

Katarzyna Kalemba, Krzysztof Barbusiński

Próba współfermentacji osadów ściekowych i sopstoku – produktu ubocznego rafinacji olejów roślinnych

Fermentacja metanowa jest podstawowym procesem, który wykorzystuje mikroorganizmy do rozkładu związków organicznych zawartych w osadach ściekowych. Ustabilizowane w ten sposób osady zawierają mniej patogenów, a ich zdolność do zagniwania oraz wydzielania odorów jest ograniczona. Biogaz powstający podczas fermentacji jest wysokoenergetyczny, ponieważ składa się głównie z metanu oraz dwutlenku węgla, a także niewielkich ilości azotu, wodoru i siarkowodoru. Jest on przede wszystkim źródłem energii odnawialnej, wykorzystywanej w postaci ciepła i energii elektrycznej w oczyszczalni ścieków. Z tego względu intensyfikacja wytwarzania biogazu w oczyszczalniach ścieków, poprzez współfermentację osadów z różnymi substratami organicznymi, znajduje się w kręgu zainteresowań wielu badaczy [1–3].

Współfermentacja jest procesem polegającym na fermentacji dwóch lub więcej różnych substratów. Proces przebiega w taki sam sposób jak fermentacja jednoskładnikowa, czyli w czterech następujących po sobie fazach – hydrolizy, kwasogenezy, octanogenezy i metanogenezy. Pod względem ekonomicznym i ekologicznym współfermentacja ma więcej zalet od fermentacji klasycznej. Dodatkowo proces współfermentacji może być traktowany jako sposób unieszkodliwiania dodatkowych substratów [4, 5], które rozcieńczają substancje toksyczne mogące występować w fermentowanych mieszaninach, zwiększając zawartość substancji pożywkowych oraz ilość biodegradowalnych związków organicznych, co prowadzi do zwiększonej produkcji biogazu. Wadą procesu współfermentacji może być mała podatność na degradację związków organicznych zawartych w dodawanych substratach [6, 7].

Surowe oleje roślinne zawierają wiele substancji, które muszą być usunięte przed ich wykorzystaniem do celów spożywczych lub przemysłowych. Do składników mogących wpływać na smak i zapach olejów zalicza się wolne kwasy tłuszczowe, mono- i diacyloglicerole, substancje niezmylejące, pigmenty oraz zanieczyszczenia. Sopstok jest produktem ubocznym chemicznej rafinacji surowych olejów roślinnych oraz ich neutralizacji. Sopstok, do niedawna uważany za bezwartościowy odpad, z powodzeniem został wykorzystany do produkcji kwasów tłuszczowych oraz mydła. Ostatnie badania wykazały, że sopstok można traktować jako odnawialne źródło materiału wykorzystwanego do produkcji biodiesla, biosurfaktantów, gossypolu, kwasu linolowego oraz kwasu ferulowego [8–11].

Celem przeprowadzonych badań było wykazanie, że sopstok może być z powodzeniem wykorzystany jako ko-substrat w procesie współfermentacji z osadami ściekowymi, w wyniku której można będzie uzyskać zwiększoną ilość i lepszą jakość biogazu. Przedstawiono także wyniki badań wpływu współfermentacji osadów ściekowych z sopstokiem na stopień ich stabilizacji oraz odwadnialność mieszaniny osadów i sopstoku. Na podstawie uzyskanych wyników ustalono najkorzystniejszy udział sopstoku w mieszaninie z osadami ściekowymi.

Materiały i metody badań

Badania przeprowadzono w laboratoryjnej instalacji do fermentacji osadów złożonej z dwunastu szczelnych butelek szklanych o pojemności 500 cm³, wyposażonej w zestaw do odbioru biogazu. Badania prowadzono przez 28 d w stałej temperaturze fermentacji (37°C) poprzez umieszczenie butelek reakcyjnych w łaźni wodnej. Współfermentację prowadzono w sześciu podwójnych próbkach osadów różniących się procentową zawartością sopstoku. Butelki nie były wyposażone w mieszadła, dlatego ich zawartość mieszano dwukrotnie w ciągu doby przez ich wyjęcie z łaźni wodnej oraz zamieszanie zawartości bez odłączania zestawu do odbioru biogazu.

