge digestion as a function of cosubstrate amount in the mixture with sludge

Parametr osadu		Udział kosubstratu w mieszaninie, %					
		0	2	3	5	8	15
Sucha masa organ.	przed	39,80	44,73	44,80	44,82	60,43	82,08
	po	28,13	33,73	33,86	42,21	53,28	75,28
Stopień przefermentowania, %		29,31	24,60	24,41	5,83	11,84	8,28

Istotnym wskaźnikiem skuteczności procesu fermentacji jest ilość wytworzonego w tym procesie biogazu. Uzyskane wyniki wykazały, że dodatek kosubstratu w postaci odpadu mięsnego w mieszaninie z osadem zwiększał ilość powstającego biogazu (rys. 1). W porównaniu do próbki kontrolnej, korzystny efekt obserwowano w próbkach mieszanin poddawanych fermentacji z 2%, 3%, 5% i 8% udziałem tego kosubstratu, przy czym największą sumaryczną ilość biogazu (przyrost o 138%) uzyskano w próbce z 3% udziałem odpadu mięsnego.



Rys. 1. Wpływ ilości odpadu mięsnego w mieszaninie z osadem na sumaryczną ilość wytworzonego biogazu

Fig. 1. Influence of co-substrate content in the mixture with sludge on the total amount of biogas produced

Również jednostkowa ilość wytwarzanego biogazu była w tym przypadku największa i w odniesieniu do suchej masy osadu wyniosła $170,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ (tab. 2). W przypadku próbki z 15% udziałem odpadu mięsnego zauważono zmniejszone wytwarzanie biogazu w stosunku do próbki kontrolnej, a jego jednostkowa ilość była najmniejsza ($33,0 \text{ cm}^3/\text{g}$), gdyż od 13. doby trwania badań wytwarzanie biogazu praktycznie ustało.

Tabela 2. Jednostkowa ilość wytwarzanego biogazu i jego skład

Table 2. Unit production of biogas and its composition

Parametr biogazu	Udział kosubstratu w mieszaninie, %						
	0	2	3	5	8	15	
Ilość jedn., cm^3/g	80,4	157,2	170,3	159,0	78,8	33,0	
Skład, %	CH_4	61±69	63±75	63±76	60±74	60±66	54±60
	CO_2	23±38	22±33	22±35	24±38	32±38	38±44

Jakkolwiek w próbce z 8% udziałem kosubstratu sumaryczna ilość biogazu była nadal większa niż w próbce kontrolnej, to jednak jego jednostkowa ilość była mniejsza ($78,8 \text{ cm}^3/\text{g}$), co świadczyło o początku hamowania fazy metanogennej fermentacji. Potwierdziły to zmiany wartości pH, które w próbkach z 8% i 15% udziałem kosubstratu wykazywały wyraźną tendencję spadkową (tab. 3). Obserwacje te zostały potwierdzone wynikami analizy zawartości metanu w biogazie. Okazało się, że korzystny wpływ na zawartość metanu miał 2%, 3% oraz 5% udział odpadu mięsnego w mieszaninie z osadem ściekowym (tab. 2), natomiast w próbkach z 8% i 15% udziałem kosubstratu zawartość metanu w biogazie była mniejsza w porównaniu z próbką kontrolną. Wraz ze zmniejszaniem się zawartości metanu zwiększał się udział CO_2 w biogazie.

Przebieg procesu współfermentacji

Proces fermentacji można kontrolować za pomocą analizy takich wskaźników, jak zasadowość ogólna (Z) i zawartość lotnych kwasów tłuszczowych (LKT), wyznaczając następnie wartość ilorazu $[\text{LKT}]/[\text{Z}]$ (tab. 3). Analizując wartości tych wskaźników przed rozpoczęciem procesu fermentacji zauważono, że dodatek odpadu mięsnego jako kosubstratu miał znaczny wpływ na ilość LKT w próbkach. Zawartość LKT w próbkach przed i po procesie fermentacji przekraczała wartości uznawane za optymalne ($50 \div 500 \text{ gCH}_3\text{COOH}/\text{m}^3$) do prowadzenia fermentacji mezofilowej [9], z wyjątkiem próbki kontrolnej po procesie fermentacji. Wartość stosunku $[\text{LKT}]/[\text{Z}]$ powinna się kształtować w zakresie od 0,2 do 0,6 [10], przy czym inni badacze uważają, że graniczna wartość tego ilorazu to 0,5 [13] lub 0,4 [14]. Autorzy pracy [15] uważają, że największa wartość ilorazu, po przekroczeniu której można mówić o braku równowagi między bakteriami acidogennymi a metanowymi, wynosi 0,3. W prezentowanych badaniach, biorąc pod uwagę stopień przefermentowania mieszaniny osadów z kosubstratem, za graniczną wartość $[\text{LKT}]/[\text{Z}]$ uznano 0,4. Odnosząc się do tych danych zauważono, że odpowiednia wartość tego stosunku wystąpiła w przypadku próbek z 2% i 3% udziałem odpadu zarówno przed, jak i po procesie współfermentacji. W przypadku próbek z 5%, 8% oraz 15% udziałem kosubstratu iloraz $[\text{LKT}]/[\text{Z}]$ zdecydowanie przekraczał wartość, która wskazywałaby na prawidłowy przebieg fermentacji.

