



Półciągła kofermentacja osadów ściekowych i odpadów tłuszczowych pochodzenia roślinnego

Anna Grosser, Małgorzata Worwąg, Ewa Neczaj, Anna Grobelak
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Stabilizacja beztlenowa osadów ściekowych jest uznaną metodą przeróbki osadów stosowaną na średnich i dużych oczyszczalniach ścieków [21]. Jednak długi czas fermentacji (SRT) oraz niski stopień przefermentowania sprawiły, że w ostatnich latach badania skupiają się na intensyfikacji tego procesu. Optymalizację fermentacji próbuje uzyskać się poprzez wprowadzenie wstępnej obróbki wsadu, poszukiwanie nowych rozwiązań konstrukcji reaktorów, modyfikację warunków prowadzenia procesu jak i wspólną fermentację osadów ściekowych (kofermentację) z różnymi odpadami organicznymi [16, 24, 36–38].

Jedną z ciekawszych opcji jest ostatni z wymienionych kierunków. W większości publikacji dotyczących kofermentacji odnotowywano poprawę efektywności procesu fermentacji (zwiększenie produkcji biogazu oraz stopnia rozkładu substancji organicznej). Jak podaje Bień i in. [2] ten pozytywny efekt mógł być związany z: poprawą bilansu nutrientów, zwiększeniem zawartości makro- i mikroelementów, poprawą ilorazu C/N we wsadzie, zwiększeniem poziomu biodegradowalnych frakcji, rozcieńczeniem toksycznych związków (np. amoniaku) jak i zwiększeniem pojemności buforowej fermentowanego wsadu. Niemniej jednak w niektórych pracach wykazano, że wprowadzenie dodatkowego substratu do komór fermentacyjnych wywiera negatywny wpływ na fermentację. Przypisywane jest to specyficznym własnościami fermentowanych odpadów [12, 22].

Najczęściej stosowanymi kosubstratami w procesie stabilizacji osadów ściekowych są: organiczna frakcja odpadów komunalnych (OFMSW – ang. *organic fractions of municipal wastes*) oraz odpady z rolnictwa lub przemysłu rolno-spożywczego, w tym na uwagę zasługują opady o wysokiej zawartości tłuszczów [2]. Tłuszcze, a dokładnie triacyloglicerole są frakcją występującą m.in. w ściekach mleczarskich, odpadach z ubojni (np. z separatorów tłuszczów), odpadach rybnych jak również odpadowych tłuszczach roślinnych generowanych w szeregu procesów i instalacji związanych z produkcją spożywczą jak również w instalacjach przemysłowych [11, 25]. Z uwagi na wysoki potencjał produkcji metanu odpady te są atrakcyjnym substratem dla fermentacji metanowej [2, 34]. Szacuje się, że z 1 g tłuszczów można uzyskać 1,014 dm³ metanu. Podczas, gdy dla analogicznej ilości węglowodanów oraz białek produkcja metanu wynosi odpowiednio 0,415 oraz 0,496 dm³ [1]. Niemniej w praktyce fermentacja tych odpadów jest problematyczna. Powstające w wyniku ich rozkładu produkty pośrednie (wyższe kwasy tłuszczowe – LCFAs – ang. *Long chain fatty acids*) uznawane są za czynnik inhibujący proces fermentacji. Zahamowanie procesu prawdopodobnie może być wynikiem zakłócenia funkcji transportowych i ochronnych komórki będących konsekwencją adsorpcji LCFAs na ścianie / błonie komórkowej bądź uszkodzenia błon komórkowych metanogennów [6, 12]. Dodatkowo podczas fermentacji odpadów o wysokiej zawartości tłuszczów może wystąpić szereg problemów operacyjnych m.in. flotacja osadów, pienienie, zmniejszenie drożności instalacji [6, 7, 34].

Powstające LCFAs mogą być degradowane na drodze β -oksydacji do octanów (lub propianów w przypadku nieparzystej liczby atomów węgla w cząsteczce) i wodoru. Efektywność procesu zależy od zdolności hydrogenotroficznych metanogennów do usuwania wodoru powstającego podczas utleniania kwasów tłuszczowych, ponieważ degradacja LCFAs może zachodzić tylko przy niskim ciśnieniu parcjnym ww. gazu (10^{-3} atm) [8, 30].