Do badań wykorzystano zagęszczony mechanicznie osad nadmierny, zmieszany w różnych proporcjach z sopstokiem. Jako zaszczerp, do każdej badanej próbki dodano 50 g osadu pobranego z komory fermentacyjnej. Osad użyty w badaniach pobrano z komunalnej oczyszczalni ścieków, natomiast sopstok otrzymano z zakładów tłuszczowych. Do kolejnych próbek osadu dodano 20 g, 40 g, 60 g, 80 g oraz 100 g sopstoku, co stanowiło odpowiednio 5%, 10%, 15%, 20% oraz 25% udziału kosubstratu w mieszaninie. Łączna masa każdej próbki wynosiła 400 g. Próbkę odniesienia stanowił zaszczerpiony osad nadmierny bez dodatku sopstoku.

W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę cieczy nadosadowej w próbce kontrolnej oraz właściwości sopstoku. Ze względu na wysoką wartość pH=11,2 sopstok przed procesem współfermentacji poddano neutralizacji do pH=7,1 za pomocą 80% kwasu octowego. Wysoka zawartość lotnych kwasów tłuszczowych w sopstoku pozwalała sądzić, że jako kosubstrat będzie wpływał pozytywnie na ilość wytworzonego biogazu, jednak duża wartość ChZT sopstoku może powodować, że odcieki z odwadniania przefermentowanej mieszaniny będą się charakteryzować także stosunkowo dużą wartością ChZT.

Tabela 1. Charakterystyka cieczy nadosadowej w próbce kontrolnej i właściwości sopstoku
Table 1. Supernatant characteristics in the reference sample and soapstock properties

Wskaźnik, jednostka	Ciecz nadosadowa	Sopstok
pH	7,4	11,2
ChZT, mgO ₂ /dm ³	358	13320
Lotne kwasy tłuszczowe, mgCH ₃ COOH/dm ³	<28	907
Zasadowość ogólna, gCaCO ₃ /m ³	390	1425

Stosowane oznaczenia

Przed i po procesie współfermentacji wykonano badania jakości osadu oraz cieczy nadosadowej każdej z mieszanin. Analizy obejmowały następujące wskaźniki i parametry:

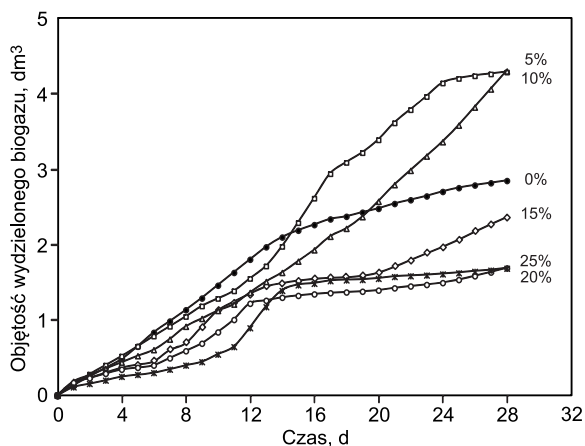
- sucha masa oraz sucha masa substancji mineralnych i organicznych metodą wagową według norm PN-EN 12879:2004 oraz PN-EN 12880:2004,
- pH: metodą potencjometryczną według normy PN-EN 12176:2004,
- czas ssania kapilarnego (CSK) według normy PN-EN 14701-1,
- zawartość lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) metodą testów kuwetowych Hach Lange,
- zasadowość ogólna według normy PN-91/C-04540/05,
- skład biogazu z użyciem analizatora Multitec 540 firmy Sewerin.

Objętość biogazu odczytywano codziennie, a zawartość CH₄, CO₂ i H₂S w biogazie mierzono dwukrotnie w tygodniu. Na podstawie pomiaru zawartości suchej masy organicznej obliczono stopień przefermentowania osadu.

