



Wpływ wstępnej ultradźwiękowej sonifikacji serwatki kwaśnej na efektywność procesu fermentacji metanowej

*Marcin Zieliński, Marcin Dębowski, Anna Grala, Magda Dudek
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

1. Wstęp

Powstająca w dużych ilościach w zakładach mleczarskich serwatka może być groźnym ekologicznie odpadem z produkcji sera lub kazeiny. Z uwagi na ogromne ładunki związków organicznych bezpośrednie odprowadzenie surowej serwatki do środowiska grozi jego silnym skażeniem. Jednocześnie serwatka może stanowić cenny substrat do dalszego przetworzenia np. w przemyśle spożywczym.

Jednym ze sposobów unieszkodliwienia serwatki jest jej wykorzystanie jako substratu do procesu fermentacji metanowej. W prezentowanych badaniach analizowano, w jakim stopniu zastosowanie ultradźwięków do kondycjonowania serwatki może poprawić wydajność jej beztlenowego rozkładu w procesie mezofilowej fermentacji metanowej. W wielu publikacjach przedstawiane są szerokie możliwości aplikacyjne oraz skuteczne rozwiązania technologiczne oparte na zastosowaniu tego czynnika fizycznego [7]. Ultradźwięki stosowane były w procesach usuwania amoniaku ze ścieków [1], poprawienia podatności na biologiczny rozkład zanieczyszczeń organicznych [18, 15], dezynfekcji wody [2, 16], preparowaniu osadów ściekowych przed ich fermentacją lub odwadnianiem [19, 21, 22], wspomagania procesu filtracji membranowej [11, 10] i innych [14, 8, 12].

Ultradźwiękami nazywane są fale akustyczne o częstotliwości powyżej 16 kHz, szeroko wykorzystywane w ultrasonografii medycznej, kosmologii i przemyśle [13, 17]. Wyróżnia się efekty termiczne i nie-

termiczne działania ultradźwięków. Termiczne występują, gdy energia pochłaniana przez materię przekształca się w ciepło, natomiast efekty nietermiczne można sklasyfikować jako mechanizmy kawitacyjne i naprężenia [6, 13].

Celem badań było określenie możliwości zastosowania ultradźwiękowej sonifikacji do kondycjonowania serwatki kwaśnej przed procesem fermentacji metanowej. Analizowano wpływ dozowania różnych ilości energii ultradźwiękowej na serwatkę kwaśną pod względem szybkości jej rozkładu oraz produktywności metanu w warunkach mezofilowej fermentacji metanowej.

2. Metodyka

Badania nad wpływem ultradźwiękowej sonifikacji na efektywność rozkładu serwatki kwaśnej przeprowadzono w pięciu seriach badawczych różniących się ilością energii wprowadzanej podczas kondycjonowania (tab. 1). Badania prowadzono przy wykorzystaniu proszku serwatki kwaśnej, sporządzając roztwór złożony z 100 g serwatki i 1 dm³ wody wodociągowej. Roztwór poddano działaniu ultradźwięków, wykorzystując dezintegrator ultradźwiękowy UP 400S. Podczas dezintegracji urządzenie pracowało z mocą 400 W, a emitowane ultradźwięki miały częstotliwość 24 kHz. W kolejnych seriach zmieniano czas ekspozycji (tabela 1) zachowując stałą objętość dezintegrowanego roztworu (1 dm³) oraz stężenie serwatki.

Tabela1. Warunki sonifikacji w kolejnych seriach badawczych

Table1. Terms of sonication in the series of research

	Czas sonifikacji [s]	Całkowita ilość wprowadzonej energii [Wh]	Ilość energii wprowadzonej w przeliczeniu na objętość sonifikowanej serwatki [Wh/cm ³]	Temperatura serwatki po sonifikacji [°C]
Seria 1	0	–	–	25,0
Seria 2	300	26,83	0,027	40,0
Seria 3	600	52,85	0,053	56,7
Seria 4	3000	199,69	0,200	80,7
Seria 5	6000	335,38	0,335	89,1

