

Marcin Dębowski¹, Marcin Zieliński¹, Magda Dudek¹, Anna Grala¹

WPLYW OBCIĄŻENIA OSADU BEZTLENOWEGO ŁADUNKIEM SUBSTANCJI ORGANICZNYCH ZAWARTYCH W SERWATCE NA KINETYKĘ PRZEMIAN FERMENTACYJNYCH

Streszczenie. Przeprowadzone badania miały na celu określenie wpływu obciążenia modelowych komór beztlenowych ładunkiem substancji organicznych zawartych w serwatce kwaśnej na kinetykę przemian fermentacyjnych. Określono tempo produkcji biogazu oraz ilość i skład jakościowy gazowych produktów metabolizmu osadu beztlenowego. Najwyższą ilość uzyskanego biogazu wynoszącą 945 ml uzyskano podczas zastosowania obciążenia układu na poziomie 4,0 g/l, przy współczynniku szybkości produkcji k na poziomie 0,25 1/d. Szybkość wytwarzania biogazu rosła wraz ze zwiększaniem początkowego ładunku związków organicznych wprowadzanych do modelowych komór fermentacyjnych i mieściła się w zakresie od 96,3 do 236,5. Analiza składu biogazu wykazała, iż najwyższe stężenie metanu uzyskano przy obciążeniu 1,0 g/l.

Słowa kluczowe: biogaz, serwatka, badania respirometryczne, fermentacja metanowa.

WSTĘP

Przemysł mleczarski uważany jest za największe źródło ścieków przetwórstwa spożywczego. Bardzo zmienny charakter jakościowy oraz ilościowy powstających w zakładach mleczarskich ścieków związany jest z profilem produkcji danego zakładu [4]. Powoduje to poważne problemy związane z funkcjonowaniem oraz efektywnością pracy przyzakładowych oczyszczalni ścieków. Szczególnie problem ten jest istotny w przypadku niewielkich zakładów, gdzie możliwości uśrednienia i wyrównania składu ścieków są niewielkie [14, 3].

Jednym z odpadów, który wpływa bezpośrednio na trudności eksploatacyjne systemów oczyszczania ścieków może być serwatka, powstająca podczas produkcji sera tzw. serwatka słodka, oraz przy produkcji twarogu tzw. serwatka kwaśna. Odpad ten charakteryzuje się wysoką zawartością związków organicznych w tym cukrów, głównie laktozy ok. 5%, białek do 1%, tłuszczu do 0,5%, a także soli mineralnych, głównie NaCl oraz KCl jak również soli wapnia i witamin [6, 10]. Przeciętna zawartość związków organicznych w serwatce, w tym BZT₅ wynosi od 40 do 60 g O₂/dm³, podczas gdy średnie BZT₅ ścieków mleczarskich mieści się w granicach od 800 do

¹ Katedra Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, ul. Warszawska 117, 10-719 Olsztyn, e-mail: magda.dudek@uwm.edu.pl

2000 mg O₂/l oraz ChZT w przedziale od 50 do 80 g O₂/dm³ [8]. Z uwagi na to serwatka powstająca w zakładach mleczarskich może stanowić poważne zagrożenie dla środowisku, do którego zostanie odprowadzone bez wcześniejszego unieszkodliwienia. Odpad ten generuje w środowisku zwiększone zużycie tlenu, przyspieszoną eutrofizację zbiorników wodnych oraz toksyczność. Jednym ze sposobów zneutralizowania negatywnego wpływu serwatki na środowisko jest wykorzystanie jej jako substratu w procesach beztlenowych. Stosunek BZT₅/ChZT w przypadku serwatki jest powyżej 5 co przemawia za tym iż, może ona zostać poddana procesom biologicznego oczyszczania z wykorzystaniem mikroflory osadu czynnego. W ten sposób niebezpieczną i uciążliwą dla zakładu mleczarskiego oraz środowiska odpad można przetworzyć na cenny energetycznie biogaz [13, 1, 11].

Celem badań było określenie wpływu obciążenia modelowych komór fermentacyjnych ładunkiem substancji organicznych zawartych w serwatce na kinetykę przemian fermentacyjnych. Określono, jakość oraz ilość powstającego biogazu w zależności od obciążenia, a także wartości współczynnika produkcji biogazu.