Dyskusja wyników

Skuteczność procesu współfermentacji

Wyniki badań wykazały, że proces współfermentacji w przypadku 5% i 10% udziału sopstoku wpłynął pozytywnie na sumaryczną ilość wytworzonego biogazu (rys. 1). Po 28 d fermentacji, największą sumaryczną objętość biogazu, o 51% większą w stosunku do próbki kontrolnej, uzyskano



Rys. 1. Wpływ procentowego udziału sopstoku na sumaryczną ilość wytworzonego biogazu

Fig. 1. Effect of percentage share of soapstock content on total amount of biogas produced

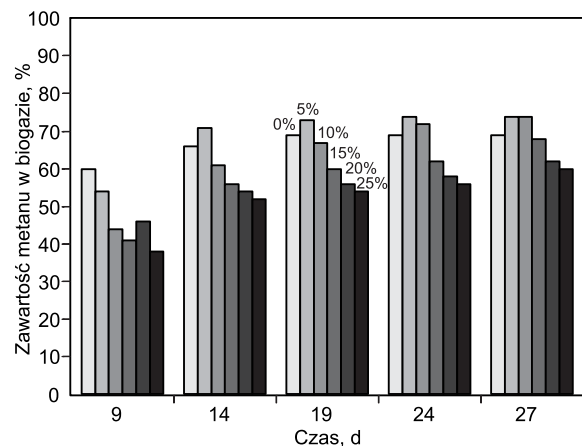
w próbce z 10% zawartością sopstoku, przy czym w próbce z 5% zawartością sopstoku sumaryczna ilość wyprodukowanego biogazu była minimalnie mniejsza (wzrost o 50,5%). W tej próbce zaobserwowano też dalszą wyraźną tendencję wzrostową ilości powstającego biogazu w przeciwieństwie do próbki z 10% udziałem sopstoku. Można zatem stwierdzić, że wydłużając czas fermentacji największą ilość biogazu można uzyskać w próbce z 5% udziałem sopstoku. W przypadku próbek z 15%, 20% oraz 25% udziałem sopstoku ilość wydzielonego biogazu była mniejsza niż w próbce kontrolnej. Można sądzić, że tak duży udział sopstoku spowodował wydłużenie czasu adaptacji mikroorganizmów do rozkładu kosubstratu, bądź powstających w czasie rozkładu produktów pośrednich, co prowadziło do inhibicji procesu fermentacji.

Największą wartością jednostkowej ilości wytworzonego biogazu, w odniesieniu do suchej masy osadu, uzyskano także w próbkach z 5% i 10% udziałem sopstoku, odpowiednio 276,1 cm³/g i 275,3 cm³/g (tab. 2). Spośród wszystkich badanych próbek najmniejszą jednostkową ilość biogazu (168,0 cm³/g) otrzymano w próbce kontrolnej. W próbkach z 15%, 20% oraz 25% udziałem sopstoku jednostkowa ilość biogazu mieściła się w zakresie 205,8÷236,0 cm³/g, przy czym były to wartości większe niż w próbce kontrolnej.

Tabela 2. Jednostkowa ilość wytwarzanego biogazu
Table 2. Unit production of biogas

Udział sopstoku w mieszaninie, %	0	5	10	15	20	25
Jednostkowa ilość biogazu, cm ³ /g	168,0	276,1	275,3	236,0	205,8	233,1

Współfermentacja osadów ściekowych z sopstkiem wpłynęła również na jakość wydzielanego biogazu (rys. 2). W próbce kontrolnej pod koniec badań biogaz zawierał 69% metanu. Największy udział metanu (74%) zaobserwowano w próbkach z 5% oraz 10% zawartością sopstoku. W próbce z 5% udziałem sopstoku po 14 d procesu uzyskano biogaz o 71% udziale metanu, podczas gdy w próbce z 10% udziałem podobną zawartość metanu w biogazie (72%) uzyskano dopiero po 24 d fermentacji. Najmniejszą zawartość metanu w biogazie zaobserwowano w próbce z 15% i 25% udziałem sopstoku, odpowiednio 62% i 60%.



Rys. 2. Zawartość metanu w biogazie podczas fermentacji osadu z różnym procentowym udziałem sopstoku

Fig. 2. Methane content in biogas during anaerobic digestion of sludge with different percentage share of soapstock

W próbkach, w których odnotowano mniejszą zawartość metanu stwierdzono zwiększone ilości CO_2 i H_2S w biogazie. W próbkach z 15%, 20% oraz 25% udziałem sopstoku maksymalna zawartość CO_2 wynosiła odpowiednio 44%, 47% i 46%, natomiast maksymalna zawartość H_2S kształtowała się w zakresie od 226 ppm do 572 ppm.