W ostatnich latach w większość publikacji naukowych analizowano wpływ dodatku odpadów tłuszczowych pochodzących z dwóch źródeł, a mianowicie odtłuszczaczy oraz separatorów tłuszczu m.in. z restauracji lub rzeźni/ubojni. W niniejszej publikacji zbadano możliwość zastosowania, jako kosubstratu innej grupy odpadów tłuszczowych. Celem przeprowadzonych badań było określenie wydajności wspólnej

fermentacji metanowej osadów ściekowych oraz odpadów tłuszczowych pochodzenia roślinnego w układzie ciągłym. W pracy dodatkowo przedstawiono obserwowane w całym cyklu badawczym zmiany stężenia wyższych kwasów tłuszczowych w mieszaninach kofermentacyjnych jak również osadzie przefermentowanym.

2. Metody

2.1. Charakterystyka substratu badań

Substratem badań była mieszanina zagęszczonego osadu nadmiernego i wstępnego z komunalnej oczyszczalni ścieków oraz roślinne odpady tłuszczowe pochodzące z wytwórni estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Charakterystykę ww. substratów i ich mieszanin wprowadzanych do reaktora w trakcie badań jak również osadu przefermentowanego, pełniącego rolę zaszczezu przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1. Charakterystyka substratów zastosowanych w badaniach
Table 1. Characteristics of materials used in the study

Substrat	Zawartość odpadów tłuszczowych w mieszaninie [% s.m.o.]	s.m. (%)	s.m.o. (%)	s.m.o./s.m.	pH
Osad przefermentowany	–	2,407	1,486	0,616	7,83
Osady ściekowe	–	2,520–3,767	2,085–2,880	0,683–0,796	5,33–7,54
Odpadtłuszczowy	–	63,862	41,707	0,653	5,35–5,37
Mieszanina 1	5	3,432	2,436	0,710	6,89
Mieszanina 2	10	3,643	2,481	0,681	7,31
Mieszanina 3	15	3,767	2,880	0,765	5,53
Mieszanina 4	20	3,850	2,857	0,742	5,60
Mieszanina 5	22	4,042	2,965	0,733	5,61
Mieszanina 6	24	4,293	3,120	0,727	5,78
Mieszanina 7	26	3,930	2,852	0,726	5,86
Mieszanina 8	35	3,876	2,713	0,700	7,67
Mieszanina 9	35	3,896	2,702	0,694	7,87
Mieszanina 10	35	4,140	2,841	0,686	7,01

s.m. – sucha masa, *s.m.o* – sucha masa organiczna

Tabela 2. Zawartość wyższych kwasów tłuszczowych w substratach zastosowanych w badaniach**Table 2.** The LCFAs composition of materials used in the study

		<i>innoculum</i>	Odpad tłuszczowy	Osady ściekowe
LCFAs [mg/ g s.m.]	Kwas laurynowyC12	<	<	<
	KwasmirystynowyC14:0	<	46,9	<
	KwaspalmitynowyC16:0	1,31	247,18	6,6–83,17
	KwasoleinowyC18:1	1,31	407,18	5,3–67,33
	KwasstearynowyC18:0	<	93,19	2,6–26,40
	KwasarachidowyC20:0	<	12,91	<
	KwasbehenowyC:22	x	x	x
<i>x – nie wykryto</i> <i>< – poniżej progu detekcji (0,004 mg/dm³)</i> <i>Cn.d, gdzie n – liczba atomów węgla w cząsteczce, d – liczba podwójnych wiązań</i>				

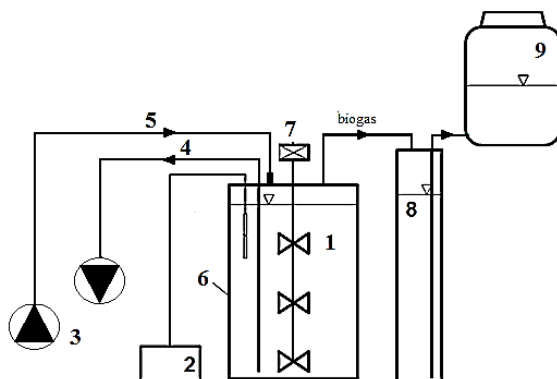
2.2. Stanowisko badawcze

Proces fermentacji metanowej realizowany był w reaktorze o objętości czynnej równej 6,5 dm³. Komora fermentacyjna z termostatowanym płaszczem wodnym, w której prowadzono proces wyposażona była ponadto w mechaniczne mieszadło łopatkowe z regulacją obrotów, sondy redoks i pH oraz czujnik temperatury. W skład stanowiska badawczego oprócz reaktora wchodził również: cylinder pomiarowy (pojemność 15 dm³) wypełniony nasyconym roztworem chlorku sodu sporządzonym zgodnie z PN-75 C-04616/07 oraz zbiornik wyrównawczy (pojemność 20 dm³). Schemat stanowiska badawczego przedstawia rysunek 1.