METODYKA

Eksperyment podzielono na trzy serie badawcze, których kryterium podziału stanowiło początkowe obciążenie komór pomiarowych ładunkiem związków organicznych zawartych w serwatce kwaśnej w przedziale od 1,0–4,0 g ChZT/l. Modelowy roztwór serwatki został spreparowany poprzez zastosowanie sproszkowanego produktu. W zależności od charakterystyki testowanych ścieków oraz wariantu technologicznego do osadu wprowadzano odpowiednie ilości ścieków wynikające z zastosowanego obciążenia komory ładunkiem związków organicznych (tab. 1). Proces fermentacji metanowej prowadzono w warunkach mezofilowych w temperaturze 35 °C.

Tabela 1. Organizacja badań

Table 1. Experiment organization

Seria	Obciążenie komory pomiarowej ładunkiem ChZT Load of anaerobic tank COD loading	Objętość osadu Volume of anaerobic	Naważka proszku serwatkowego Amount of added whey powder
1	1,0 g/l	200 ml	0,2 g
2	2,0 g/l	200 ml	0,4 g
3	4,0 g/l	200 ml	0,8 g

W badaniach wykorzystano zestawy respirometryczne typu Oxi-Top Control firmy WTW, które składały się z komór reakcyjnych połączonych szczelnie z urządzeniami pomiarowo-rejestrującymi. Zastosowana metoda badawcza pozwala określić aktywność osadu beztlenowego oraz podatność stosowanych ścieków na biodegradację. Urządzenia rejestrowały i analizowały zmiany ciśnienia parcjalnego w komorze po-

miarowej wywołanego produkcją biogazu w beztlenowych procesach prowadzonych przez mikroflorę bakteryjną. W każdym z prowadzonych wariantów eksperymentu komory reakcyjne o objętości całkowitej 500 cm³ zaszczepiano osadem beztlenowym pochodzącym z zamkniętych komór fermentacyjnych eksploatowanych na miejskiej oczyszczalni ścieków w Olsztynie w ilości 200 cm³. Charakterystyka osadu zaszczepiającego została zaprezentowana w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka osadu beztlenowego stosowanego w eksperymencie
Table 2. Characteristics of anaerobic activated sludge used in the experiment

Parametr	Jednostka Unit	Wartość min. Min. value	Wartość max. Max. value	Średnia Mean	Odchylenie standardowe Standard deviation
pH	-	7,74	8,10	7,92	0,254
Uwodnienie Hydration	[%]	97,97	98,43	98,2	0,325
Sucha masa Dry matter	[%]	1,72	2,34	2,03	0,438
Substancje lotne Volatile substances	[% s. m.]	48,04	51,84	49,94	2,687
Popiół Ash	[% s. m.]	49,52	53,21	51,37	2,609
CSK CST	[s]	471	482	476,5	7,778
ChZT odcieku COD of eluate	[mgO ₂ /dm ³]	734	758	746	16,970
OWO odcieku TOC of eluate	[mg/dm ³]	424,24	673,22	548,73	176,055

W celu zapewnienia warunków beztlenowych na początku eksperymentu dokonano odtlenienia objętości reaktora wraz z zawartością poprzez przedmuchiwanie azotem. Kompletny zestaw pomiarowy składający się z komory reakcyjnej oraz urządzenia pomiarowo-rejestrującego umieszczono w ciemności, w szafie termostatującej o histerezie nie przekraczającej $\pm 0,5$ °C. Czas pomiaru wynosił 20 d, wartości ciśnienia w komorze reakcyjnej były rejestrowane co 15 min. Zawartość reaktorów była okresowo mieszana z wykorzystaniem mieszadeł magnetycznych. Częstotliwość mieszania wynosiła po 10 minut trzy razy na godzinę.

Podstawą obliczeń w badaniach respirometrycznych jest równanie gazu doskonałego:

$$n = \frac{p \times V}{R \times T}$$

gdzie: n – ilość moli gazu [mol],

p – ciśnienie gazu [Pa],

V – objętość gazu [m³],

R – uniwersalna stała gazowa [8,314 J/mol · K],

T – temperatura [K].

Skład oraz zawartość procentową poszczególnych komponentów biogazu analizowano za pomocą chromatografu gazowego GC Agilent 7890 A. Chromatograf wyposażony był w detektor termokonduktometryczny (TCD) w którym pomiar odbywa się poprzez analizę zmian przewodnictwa elektrycznego wynikającego ze zmian przewodnictwa cieplnego atmosfery wokół termoelementu w momencie gdy w gazie nośnym (hel) pojawiają się badane związki chemiczne. Wielkość zmian przewodnictwa cieplnego był wprost proporcjonalny do stężenia badanych składników biogazu. Określana zawartość procentową następujących składników biogazu: metan CH_4 , dwutlenek węgla CO_2 , tlen O_2 i wodór H_2 .