Skuteczność współfermentacji osadu i sopstoku oszacowano na podstawie zawartości suchej masy organicznej w próbkach przed oraz po zakończeniu procesu (tab. 3). Największy stopień przefermentowania substancji organicznych (47,69%) zaobserwowano w próbce kontrolnej, natomiast w próbkach z 5% i 10% udziałem sopstoku wynosił on odpowiednio 42,39% i 42,57%. Zgodnie z danymi Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (U. S. EPA), minimalny stopień obniżki zawartości substancji organicznych podczas fermentacji osadu powinien wynosić 38% [12], natomiast inne źródła podają zakres wartości 25÷60% [13]. Można zatem stwierdzić, że w próbce kontrolnej oraz w próbkach z 5% i 10% udziałem sopstoku uzyskano wysoki stopień przefermentowania mieszaniny. W próbkach z 15%, 20% i 25% zawartością sopstoku, w związku z obniżonym stopniem przefermentowania osadu, uzyskano również stosunkowo małe obniżenie wartości ChZT cieczy nadosadowej, odpowiednio o 27,7%, 23,1% i 20,3%. Największy stopień zmniejszenia wartości ChZT (o 37,2%) uzyskano w próbce z 10% udziałem sopstoku.

Tabela 3. Stopień przefermentowania osadu w zależności od procentowego udziału sopstoku w próbce

Table 3. Degree of sludge digestion as a function of soapstock amount in the sample

Parametr osadu		Udział sopstoku w mieszaninie, %					
		0	5	10	15	20	25
Sucha masa organ.	przed	35,56	36,66	36,74	36,76	39,31	39,45
	po	18,60	21,12	21,10	26,74	31,10	32,22
Stopień przefermentowania, %		47,69	42,39	42,57	27,25	20,89	18,33

Przebieg procesu współfermentacji

Obecność lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) ma istotny wpływ na proces fermentacji metanowej. Badania wykazały, że ilość tych kwasów wzrastała wraz ze zwiększającą się zawartością sopstoku w mieszaninie (tab. 4). W próbkach z 5% oraz 10% udziałem sopstoku duża ilość lotnych kwasów tłuszczowych powodowała wytwarzanie

większej ilości biogazu. W pozostałych próbkach zbyt wysoka zawartość tych kwasów powodowała obniżenie wartości pH, inhibicję procesu oraz w rezultacie zmniejszone wytwarzanie biogazu. Porównanie zawartości lotnych kwasów tłuszczowych oraz zasadowości pozwala na kontrolę procesu fermentacji. Wartość stosunku $[\text{LKT}]/[\text{Z}]$, wynosząca od 0,2 do 0,6 [14, 15], zapewnia równowagę pomiędzy bakteriami acidogennymi a metanogennymi. W próbkach z 15%, 20% oraz 25% udziałem sopstoku wartość tego stosunku była większa od 0,6, w wyniku czego doszło do zakłóceń procesu fermentacji, co skutkowało mniejszą ilością powstającego biogazu, zmniejszoną zawartością metanu w biogazie oraz obniżeniem stopnia przefermentowania osadu.

Właściwości filtracyjne osadu

Proces współfermentacji wpłynął negatywnie na właściwości filtracyjne mieszaniny w badanych próbkach (tab. 5). Przed fermentacją wartość czasu ssania kapilarnego (CSK) osadu w przypadku próbki kontrolnej wynosiła 15 s, natomiast pozostałe próbki, wraz ze zwiększającą się zawartością sopstoku, charakteryzowały się wzrostem wartości tego parametru od 23 s do 230 s. Po zakończeniu procesu fermentacji wartości CSK wszystkich próbek osadów były jeszcze większe – w przypadku próbki kontrolnej wartość CSK wzrosła do 37 s, natomiast kolejne próbki z sopstokiem charakteryzowały się wartością CSK w zakresie od 55 s do 435 s. Mając na uwadze dalszą przeróbkę osadów, proces współfermentacji będzie wpływał negatywnie na ich odwadnianie na prasach lub wirówkach, co w praktyce może oznaczać konieczność zwiększenia dawki polielektrolitu dodawanego do mieszaniny pofermentacyjnej w celu polepszenia jej właściwości filtracyjnych i zwiększenia podatności na odwadnianie.