2.3. Metodyka badań

Badania realizowano w warunkach mezofilowych (37°C), przy SRT równym 10 dób i intensywności mieszania w początkowej fazie na poziomie 185 rpm. W 66 dobie procesu po zaobserwowaniu problemów z pienieniem intensywność mieszania zwiększono do 195 rpm. Proces kofermentacji poprzedzony był fermentacją samych osadów ściekowych (próba kontrolna). Dopiero po uzyskaniu stabilnej pracy reaktora zaczęto do niego wprowadzać mieszaninę kofermentacyjną, w której stopniowo zwiększano dodatek odpadów tłuszczowych (w przeliczeniu na suchą masę organiczną). Mieszaniny kofermentacyjne sporządzano raz na 8 dni, przygotowany wsad przechowywany był w lodówce w temperaturze 4°C.

Osady w reaktorze wymieniało się raz na dobę; odprowadzono je grawitacyjnie, natomiast wprowadzano 100 ml strzykawką. Codziennie analizowano skład biogazu oraz spisywano jego objętość. Analizę pozostałych wskaźników wykonywano, co 4 dni.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego; 1 – komora fermentacyjna, 2 – system pomiarowo-kontrolny temperatury, pH, 3 – pompa, 4 – odprowadzenie osadów, 5 – doprowadzenie osadów, 6 – płaszcz wodny, 7 – mieszadło, 8, 9 – zbiornik biogazu oraz zbiornik wyrównawczy

Fig. 1. Digester set-up; 1 – reactor, 2 – pH, redox meter, 3 – pump, 4 – effluent, 5 – influent, 6 – thermostatic heater, 7 – mixing equipment, 8, 9 – gas collector and gas metering unit

2.4. Oznaczenia analityczne

W ramach badań wykonano następujące oznaczenia:

- pH – metodą potencjometryczną zgodnie z normą PN-EN 12176:2004,
- Zasadowość – zgodnie z normą PN-91/C-04540/05,
- LKT – metodą destylacji bezpośredniej z parą wodną (destylarka Büchi K-355) zgodnie z normą PN-75/C-04616/04:1975,
- Sucha masa, pozostałość po prażeniu, straty przy prażeniu – metodą wagową zgodnie z PN-EN 12879:2004 oraz PN-EN 12880:2004,
- Azot amonowy (N-NH₄) – zgodnie z normą PN-73/C-04576/02,
- Objętość i skład biogazu – analizator GA 2000, brytyjskiej firmy Geotechnical Instruments.

- LCFAs (laurynowy (C12), mirystynowy (C14), palmitynowy (C16), oleinowy (C18:1), stearynowy (C18), arachidowy (C20), behenowy (C22)) – analizę wykonano zgodnie z procedurą analityczną opracowaną przez Cassado i in. [5] a zmodyfikowaną przez Fijałkowskiego i Grosser [13]. Analizę przeprowadzono przy zastosowaniu chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem masowym (ThermoScientific GC-MS system). Prędkość przepływu gazu nośnego (hel czystość 99,9998%) przez wykonaną ze stopionej krzemionki kolumnę kapilarną typu Rxi-5ms (30 x 0,25 mm z filmem 0,25 μm) w trakcie analizy wynosiła 2 ml/min. Nastrzyk automatyczny z dozowaniem bez dzielenia (splitless injection). Temperatura dozowania 200°C, temperatura detektora 240°C, szybkości liniowego narostu temperatury kolumny 10°C/min, izoterma początkowa 65°C, czas jej trwania 1 minuta, izoterma końcowa 240°C czasu jej trwania 5 minut.
- Wolny, niezdysocjowany amoniak – wyznaczony zgodnie z równaniem podanym przez Caicedo i in. [3].