WYNIKI

Najwyższą ilość uzyskanego biogazu wynoszącą 945 ml uzyskano podczas zastosowania obciążenia układu na poziomie 4,0 g ChZT/l, przy współczynniku szybkości produkcji k na poziomie 0,25 1/d (rys. 3). Wartości współczynnika produkcji biogazu w tej serii kształtowała się na poziomie $y = 361 \text{ ml/g}_{\text{usChZT}}$.

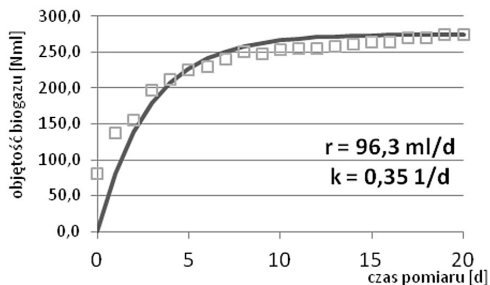
Szybkość produkcji biogazu rosła wraz ze zwiększaniem początkowego ładunku związków organicznych. W serii 1 szybkość reakcji wynosiła $r = 96,3 \text{ ml/d}$, a w serii 3 było to $r = 236,5 \text{ ml/d}$. Najwyższa wartość współczynnika $k = 0,35 \text{ 1/d}$ obserwowana była przy najniższym obciążeniu początkowym, w tym przypadku po 10 dniach pomiaru uzyskano 97% sprawność usunięcia ChZT, wartość współczynnika produkcji biogazu kształtowała się na poziomie $y = 370 \text{ ml/g}_{\text{usChZT}}$ (rys. 1). W serii 2, w której początkowy ładunek związków organicznych wynosił 2,0 g ChZT/l wartość współczynnika k była równa 0,32 1/d, natomiast wartości współczynnika produkcji biogazu w tej serii kształtowała się na poziomie $y = 365 \text{ ml/g}_{\text{usChZT}}$ (rys. 3).

Analiza składu jakościowego biogazu wykazała, iż najwyższe stężenie metanu uzyskano w serii 1. W tym przypadku metan stanowił 70% powstałego biogazu. W kolejnych seriach badawczych stężenie metanu malało, przy czym w serii o obciążeniu początkowym 4,0 $\text{g}_{\text{ChZT}}/\text{l}$ uzyskiwano ok. 65% metanu w produkowanym biogazie (rys. 4).

DYSKUSJA

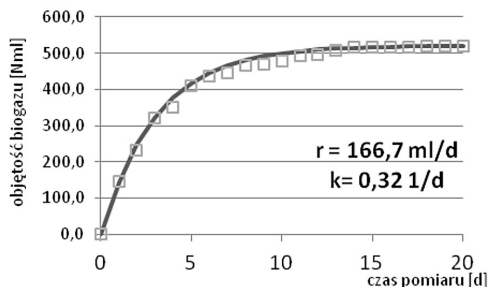
Porównywalne, do uzyskanych w prezentowanym eksperymencie, stężenie metanu w biogazie na poziomie 56-70% osiągnęli Ogejo and Li, podczas fermentacji metanowej ścieków mleczarskich. Autorzy materiał do fermentacji, który stanowiła mieszanina obornika bydlęcego i ścieków, pozyskali z farmy mlecznej. Wydajność produkcji biogazu była na poziomie od 0,72 do 0,8 $\text{m}^3/\text{g}_{\text{s.m.o.}}$ [9].

Comino i in. przeprowadzili proces fermentacji metanowej mieszaniny gnojowicy bydlęcej i serwatki. Eksperyment prowadzony był przy różnym stosunku procentowym substratów. Najlepsze efekty uzyskano przy stosunku gnojowicy bydlęcej do serwatki



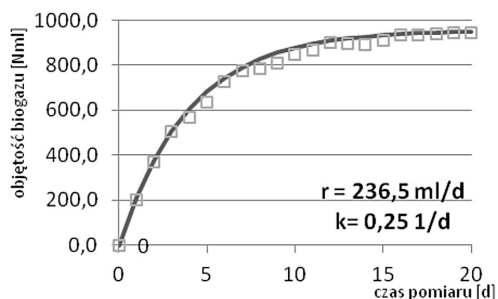
Rys. 1. Krzywe rozkładu serwatki obciążenie 1 g_{ChZT}/l