Tabela 5. Czas ssania kapilarnego (CSK) osadu przed i po procesie współfermentacji

Table 5. Capillary suction time (CST) before and after the co-digestion process

Czas ssania kapilarnego (CSK), s	Udział sopstoku w mieszaninie, %					
	0	5	10	15	20	25
Przed	15	23	44	66	106	230
Po	37	55	85	165	255	435

Tabela 4. Charakterystyka jakości cieczy nadosadowej przed i po procesie współfermentacji

Table 4. Supernatant characteristics before and after the co-digestion process

Wskaźnik, jednostka		Udział sopstoku w mieszaninie, %					
		0	5	10	15	20	25
pH	przed	7,4	7,0	7,0	7,1	7,2	7,1
	po	8,7	8,9	8,7	8,0	8,2	8,2
Zasadowość ogólna (Z), $\text{gCaCO}_3/\text{m}^3$	przed	390	275	270	280	375	380
	po	2695	2775	2700	3950	3050	3250
Lotne kwasy tłuszczowe (LKT), $\text{gCH}_3\text{COOH}/\text{m}^3$	przed	28	46	142	351	593	956
	po	48	108	827	1650	1677	1858
[LKT]/[Z]	przed	0,07	0,17	0,53	1,25	1,58	2,52
	po	0,02	0,04	0,31	0,42	0,55	0,57

Podsumowanie

Współfermentacja mieszaniny osadu z sopstokiem miała pozytywny wpływ na sumaryczną ilość powstającego biogazu. Największą skuteczność wytwarzania biogazu odnotowano w próbkach z 5% oraz 10% udziałem sopstoku. W obu próbkach uzyskano odpowiednio o 51% i 50,5% więcej biogazu niż w próbce kontrolnej. Dodany substrat miał również korzystny wpływ na zawartość metanu w biogazie. W próbkach z 5% i 10% udziałem sopstoku zawartość metanu w biogazie była największa i wynosiła 74%, natomiast w próbce kontrolnej – 69%. Udział sopstoku w mieszaninie większy niż 10% spowodował inhibicję procesu fermentacji objawiającą się zmniejszeniem ilości wydzielanego biogazu. Najlepszą skuteczność zmniejszenia zawartości suchej masy organicznej osadu uzyskano w próbce kontrolnej oraz w próbkach z 5% i 10% udziałem sopstoku (odpowiednio 47,69%, 42,39% i 42,57%). Pomimo uzyskania dużej ilości biogazu oraz dobrego stopnia przefermentowania osadu, proces współfermentacji z udziałem sopstoku pogarszał jego właściwości filtracyjne. Jednak biorąc pod uwagę wszystkie uzyskane wyniki można stwierdzić, że 10% udział sopstoku w mieszaninie z osadem był najkorzystniejszy.

Badania zostały zrealizowane w ramach badań statutowych BKM 536/2016 prowadzonych w Instytucie Inżynierii Wody i Ścieków Politechniki Śląskiej.