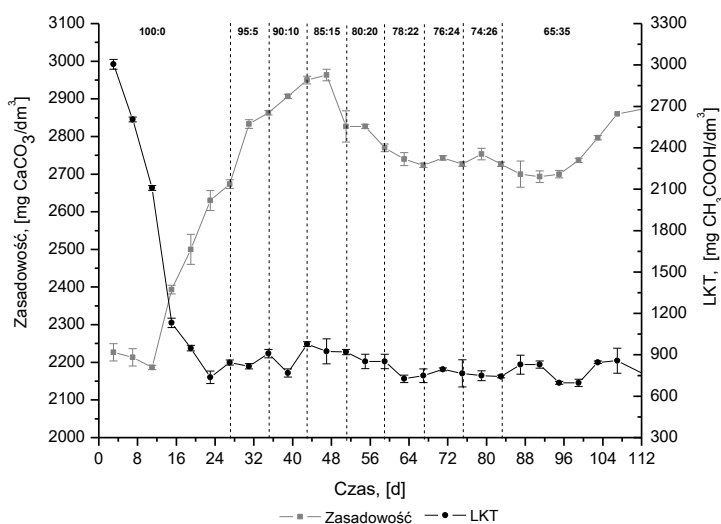
3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Monitoring procesu

Obserwowane na początku procesu wysokie stężenie lotnych kwasów tłuszczowych (rysunek 2) jest charakterystyczne dla początkowej fazy prowadzenia procesu [14]. W miarę ustalania równowagi między poszczególnymi grupami mikroorganizmów zaobserwowano systematyczne obniżanie wartości parametru. Po koniec fermentacji z mieszaniny osadów ściekowych (próba kontrolna) średnie stężenie LKT kształtowało się na poziomie około 790 mg/dm³. Po wprowadzeniu kosubstratów do komory fermentacyjnej zaobserwowano wzrost stężenia LKT. Najwyższe wartości parametru w całym cyklu badawczym odnotowano dla mieszanin z 10 i 15% udziałem kosubstratów. W porównaniu do próby kontrolnej stężenie LKT dla ww. mieszanin wzrosło o około 20%. Dla mieszanin z wyższym dodatkiem odpadów tłuszczowych wahania stężenia kwasów tłuszczowych były niewielkie i oscylowały w granicach 700–850 mg/dm³. Analogiczną tendencję zmian jak dla LKT obserwowano dla zasadowości (rysunek 2). Maksymalną wartość parametru (2963 mg/dm³) odnotowano dla mieszaniny z 15% dodatkiem odpadów tłuszczowych. Po osiągnięciu tego maksimum zasadowość nieznacznie

spadła do poziomu około 2700 g/dm^3 . Dalszy wzrost udziału procentowego kosubstratów w mieszaninie kofermentacyjnej nie powodował istotnych zmian wartości parametru.

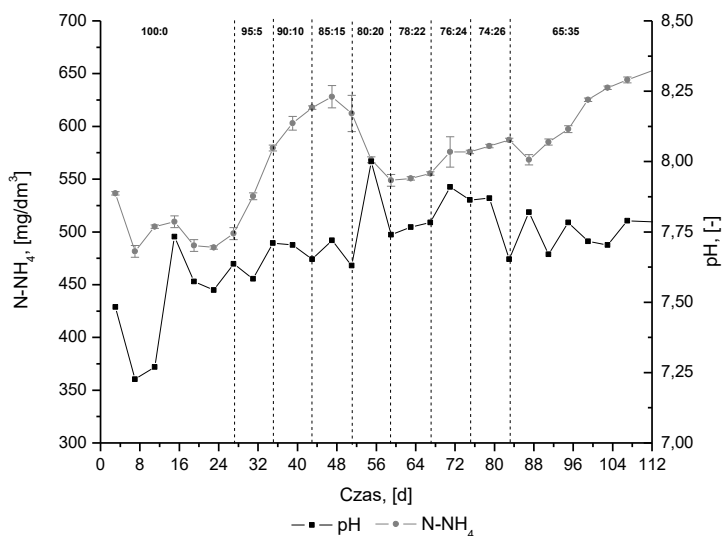
Mimo, że w całym cyklu badawczym stężenie lotnych kwasów tłuszczowych przekraczało wartość optymalną dla fermentacji mezofilowej ($50\text{--}500 \text{ mg CH}_3\text{COOH/dm}^3$) [29] oraz LKT/Zasadowości wskazywał na stabilną pracę reaktora. Jak podają Lossie and Pütz [19] przy odpowiednio dobranej intensywności doprowadzania wsadu do komór wartość ilorazu zawarta jest w przedziale od 0,2 do 0,6. Natomiast Riau i in. [28] oraz Callaghan i in [4] za graniczny poziom ilorazu będący sygnałem braku równowagi między bakteriami acidogennymi a metanogennymi wskazują wartość odpowiednio powyżej 0,5 oraz 0,4. W badaniach po ustabilizowaniu pracy reaktor dla próby kontrolnej średnia wartość ilorazu wynosiła 0,3. Natomiast po rozpoczęciu kofermentacji wartość ilorazu fluktuowała w zakresie 0,23–0,33.