Fig. 1. Biodegradation curves whey of 1g_{ChZT}/l



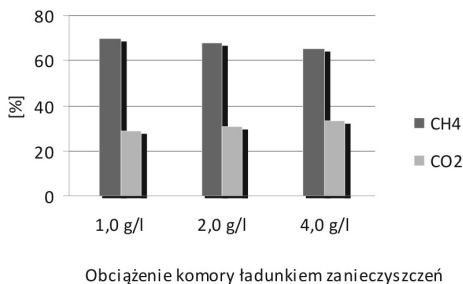
Rys. 2. Krzywe rozkładu serwatki obciążenie 2 g_{ChZT}/l

Fig. 2. Biodegradation curves whey of 2g_{ChZT}/l



Rys. 3. Krzywe rozkładu serwatki obciążenie 4 g_{ChZT}/l

Fig. 3. Biodegradation curves whey of 4g_{ChZT}/l



Rys. 4. Skład biogazu

Fig. 4. Composition of the biogas

50/50 oraz 35/65. Proces prowadzono w temperaturze 35 °C przy hydraulicznym czasie zatrzymania 42 d. Uzyskano średnią produkcję biogazu na poziomie 621 l/kg_{s.m.o.}. Stężenie metanu w biogazie wynosiło ok. 55%. Maksymalne usunięcie ChZT było na poziomie 92%. Są to wartości zbliżone do osiągniętych w prezentowanym artykule przy zastosowaniu obciążenia komory pomiarowej ładunkiem ChZT na poziomie 2,0 g/l [2].

Podobne wyniki uzyskał Sivakumar i in. przeprowadzając obróbkę ścieków mleczarskich w warunkach beztlenowych. W trakcie 30 dni eksperymentu osiągnięto redukcję stężenia ChZT na poziomie 92,8%, natomiast udział procentowy metanu w wytwarzanym biogazie (69,18%) były bardzo zbliżone do osiągniętych w badaniach zaprezentowanych przez autorów w pierwszej serii doświadczenia [12].

Gannoun i in. przeprowadził proces fermentacji serwatki w reaktorze typu UAF uzyskując wartości usunięcia ChZT na poziomie 95% przy obciążeniu wynoszącym 15 g_{ChZT}/l, gdy zwiększono obciążenie do 20 g/l zaobserwowano spadek efektywności usuwania ChZT do 72%. Najwyższa wydajność metanu jaką uzyskano w procesie beztlenowym przy 3 dniowym czasie zatrzymania oraz obciążeniu 5 g_{ChZT}/l była na poziomie 280 ml_{CH4}/g_{usChZT} [5].

Dużo niższe wartości usuwania związków organicznych uzyskał Tawfik i in. który przeprowadził proces beztlenowego rozkładu ścieków odprowadzanych z zakładu mleczarskiego w reaktorze UASB. Reaktor pracował z hydraulicznym czasem zatrzymania 24h i przy obciążeniu od 1,9 do 4,4 kg_{ChZT}/m³·d. W doświadczeniu udało się osiągnąć sprawność usunięcia ChZT na poziomie 69% oraz BZT 79% [14].

Grała i in. uzyskała w reaktorze beztlenowym o przepływie pionowym efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych ze ścieków mleczarskich na poziomie 70% przy najniższym obciążeniu reaktora, wynoszącym 1,5 g_{ChZT}/m³·d. Wraz ze zwiększaniem obciążenia efektywność usuwania zanieczyszczeń malała, w ostatnim etapie badań gdzie obciążenie było trzykrotnie wyższe uzyskano już tylko 54%. Podobnie jak w przypadku badań respirometrycznych najwyższą procentową zawartość metanu w biogazie uzyskano przy najniższym obciążeniu reaktorów ładunkiem związków organicznych (68%), natomiast w dwóch kolejnych etapach zawartość metanu w biogazie spadała do 46% w ostatnim etapie badań [7].

WNIOSKI

Przeprowadzone prace eksperymentalne pozwalają stwierdzić, iż całkowita ilość wytworzonego biogazu rosła proporcjonalnie do zastosowanego obciążenia komór ładunkiem związków organicznych. Obciążenie na poziomie 1,0 g ChZT/l skutkowało uzyskaniem około 275 ml biogazu, natomiast zastosowanie obciążenia układu wynoszące 4,0 g ChZT/l pozwoliło na pozyskanie 945 ml gazu fermentacyjnego. Obserwowano wzrost wartości szybkości wytwarzania gazowych produktów metabolizmu bakterii beztlenowych w przedziale od 96,3 ml/d w serii 1 do 236,5 ml/d w serii 2. Zabieg technologiczny polegający na zwiększeniu obciążenia reaktorów ładunkiem związków organicznych wpłynął bezpośrednio na zmniejszenie wartości stałej szybkości produkcji biogazu. W serii 1 wartość tego parametru wynosiła $k = 0,35$ 1/d, w serii 2 – 0,32 1/d, natomiast w serii 3 oscylowała wokół wartości 0,25 1/d. Stwierdzono również korelację między zastosowanym obciążeniem układu technologicznego ładunkiem ChZT, a zawartością metanu w biogazie, która kształtowała się w przedziale od 70 % w serii 1 do 65% w serii 3.