Po dezintegracji analizowano podatność serwatki na beztlenowy rozkład w procesie fermentacji metanowej. Przeprowadzono pomiary respirometryczne wykorzystując, jako inoculum osad beztlenowy adaptowany do rozkładu serwatki. Sucha masa osadu wykorzystanego w pomiarach wynosiła 24,156 g_{s.m.}/l, zawartość frakcji organicznej wynosiła 96,8%. W pomiarach respirometrycznych wykorzystano system pomiarowy OxiTop firmy WTW. Respirometry składały się z naczynia reakcyjnego oraz główki pomiarowej mierzącej zmiany ciśnienia parcjalego we wnętrzu naczynia. Na podstawie zmierzonej wysokości zmiany ciśnienia możliwe jest obliczenie ilości moli oraz objętości powstałego biogazu w przeliczeniu na warunki normalne.

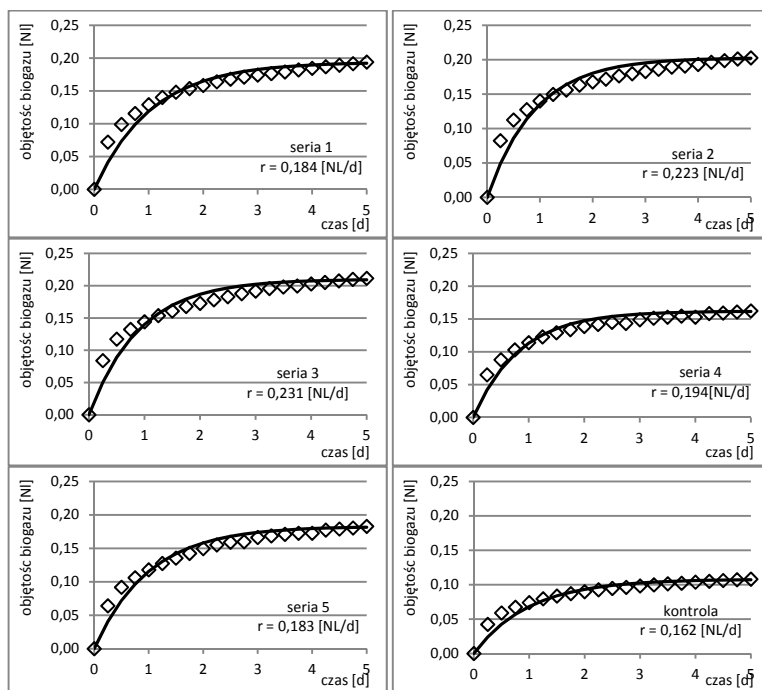
W komorze reakcyjnej o objętości całkowitej 1000 ml umieszczano 200 cm³ osadu czynnego oraz bonifikowaną serwatkę, w zależności od serii z różną długością czasu. Jednorazowo wprowadzano 2 cm³ roztworu serwatkowego o wartości ChZT 100 g/l ±0,1 g/l. Dawało to początkowe obciążeniu reaktora na poziomie 1 kg ChZT/m³. Jednocześnie przeprowadzono pomiary respirometryczne dla próby zerowej określając aktywność oddechową samego osadu bez pożywki. Całą zawartość reaktora odtleniano wypełniając fazę gazową reaktora azotem, a następnie szczelnie zamykano. Zestaw pomiarowy umieszczano w szafie termostatującej o histerezie nie przekraczającej ±0,2°C. Pomiary prowadzono przy temperaturze 35°C. Czas pomiaru wynosił 5 dni, wartości ciśnienia w komorze reakcyjnej były odczytywane i rejestrowane co 20 min. Na zakończenie cyklu pomiarowego dokonano pomiaru, jakości biogazu za pomocą chromatografu gazowego Agilent 7890. Analizowano zawartość (% v/v) w biogazie metanu CH₄, dwutlenku węgla CO₂ oraz siarkowodoru H₂S i amoniaku NH₃.

Z pomiarem respirometrycznym wykonywano jednocześnie pomiary wartości pH osadu. Pomiary przeprowadzono przy wykorzystaniu analizatora firmy Cerko.