Rys. 2. Zmiany stężenie LKT oraz zasadowość obserwowane w trakcie badań
Fig. 2. Variance of VFA and alkalinity observed in the study

Dla próby kontrolnej średnie stężenie azotu amonowego kształtowało się na poziomie $505 \pm 19 \text{ mg/dm}^3$ (rysunek 3). Po rozpoczęciu kofermentacji odnotowano stopniowy wzrost stężenia azotu amonowego.

Analogicznie jak w przypadku wcześniej omówionych parametrów po osiągnięciu ekstremum stężenie azotu amonowego nieznacznie spadło by następnie ustabilizować się na mniej więcej stałym poziomie (średnio $592 \pm 34 \text{ mg/dm}^3$). W całym cyklu badawczym odnotowano wyrównany poziom pH (rysunek 3). Jego wartość po ustabilizowaniu pracy reaktora zawarta była w przedziale od 7,5 do 8. Obserwowane w trakcie badań zmiany ww. parametrów pozwoliły na oszacowanie stężenia niezdysocjowanego amoniaku. Badania de Beare i in. [10] oraz Poggi-Varaldo i in. [27] pokazały, że zahamowanie fermentacji obserwowane jest dopiero w momencie, gdy stężenie amoniaku jest wyższe odpowiednio od 80 i 100 mg/dm^3 . Podczas fermentacji samych osadów ściekowych stężenie amoniaku wahało się w przedziale od 10 do 33 mg/dm^3 , natomiast po rozpoczęciu dozowania do komory fermentacyjnej mieszanin kofermentacyjnych jego zmiany zawarte były w zakresie $25\text{--}65 \text{ mg/dm}^3$. Tym samym stężenie wolnego amoniaku było niższe od uznawanego w literaturze za inhibitujące.



Rys. 3. Zmiany pH oraz stężenia azotu amonowego podczas fermentacji zmieszanych osadów ściekowych i mieszanin kofermentacyjnych
Fig. 3. pH and ammonium-nitrogen concentrations variation during anaerobic digestion of mixed sewage sludge as well as co-digestion mixtures

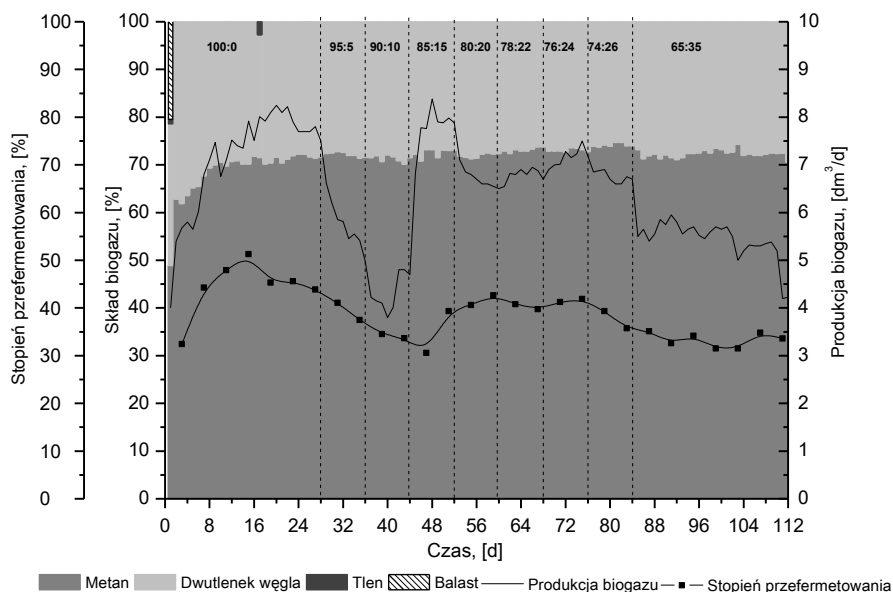
3.2. Wpływ odpadów tłuszczowych na efektywność procesu