LITERATURA

1. I.S. TUROVSKIY, P.K. MATHAI: Wastewater Sludge Processing. John Wiley & Sons, Incorporated, Hoboken (NJ, USA) 2006.
2. J. MATA-ALVAREZ, J. DOSTA, M.S. ROMERO-GÜIZA, X. FONOLL, M. PECES, S. ASTALS: A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014, Vol. 36, pp. 412–427.
3. T. FITAMO, A. BOLDRIN, K. BOE, I. ANGELIDAKI, C. SCHEUTZ: Co-digestion of food and garden waste with mixed sludge from wastewater treatment in continuously stirred tank reactors. *Bioresource Technology* 2016, Vol. 206, pp. 245–254.
4. R. BRAUN, A. WELLINGER: Potential of co-digestion, 2003 IEA Bioenergy, Task 37: Energy from biogas and landfill gas.
5. K. KALEMBA, K. BARBUSIŃSKI: Próba współfermentacji osadów ściekowych z odpadami mięsnymi (An attempt at co-digestion of sewage sludge and waste meat). *Ochrona Środowiska* 2016, vol. 38, nr 4, ss. 21–24.
6. 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.
7. G. SILVESTRE, A. RODRIGUEZ-ABALDE, B. FERNÁNDEZ, X. FLOTATS, A. BONMATTI: Biomass adaptation over anaerobic co-digestion of sewage sludge and trapped grease waste. *Bioresource Technology* 2011, Vol. 102, No. 13, pp. 6830–6836.
8. S. FAJKIS, K. BARBUSIŃSKI: Sopstok – małowartościowy odpad czy cenny surowiec? *Chemik* 2006, nr 7–8, ss. 394–399.
9. S. FAJKIS, K. BARBUSIŃSKI: Ekologiczne aspekty rozszczepiania sopstoku. *Przemysł Chemiczny* 2008, vol. 87, nr 1, ss. 38–42.
10. K. BARBUSIŃSKI, S. FAJKIS: Optimization of the Fenton oxidation of wastewater generated by rape oil soapstock splitting. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2011, Vol. 30, No. 4, pp. 620–631.
11. M. TORRIJOS, P. SOUSBIE, L. BADEY, F. BOSQUE, J.P. STEYER: Effect of the addition of fatty by-products from the refining of vegetable oil on methane production in co-digestion. *Water Science and Technology* 2012, Vol. 66, No. 10, pp. 2237–2242.
12. Pathogen and vector attraction reduction requirements. In: A Plain English Guide to the EPA Part 503 Biosolids Rule. Chapter 5, EPA/832/R-93/003, U.S. EPA, Office of Wastewater Management, Washington DC 1994, pp. 107–127.
13. A. GRÖNROOS, H. KYLLÖNEN, K. KORPIJÄRVI, P. PIRKONEN, T. PAAVOLA, J. JOKELA, J. RINTALA: Ultrasound assisted method to increase soluble chemical oxygen demand (SCOD) of sewage sludge for digestion. *Ultrasonics Sonochemistry* 2005, Vol. 12, No. 1–2, pp. 115–120.
14. M. LEBIOCKA, A. PAWŁOWSKI: Biometanizacja metodą zrównoważonej utylizacji odpadów. *Rocznik Ochrony Środowiska* 2009, vol. 11, ss. 1257–1266.
15. S. LUSTE, S. LUOSTARINEN: Anaerobic co-digestion of meat-processing by-products and sewage sludge – effect of higienization and organic loading rate. *Bioresource Technology* 2010, Vol. 101, pp. 2657–2664.

Kalembe, K., Barbusinski, K. An Attempt at Co-digestion of Sewage Sludge and Soapstock – A By-product of Vegetable Oil Refining. *Ochrona Srodowiska* 2017, Vol. 39, No. 4, pp. 47–50.

Abstract: Effectiveness of co-digestion of sewage sludge with soapstock, a by-product of vegetable oil refining, was investigated. Studies lasting 28 days were carried under static conditions in a sludge digestion system consisting of 12 tight, glass flasks of 500 cm³ each, equipped with kits for biogas collection. 5%, 10%, 15%, 20% and 25% of soapstock was added to the sludge mixture. An increase in biogas production and in percentage share of methane content in the biogas was obtained. The biggest biogas production was recorded for samples with 5% and 10% soapstock content. The biogas production was increased by 51% and 50.5% in comparison to the

control sample (no soapstock). In addition, the highest methane content in biogas (74%) was observed for the samples with 5% and 10% soapstock content. The soapstock content of above 10% in the mixture of sludge resulted in the inhibition of biogas production. A fair degree of co-digestion of the tested mixtures was received, namely 42.39% and 42.57%, for 5% and 10% soapstock samples respectively, although it was slightly lower than for the reference sample (47.69%). Dewatering properties of the sludge deteriorated significantly due to the co-digestion process. Capillary suction time (CST) for the reference sample before and after the co-digestion increased from 15 s to 37 s. For the remaining samples, CST increased as well with the soapstock content from 55 s to 435 s.

Keywords: Sludge digestion, co-digestion, sewage sludge, soapstock, biogas, methane.