Tabela 3. Charakterystyka jakości cieczy nadosadowej przed i po procesie współfermentacji
Table 3. Characteristics of supernatant liquid before and after the co-digestion process

Wskaźnik, jednostka		Udział kosubstratu w mieszaninie, %					
		0	2	3	5	8	15
pH	przed	8,5	8,5	8,5	8,5	8,6	8,6
	po	8,8	8,8	8,9	8,7	8,2	7,2
Zasadowość ogólna (Z), gCaCO ₃ /m ³	przed	3900	3850	3700	3750	4250	4050
	po	5258	2500	2260	6150	7800	9375
Lotne kwasy tłuszczowe (LKT), gCH ₃ COOH/m ³	przed	1021	1212	1200	2410	2500	2612
	po	447	800	771	2986	6859	9000
[LKT]/[Z]	przed	0,26	0,31	0,32	0,64	0,59	0,64
	po	0,09	0,32	0,34	0,49	0,88	0,96

Wartości pH próbki kontrolnej i próbek z 2%, 3% i 5% udziałem odpadu mięsnego jako kosubstratu po procesie fermentacji wzrosły, w porównaniu do wartości sprzed procesu (tab. 3), jednakże wartości pH próbek z 8%, a szczególnie z 15% udziałem tego odpadu, zmalały (odpowiednio o 0,4 i 1,4), co również potwierdza, że przy dużym udziale kosubstratu mięsnego faza metanowa procesu współfermentacji nie przebiegała prawidłowo.

Właściwości filtracyjne osadu

Dokonyjąc porównania wartości czasu ssania kapilarnego (CSK) przed procesem fermentacji przy różnej ilości kosubstratu w mieszaninie zauważono, że dodatek odpadu mięsnego wpływał negatywnie na właściwości filtracyjne mieszaniny. W próbce kontrolnej wartość CSK wynosiła 1277 s, natomiast w pozostałych próbkach od 1507 s do 2586 s. Największą wartość CSK zanotowano w próbce z 15% udziałem odpadu mięsnego jako kosubstratu (tab. 4). Po procesie fermentacji jedynie w przypadku próbki kontrolnej oraz z 3% udziałem kosubstratu wartość CSK uległa zmniejszeniu odpowiednio do 954 s i 1415 s, jednak próbka kontrolna nadal charakteryzowała się najkrótszym czasem ssania kapilarnego. W pozostałych próbkach właściwości filtracyjne mieszaniny pogorszyły się.

Tabela 4. Czas ssania kapilarnego (CSK) osadu przed i po procesie współfermentacji

Table 4. Filtration properties of sludge (CST) before and after the co-digestion process

Czas ssania kapilarnego (CSK), s	Udział kosubstratu w mieszaninie, %					
	0	2	3	5	8	15
Przed	1277	1507	1576	1577	1520	2586
Po	954	2513	1415	3302	2905	2629

Podsumowanie

Współfermentacja mieszaniny osadu nadmiernego z różnym udziałem odpadu mięsnego, jako kosubstratu, w większości przypadków wpłynęła pozytywnie na ilość oraz skład wytwarzanego biogazu. Dotyczyło to mieszanin z 2-8% zawartością odpadu mięsnego. Uzyskano od 36% do 138% więcej biogazu w porównaniu do próbki kontrolnej. Najlepszy efekt fermentacji, zarówno w postaci sumarycznej, jak i jednostkowej ilości wytworzonego biogazu (181,36 cm³/g), był widoczny przy 3% udziale odpadu

mięsnego, przy czym największą zawartość metanu w biogazie zaobserwowano także w próbce z 3% udziałem tego kosubstratu (w porównaniu do próbki kontrolnej zawartość metanu była o 9% większa). Największy badany 15% udział odpadu mięsnego wpłynął negatywnie na wytwarzanie biogazu oraz jego skład. W tym przypadku zaobserwowano o 15% mniejszą ilość metanu w biogazie, w porównaniu do próbki kontrolnej, a jednostkowa ilość biogazu wynosiła 24,42 cm³/g. W przypadku tej mieszaniny odnotowano także najmniejszą sumaryczną ilość wytworzonego biogazu w porównaniu do wszystkich próbek.

Pomimo uzyskania w procesie współfermentacji zwiększonej ilości biogazu i większej zawartości metanu w porównaniu z próbką kontrolną, uzyskane wyniki nie były w pełni satysfakcjonujące z uwagi na zmniejszenie stopnia przefermentowania osadu i pogorszenie jego właściwości filtracyjnych. Biorąc jednak pod uwagę wszystkie przeanalizowane parametry można stwierdzić, że najkorzystniejszy udział kosubstratu mięsnego w mieszaninie z osadem nadmiernym wyniósł 3%.

Autorzy dziękują pani prof. Ewie Zielewicz z Instytutu Inżynierii Wody i Ścieków Politechniki Śląskiej za konstruktywne uwagi wniesione podczas realizacji badań omówionych w niniejszej pracy.