Badania były finansowane z budżetu Zadania Badawczego nr 4 pt. „Opracowanie zintegrowanych technologii wytwarzania paliw i energii z biomasy, odpadów rolniczych i innych” w ramach strategicznego programu badań naukowych i prac rozwojowych pt.: „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii” realizowanego ze środków NCBiR i ENERGA S.A.

LITERATURA

1. Bick A., Plazas J. G., Yang F., Raveh A., Hagin J., Oron G. 2009. Immersed Membrane BioReactor (IMBR) for treatment of combined domestic and dairy wastewater in an isolated farm: An exploratory case study implementing the Facet Analysis (FA). *Desalination*, 249: 1217-1222.

2. Comino E., Riggio V. A., Rosso M. 2012. Biogas production by anaerobic co-digestion of cattle slurry and cheese whey. *Bioresource Technology*, 114: 46-53.
3. Ergüder T. H., Tezel U., Güven E., Demirer G. N. 2001. Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. *Waste Management*, 21: 643-650.
4. Farizoglu B., Uzuner S. 2011. The investigation of dairy industry wastewater treatment in a biological high performance membrane system. *Biochemical Engineering Journal*, 57: 46-54.
5. Gannoun H., Khelifi E., Bouallagui H., Touhami Y., Hamdi M. 2008. Ecological clarification of cheese whey prior to anaerobic digestion in upflow anaerobic filter. *Bioresource Technology*, 99: 6105-6111.
6. Gelezenis J., Georgakakis D., Angelidaki I., Mavris V. 2007. Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure. *Renewable Energy*, 32: 2147-2160.
7. Grala A., Zieliński M., Dudek M., Dębowski M. 2010. Efektywność oczyszczania ścieków mleczarskich w reaktorze beztlenowym o przepływie pionowym. *Inżynieria Ekologiczna*, 22: 97-105.
8. Güven G., Perendeci A., Tanyolac A. 2008. Electrochemical treatment of deproteinated whey wastewater and optimization of treatment conditions with response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 157: 69-78.
9. Ogejo J.A., Li L. 2010. Enhancing biomethane production from flush dairy manure with turkey processing wastewater. *Applied Energy*, 87: 3171-3177.
10. Prazeres A. R., Carvalho F., Rivas J. 2012. Cheese whey management: A review. *Journal of Environmental Management*, 110: 48-68.
11. Sarkar B., Chakrabarti P.P., Vijaykumar A., Kale V. 2006. Wastewater treatment in dairy industries – possibility of reuse. *Desalination*, 195: 141-152.
12. Sivakumar P., Bhagiyalakshmi M., Anbarasu K. 2012. Anaerobic treatment of spoiled
13. milk from milk processing industry for energy recovery – A laboratory to pilot scale study. *Fuel*, 96: 482-486.
14. Suthar S. 2012. Vermistabilization of wastewater sludge from milk processing industry. *Ecological Engineering*, 47: 115-119.
15. Tawfik A., Sobhey M., Badawy M. 2008. Treatment of a combined dairy and domestic wastewater in an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor followed by activated sludge (AS system). *Desalination*, 227: 167-177.

ANAEROBIC SLUDGE LOAD IMPACT LOAD OF ORGANIC SUBSTANCES CONTAINED IN THE WHEY OF THE FERMENTATION KINETICS

Abstract

The study aimed to determine the effect of the load cell model anaerobic load of organic substances contained in the whey acidic fermentation kinetics of transformation. Specified rate of biogas production and the amount and composition of the product gas quality sludge anaerobic metabolism. The highest yield of biogas rate of 945 ml was obtained during the application of the load of 4.0 g / l, the ratio of production rate of 0.25 k l / d Biogas production rate increased with the increase of the initial charge of organic compounds introduced into the digester and the model was in the range from 96.3 to 236.5. Biogas composition analysis revealed that the highest concentration of methane was obtained at a load of 1.0 g / l

Keywords: biogas, whey, study respirometric, methane fermentation.