Jednymi z najważniejszych parametrów opisujących efektywność procesu fermentacji są współczynnik produkcji metanu oraz stopień przefermentowania. Wartość wyżej omówionych parametrów w publikacjach dotyczących procesu kofermentacji w przypadku stabilizacji samych osadów ściekowych waha się w zakresie, odpowiednio 0,16–0,40 dm³/kg s.m.o._{dop.} (współczynnik wyraża objętość wytwarzanego gazu na kg doprowadzanej s.m.o.) oraz od 30 do 45% [9, 15, 20, 23, 33]. W pracach tych autorzy po aplikacji odpadów o wysokiej zawartości tłuszczu odnotowywali zwiększenie efektywności procesu. Przykładowo Davidsson i in. [9] po aplikacji osadów z separatorów tłuszczu z restauracji (dodatek 10–30% w przeliczeniu na suchą masę organiczną) odnotował zwiększenie współczynnika produkcji metanu o 27%. Natomiast Luostarinen i in. [20] oraz Neczaj i in. [23] dla mieszaniny osadów ściekowych oraz odpadów z separatorów tłuszczów pochodzących z zakładów mięsnych odnotowali wzrost współczynnika produkcji metanu odpowiednio o 66 i 16%. Podczas gdy Kabouris i in. [15] zaobserwowali 2,95-krotny wzrost współczynnika po doprowadzaniu do komór fermentacyjnych odwodnionych odpadów z odtłuszczaczy zlokalizowanych na terenie oczyszczalni ścieków. W przeprowadzonych badaniach w pierwszej fazie procesu (fermentacja samych osadów ściekowych) średnia wartość współczynnika produkcji biogazu oraz stopnia przefermentowania kształtowała się odpowiednio na poziomie 0,33 dm³/kg s.m.o._{dop.} oraz 44% (rysunek 4 i 5).

W porównaniu do próby kontrolnej po aplikacji dodatkowego substratu do komory fermentacyjnej odnotowano obniżenie produkcji biogazu (rysunek 4 i 5). Największy spadek współczynnika produkcji biogazu odnotowano po wprowadzeniu do reaktora dwóch pierwszych mieszanin kofermentacyjnych. W tej fazie badań zaobserwowano również najniższą w całym cyklu badawczym wartość tego parametru (0,16 dm³/kg s.m.o._{dop.}). W 20 dobie od dnia rozpoczęcia kofermentacji wartość współczynnika wzrosła do poziomu zbliżonego jak dla próby kontrolnej (0,33 dm³/kg s.m.o._{dop.}). Po osiągnięciu tego maksimum (0,32 dm³/kg s.m.o._{dop.}) odnotowano systematyczne obniżanie współczynnika produkcji biogazu. Tendencja ta była najbardziej wyraźna dla przedziału czasowego, w którym do reaktora dozowano mieszaninę

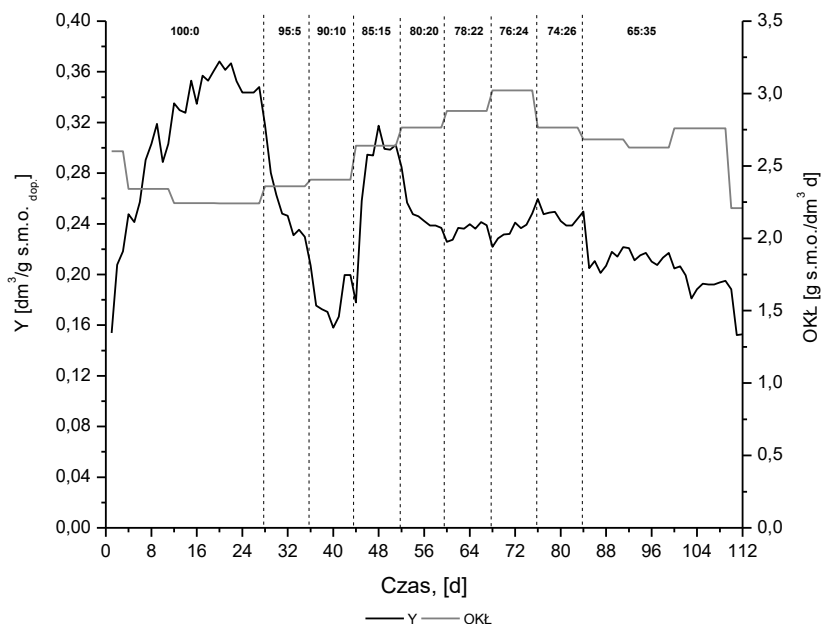
z 20% dodatkiem kosubstratu. W kolejnych dobach procesu wartość parametru wynosiła ok. $0,21 \text{ dm}^3/\text{kg s.m.o.}_{\text{dop}}$. Po zwiększeniu udziału procentowego odpadów tłuszczowych w mieszaninie kofermentacyjnej do 35% zaobserwowano 10% obniżenie współczynnika produkcji biogazu.