Badania we wszystkich seriach, w tym w serii kontrolnej przeprowadzono w trzech powtórzeniach. Do obliczeń statystycznych wykorzystano program Statistica 9.0.

2. Wyniki

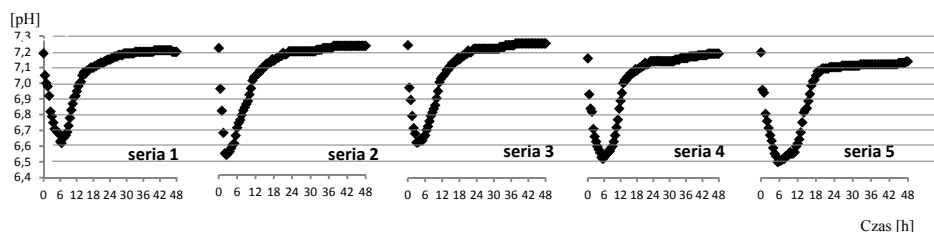
Pomiary respirometryczne pozwoliły na ocenę wpływu sonifikacji serwatki na możliwości uzyskania z niej biogazu w procesie fermentacji metanowej. Odnosząc ilość powstałego biogazu w kontrolnej serii 1 do pozostałych serii nie stwierdzono istotnego wzrostu. Średnio najwyższą objętość powstającego biogazu stwierdzono w serii 3 – $0,211 \text{ dm}^3$. Uwzględniając wielkość produkcji biogazu w próbie kontrolnej, produkcja biogazu w przeliczeniu na wprowadzony ładunek ChZT wyniosła $505 \text{ dm}^3/\text{kg}_{\text{ChZT}}$. W odnośnikowej serii 1, gdzie dozowana serwatka nie była sonifikowana było to $430 \text{ dm}^3/\text{kg}_{\text{ChZT}}$. Przy wydłużeniu czasu sonifikacji w serii 4 oraz w serii 5 ilość powstającego gazu była średnio niższa niż w serii 1, ale różnice te nie były statystycznie istotne (rys. 1).



Rys. 1. Krzywe szybkości produkcji biogazu w kolejnych seriach badawczych
Fig. 1. Biogas production rate curves in the series of research

Zaobserwowano wpływ zastosowania sonifikacji na szybkość procesu fermentacji oraz zawartość procentową metanu. W serii 2 i serii 3 szybkość produkcji biogazu była znacząco wyższa w porównaniu do serii 1. Przykładowo w serii 3 biogaz powstawał zgodnie z reakcją 1 rzędu, łączna szybkość reakcji produkcji biogazu wynosiła 0,231 NL/d. W przypadku, gdy fermentowano serwatkę sonifikowaną przez 3000 dm³ lub 6000 sekund szybkość fermentacji nie rosła w znaczący sposób i była zbliżona do serii 1 (rys. 1).

Na podstawie pomiarów zmian wartości pH określano szybkość przebiegu kolejnych faz fermentacji metanowej. W porównawczej serii 1 wartość pH mieszaniny osadu beztlenowego i serwatki spadała przez pierwsze 390 min. trwania pomiaru. Następnie wartość pH rosła, co oznaczało, iż alkaliczne produkty metanogenezy zaczęły przeważać nad kwasogenezą. W serii 2, w której fermentowano serwatkę sonifikowaną przez 300 s czas, po którym pH roztworu osiągnęło minimalną wartość wynosił 150 min. Zbliżoną wartość stwierdzono w serii 3 gdzie produkty alkaliczne metanogenezy zaczęły przeważać po 180 min. W seriach 4 i 5 pomimo najdłuższego czasu sonifikacji nie stwierdzono znaczących różnic w stosunku do odnośnikowej serii 1 (rys. 2).