LITERATURA

1. J. PODEDWORNA, K. UMIEJEWSKA: Technologia osadów ściekowych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.
2. E. ZIELEWICZ, M. TYTŁA: Wpływ charakterystyki komunalnych osadów ściekowych na efekty kofermentacji z serwatką. *Zeszyty Naukowe Inżynieria Środowiska* 2012, Uniwersytet Zielonogórski, vol. 142, nr 25, ss. 65-75.
3. Z. DYMACEWSKI, J.A. OLESZKIEWICZ, M. SOZAŃSKI: Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. Wyd. II. PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań 1997.
4. Z. HEIDRICH, A. NIEŚCIER: Stabilizacja beztlenowa osadów ściekowych. Monografie PZITS, Seria: Wodociągi i kanalizacja nr 4, Warszawa 1999.
5. J. BIEN, M. WORWAŁ, E. NECZAJ, M. KACPRZAK, M. MILCZAREK, M. GAŁWA-WIDERA: Kofermentacja odpadów tłuszczowych i osadów ściekowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2008, t. 11, ss. 73-82.
6. R. BRAUN: Potential of co-digestion: Limits and merits. Report, IEA Bioenergy Task 2002, 1.
7. L. APPELS, J. LAUWERS, J. DEGRÈVE, L. HELSEN, B. LIEVENS, K. WILLEMS, J. van IMPE, R. DEWIL: Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. *Renewable and Sustainable Energy Review* 2011, Vol. 15, pp. 4295-4301.

8. G. SILVESTRE, A. RODRIGUEZ-ABALDE, B. FERNÁNDEZ, X. FLOTATS, A. BONMATI: Biomass adaptation over anaerobic co-digestion of sewage sludge and trapped grease waste. *Bioresource Technology* 2011, Vol. 102, No. 13, pp. 6830–6836.
9. B. KAVACIK, B. TOPALOGLU: Biogas production from co-digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure. *Biomass and Bioenergy* 2010, Vol. 34, No. 9, pp. 1321–1329.
10. S. LUSTE, S. LUOSTARINEN: Anaerobic co-digestion of meat-processing by-products and sewage sludge – effect of hygienization and organic loading rate. *Bioresource Technology* 2010, Vol. 101, No. 8, pp. 2657–2664.
11. K. KALEMBA, K. BARBUSIŃSKI: Współfermentacja jako metoda intensyfikacji produkcji biogazu. Monografia „Inżynieria Środowiska – Młodym Okiem”, tom 27 „Gospodarka odpadami”, Politechnika Białostocka, Białystok 2016, ss. 167–190.
12. K. KALEMBA, K. BARBUSIŃSKI: Współfermentacja osadów ściekowych i odpadu z produkcji biodiesla. W: A. URBANIAK [red.]: Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód 2016, PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań 2016, ss. 907–919.
13. A. MONTUSIEWICZ: Współfermentacja osadów ściekowych i wybranych kosubstratów jako metoda efektywnej biometanizacji. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2012, vol. 98.
14. M. LEBIOCKA, A. PAWŁOWSKI: Biometanizacja metodą zrównoważonej utylizacji odpadów. *Rocznik Ochrony Środowiska* 2009, t. 11, ss. 1257–1266.
15. I. ZAWIEJA, J. BIENIŃ, M. WORWAĞ: Pozyskiwanie lotnych kwasów tłuszczowych w procesie stabilizacji beztlenowej osadów pochodzących z przemysłu spożywczego. *Proceeding of ECOpole* 2010, vol. 4, nr 2, ss. 529–534.

Kalembe, K., Barbusinski, K. An Attempt at Co-digestion of Sewage Sludge and Waste Meat. *Ochrona Srodowiska* 2016, Vol. 38, No. 4, pp. 21–24.

Abstract: An influence of a percentage share of meat waste (as cosubstrate) in co-digestion with sewage sludge on yield and composition of produced biogas was analyzed as well as on a degree of fermentation and physicochemical properties of the sludge. The mechanically thickened waste activated sludge from municipal wastewater treatment plant and waste from a slaughterhouse in Silesian voivodship were used for studies. Studies were carried out for 28 days under static conditions in a sludge digestion system consisting of 12 tight glass bottles of 500 cm³ each, equipped with a kit for biogas collection. Co-digestion was carried out under mesophilic conditions (37°C). It was

demonstrated that an addition of 2–8% share of waste meat into the sewage sludge resulted in an increase of biogas and methane production in comparison with the control sample. The largest increase in the biogas yield (138%) and in the methane content (9%) was obtained at 3% share of waste meat in the mixture. On the other hand, 15% share of waste meat had an adverse effect on the co-digestion process. In comparison with the control sample, lower by about 15% methane content in the biogas and the lowest unit production of biogas was achieved. Also, it was established that an addition of the cosubstrate tested worsen the degree of sludge digestion and adversely affected filtration properties of the digested sludge (CST test).

Keywords: Sludge digestion, biogas, sewage sludge, cosubstrate, waste meat.