Analogiczny trend jak dla produkcji biogazu odnotowano dla stopnia przefermentowania. W trakcie kofermentacji wartość tego parametru wahała się od 36,75 do 42,65% (rysunek 4). Jedynie w przypadku składu biogazu zaobserwowano pozytywny wpływ kosubstratu na proces stabilizacji osadów ściekowych (rysunek 4). Średnia zawartość metanu w biogazie dla próby kontrolnej wynosiła ok. 69%, podczas gdy dla kofermentacji wzrosła do poziomu 72,5%.



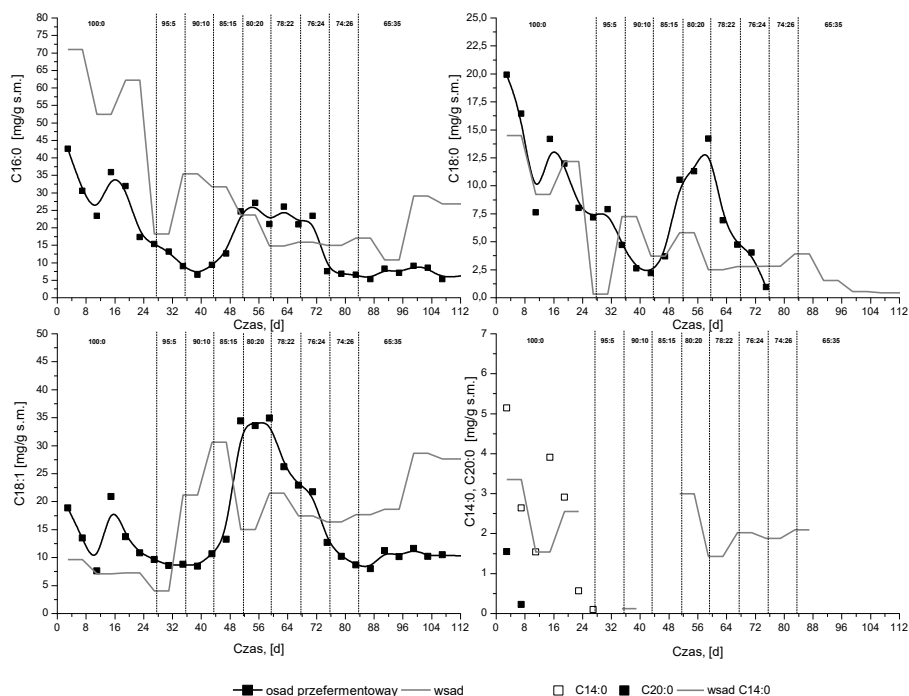
Rys. 4. Skład biogazu, dobową produkcję biogazu oraz stopień przefermentowania w trakcie badań

Fig. 4. Biogas composition, daily biogas production and VS removal during in the study



Rys. 5. Zmiany współczynnika produkcji biogazu (Y) oraz obciążenia reaktora ładunkiem zanieczyszczeń organicznych (OKŁ) obserwowane w trakcie badań
Fig. 5. Variance of biogas yield (Y) and organic loading rate (OLR) observed in the study

Obciążenie reaktorów organicznym ładunkiem zanieczyszczeń (OKŁ) dla próby kontrolnej wahało się od 2,24 do 2,60 g/dm³d (rysunek 5). Znacznie wyższe wahania parametru zaobserwowano podczas kofermentacji (wartość w przedziale od 2,35 do 3,02 g/dm³d). Niższa produkcja biogazu przy wahaniami OKŁ zawartych w przedziale od 1,56 do 4,41 g/dm³d, czyli w zakresie wartości testowanych w publikacjach [9, 15, 20, 23, 33] dotyczących kofermentacji osadów ściekowych oraz odpadów tłuszczowych sugeruje, że zakłócenie aktywności metabolicznej mikroorganizmów może być wynikiem zbyt wysokiego stężenia LCFAs. W celu weryfikacji tej hipotezy w czasie całego cyklu badawczego monitorowano zmiany stężeń wyższych kwasów tłuszczowych (rysunek 6).