Rys. 2. Zmiany wartości pH w czasie w kolejnych seriach badawczych

Fig. 2. Changes in pH over time in the series of research

Zastosowanie metod wstępnego przygotowania substratu przed procesem fermentacji ma ekonomiczny sens jedynie w przypadku, gdy zysk energetyczny z zastosowanych metod znacznie przewyższa poniesione nakłady. W prezentowanych badaniach sonifikowano jednocześnie 1000 cm³ roztworu serwatki, z których następnie fermentowano 2 cm³. Ilości wprowadzanej energii w przeliczeniu na objętość serwatki przedstawiono w tabeli 2. Wyliczona wartość energetyczna powstałego bioga-

zu uwzględnia zawartość metanu w powstającym biogazie (kolumna 5) oraz produkcję biogazu (rys. 1) i wartość opałowa metanu (9,17 Wh/L). Uwzględniając nakłady energetyczne na sonifikację oraz wartość energetyczną wytwarzanego biogazu stwierdzono, iż w przypadku serii 3 zysk energetyczny był największy i wynosił 1,028 Wh. Oznacza to, iż w warunkach eksperymentu wartość energetyczna powstałego w tej serii biogazu była o około 25% większa w porównaniu do serii kontrolnej. W przypadku serii 4 uzyskano wartość ujemną. Wyprodukowany biogaz miał mniejszą wartość energetyczną niż biogaz w serii 1 odnośnikowej. Podobnie w serii 5 zysk energetyczny w postaci większej produkcji metanu był nieznaczny (0,019 Wh) (tab. 2).

Tabela 2. Szacunkowy bilans energetyczny

Table 2. Estimated energy balance

	Ilość wprowadzonej energii w przeliczeniu na objętość (2 cm ³) fermentowanej serwatki [Wh]	Wartość energetyczna powstałego biogazu [Wh]	Zysk energetyczny brutto [Wh] (2 – 1)	Zysk energetyczny z zastosowania ultradźwięków [Wh] (3 – 3,079)	Procentowa zawartość metanu [%]
	1	2	3	4	5
Seria 1	–	3,079	3,079	0	57,7
Seria 2	0,054	3,585	3,531	0,452	68,8
Seria 3	0,106	4,213	4,107	1,028	73,8
Seria 4	0,399	3,331	2,932	-0,147	74,6
Seria 5	0,671	3,769	3,098	0,019	74,9

3. Dyskusja

Możliwość beztlenowego unieszkodliwiania odpadowych produktów przemysłu mleczarskiego jest obiektem licznych badań [5, 23]. Z wyników prezentowanych przez Janczukowicza i innych wynika, iż serwatka kwaśna z produkcji serów twarogowych jest bardziej oporna na biochemiczny rozkład niż ścieki pochodzące z innych działów produkcji mleczarskiej [9]. W prezentowanych badaniach podjęto próbę zwiększenia efektywności rozkładu serwatki kwaśnej w procesie fermentacji metanowej dzięki jej wcześniejszej sonifikacji. W technologiach fermentacyjnych sonifikację najczęściej stosuje się do dezintegracji osadów nad-

miernych [19]. Fernandez-Cegri i in. badali wpływ wstępnej obróbki ultradźwiękowej na przebieg fermentacji metanowej odpadów stałych pochodzących z procesu ekstrakcji oleju słonecznikowego. Biogazowanie odpadów traktowanych wcześniej ultradźwiękami spowodowało 53,8% wzrost produkcji metanu w porównaniu z odpadami nie traktowanymi ultradźwiękami [6]. Ward i in. podają że na skutek działania ultradźwięków produkcja biogazu wzrasta o 34% w porównaniu z osadem nie traktowanym USG [20]. Erden i in. odnotowali 44% poprawę produkcji metanu na skutek zastosowania ultradźwiękowej obróbki osadów [4]. Elbeshbishy i in. prowadzili pracę nad usprawnieniem fermentacji metanowej gnojowicy świńskiej, zastosowanie obróbki ultradźwiękowej spowodowało 26% wzrost produkcji metanu [3]. W prezentowanych badaniach dzięki zastosowaniu ultradźwięków stwierdzono maksymalnie około 17% wzrost zawartości. Najistotniejsze było uzyskanie najwyższej efektywności energetycznej, czyli zrównoważenie nakładów ze wzrostem produkcji metanu. Uzyskano maksymalnie ok. 25% wzrost wartości energetycznej biogazu po uwzględnieniu nakładów energetycznych na sonifikację.

4. Wnioski

Uzyskane wyniki badań wskazują, iż dzięki sonifikacji można znacząco zwiększyć wartość energetyczną produkowanego w procesie fermentacji metanowej biogazu. Pomimo nakładów energetycznych na sonifikację, zwiększona produkcja biogazu o podwyższonej zawartości metanu wskazuje na celowość stosowanych zabiegów przygotowawczych substratu. Wyniki serii 4 i 5 z największymi dawkami energii ultradźwięków pokazały, że ilość wprowadzanej energii musi być dobierana bardzo starannie, a wzrost ilości wprowadzanych ultradźwięków nie przekłada się liniowo na wzrost produkcji metanu. W seriach o krótszych czasach ekspozycji na działanie ultradźwięków stwierdzono skrócenie czasu kwasogenezы oraz zwiększenie szybkości powstawania biogazu w porównaniu do serii odnośnikowej.

Literatura

1. **Abu-Dayeh Matouq M., Al-Anber Z.A.:** *The application of high frequency ultrasound waves to remove ammonia from simulated industrial wastewater.* Ultrason. Sonochem. 14, 393–397 (2007).
2. **Blume T., Neis U.:** *Improved wastewater disinfection by ultrasonic pretreatment.* Ultrason. Sonochem. 11, 333–336 (2004).
3. **Elbeshbishy E., Aaldin S. Hafez H., Nakhla G., Ray M.:** *Impact of ultrasonication of hog manure on anaerobic digestibility.* Ultrason. Sonochem. 18, 164–171 (2011).
4. **Erden G., Filibeli A.:** *Ultrasonic pretreatment of biological sludge: consequences for disintegration, anaerobic biodegradability, and filterability.* J. Chem. Technol. Biotechnol. 85, 145–150 (2010).
5. **Ergurder T.H., Tezele U., Guven E., Demirer G.N.:** *Anaerobic biotransformation and methane generation potential of Cheese whey in batch and UASB reactors.* Waste Management. 21, 643–650 (2001).
6. **Fernández-Cegrí V., M.A. De la Rubia, Raposo F., Borja R.:** *Impact of ultrasonic pretreatment under different operational conditions on the mesophilic anaerobic digestion of sunflower oil cake in batch mode.* Ultrason. Sonochem. 19, 1003–1010 (2012).
7. **Gogate P.R.:** *Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes.* Adv. Env. Res. 6, 335–358, (2002).
8. **Gonze E., Fourel L., Gonthier Y., Boldo P., Bernis A.:** *Wastewater pretreatment with ultrasonic irradiation to reduce toxicity.* Chem. Enging. J. 73, 93–100 (1999).
9. **Janczukowicz W., Zieliński M., Dębowski M.:** *Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production,* Bioresour. Technol. 99, 4199–4205 (2008).
10. **Kobayashi T., Kobayashi T., Hosaka Y., Fujii N.:** *Ultrasound-enhanced membrane-cleaning processes applied water treatments: influence of sonic frequency on filtration treatments.* Ultrason. Sonochem. 41, 185–190 (2003).
11. **Kyllonen H., Pirkonen P., Nystrom M., Nuortila-Jokinen J., Gronroos A.:** *Experimental aspects of ultrasonically enhanced cross-flow membrane filtration of industrial wastewater.* Ultrason. Sonochem. 13, 295–302 (2006).
12. **Meegoda J.N., Perera R.:** *Ultrasound to decontaminate heavy metals in dredged sediments.* J. Haz. Mat. 85, 73–89 (2001).
13. **Milowska K.:** *Ultrasound – mechanisms of action and application in sonodynamic therapy.* Postepy Hig. Med. Dosw. 67, 338–349 (2007).

14. **Naffrechoux E., Chanoux S., Petrier C., Suptil J.:** *Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter*. Ultrason. Sonochem. 7, 255–259 (2000).
15. **Neczaj E., Kacprzak M., Lach J., Okoniewska E.:** *Effect of sonication on combined treatment of landfill leachate and domestic sewage in SBR reactor*. Desalination 204, 227–233 (2007).
16. **Phull S. S., Newman A. P., Lorimer J.P., Pollet B., Mason T. J.:** *The development and evaluation of ultrasound in the biocidal treatment of water*. Ultrason. Sonochem. 4, 157–164 (1997).
17. **Pilli S., Bhunia P., Yan S., Leblanc R.J., Tyagi R.D., Suram-Palli R. Y.:** *Ultrasonic pretreatment of sludge: A review*. Ultrason. Sonochem. 18, 1–18 (2011).
18. **Sangave C.P., Pandit B.A.:** *Ultrasound pre-treatment for enhanced biodegradability of the distillery wastewater*. Ultrason. Sonochem. 11, 197–203 (2004).
19. **Seungmin N., Young-Uk K., Jeehyeong K.:** *Physiochemical properties of digested sewage sludge with ultrasonic treatment*. Ultrason. Sonochem. 14, 281–285 (2007).
20. **Ward A.J., Hobbs P.J., Holliman P.J., Jones D.L.:** *Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources*. Bioresour. Technol. 99, 7928–7940 (2008).
21. **Wolski P., Zawieja I.:** *Effect of ultrasound field on dewatering of sewage sludge*. Archives of Environmental Protection, vol. 38, no. 2, 25–31 (2012).
22. **Yin X., Lu X., Han P., Wang Y.:** *Ultrasonic treatment on activated sewage sludge from petro-plant for reduction*. Ultrasonics. 44 397–399 (2006).
23. **Zieliński M., Krzemieniewski M., Dębowski M.:** *Technological effects of dairy wastewater treatment on anaerobic bed with activated medium*. Pol. J. Env. Stud. Series of Monographs. 5, 83–87 (2009).

Effect of Ultrasound Sonication on the Effectiveness of Acidic Whey Anaerobic Methane Fermentation Conditions

Abstract

Whey is almost clear liquid which is formed as a residue after cutting cow's milk. In its composition contains about 5% of sugar – lactose, protein and 1% and 0.5% fat, as well as minerals and vitamins. Whey may be about 50% dry milk was-was a part is separated from the whey clot, which is produced cheese or casein. 1 part by volume of the resulting cheese falls nearly 10 parts

of whey. Rennet in cheese production and ripening sweet whey is obtained, the production of cottage cheese whey acidic. The resulting large quantities of whey in dairy plants could be environmentally dangerous waste from the manufacture of cheese or casein. Because of the huge loads of organic compounds directly from crude whey-operation to the environment threatens to strong contamination. At the same time whey can be a valuable starting material for further processing, eg in the food industry.

One possible means of disposal of whey is its use as a substrate for methane fermentation process. Thanks to this potentially dangerous and onerous for the dairy whey can be converted into valuable biogas energy.

In this study analyzed the extent to which the application of ultrasound to condition the whey can improve its performance in the process of anaerobic mesophilic anaerobic digestion. Studies on the effects of ultrasound sonication on the effectiveness of the distribution of acid whey was carried out in five series of varying amounts of energy input during conditioning. After the disintegration of the whey, analyzed its susceptibility to anaerobic digestion in the mesophilic anaerobic digestion. For this purpose, respirometric measurements were performed using, as inoculum anaerobic sludge adapted to degrade whey. With the respirometric test performed simultaneous measurements of anaerobic sludge pH. Research in all series including the control series was performed in triplicate. For statistical calculations used the program Statistica 9.0. The obtained results indicate that by sonication can significantly increase the value of energy produced in the process of anaerobic digestion biogas. Despite the sonication energy inputs, increased production of biogas with high methane content makes it advisable to appropriate preparatory treatments of the substrate. The results of series 4 and 5 with the largest dose of ultrasound energy demonstrated that the amount of energy input must be selected very carefully, and the increase in the number entering the ultrasound does not translates into a linear increase in the production of methane. In the series, with shorter times of exposure to ultrasound was shorter acid phase and increase the rate of formation of biogas in comparison to a series of links.