Rys. 6. Stężenia różnych wyższych kwasów tłuszczowych (kwas mirystynowy (C14:0), kwas palmitynowy (C16:0), kwas stearynowy (C18:0), kwas oleinowy (C18:1) i kwas arachidowy (C20:0) obserwowane w trakcie badań

Fig. 6. Concentrations of different LCFAs (myristic (C14:0), palmitic (C16:0), stearic (C18:0), oleic (C18:1) and arachidic (C20:0) acid) observed in the study

Obserwowane zmiany zawartości LCFAs w materiale prefermentowanym potwierdzają, że ich skład jest uzależniony od pochodzenia odpadu tłuszczowego. W przypadku odpadów tłuszczowych z rzeźni najwyższy udział procentowy jak pokazują badania Salminen i in. [31] oraz Neczaj i in. [23] ma kwas palmitynowy. Akumulowany jest on jak sugerują pracę Lalman i Bagley [18, 19] w wyniku degradacji kwasu oleinowego oraz linolowego. Nieco inną sytuację obserwowano w trakcie zaprezentowanych badań. W początkowej fazie prowadzenia procesu (próba kontrolna) w osadzie prefermentowanym dominującym kwasem tłuszczowym był kwas palmitynowy (heksadekanowy), stanowił on ok. 50% wszystkich analizowanych w ramach badań LCFAs, podczas gdy

średnia procentowa zawartość kwasu stearynowego (oktadekanowy) oraz oleinowego wynosiła odpowiednio 21,5 i 24,5%. W trakcie kofermentacji zmienił się udział procentowy wymienionych kwasów – zawartość kwasu palmitynowego oscylowała ok. $40 \pm 4\%$, podczas gdy średni poziom kwasu oleinowego kształtował się na pułapie ok. $51,5 \pm 8,6\%$. Natomiast zawartość kwasu stearynowego stopniowo malała; w 79 dobie procesu jego stężenie spadło poniżej progu wykrywalności. Stan ten utrzymywał się do końca badań. Zmiany te korespondowały z wahaniami stężenia kwasu oktadekanowego we wsadzie. Natomiast udział procentowy kwasu oleinowego oraz palmitynowego w mieszaninach kofermentacyjnych był porównywalny, podczas gdy dla próby kontrolnej we wsadzie dominował kwas heksadekanowy.

Na początku procesu w osadzie odprowadzanym z reaktora stężenia kwasów tłuszczowych biorąc pod uwagę cały cykl badawczy kształtowały się na wysokim poziomie. W miarę trwania stabilizacji zmieszanych osadów ściekowych odnotowano systematyczny spadek ich stężenia do poziomu 15,28, 9,61 oraz 7,15 mg/g s.m. odpowiednio dla kwasu palmitynowego, oleinowego oraz stearynowego. W początkowej fazie po rozpoczęciu kofermentacji nie odnotowano istotnych zmian stężeń kwasów w osadzie przefermentowanym. Dopiero po wprowadzaniu do reaktora mieszaniny z 10% dodatkiem odpadów tłuszczowych zaobserwowano stopniowy wzrost stężeń poszczególnych kwasów tłuszczowych. Dla wszystkich kwasów maksimum przypadło w okresie aplikacji do komory fermentacyjnej mieszaniny z 20% udziałem odpadów tłuszczowych. Stężenie kwasu palmitynowego, stearynowego oraz oleinowego wynosiło odpowiednio 27,05, 14,19 oraz 34,38 mg/g s.m. ($684,73$, $285,29$, $848,73$ mg/dm³). Po osiągnięciu tego ekstremum stężenia LCFAs w osadzie przefermentowany stopniowo malało, aby ostatecznie (około 74 doby procesu) ustabilizować się dla kwasu palmitynowego oraz oleinowego na poziomie odpowiednio 6,76 oraz 10,16 mg/g s.m.

Podawane w literaturze stężenia wyższych kwasów tłuszczowych uznawane za odpowiedzialne za załamanie procesu wahają się w szerokim zakresie. Związane jest to z charakterystyką populacji mikroorganizmów odpowiedzialnych za przemiany zachodzące podczas fermentacji oraz warunkami jego prowadzenia [12]. Wartości stężeń hamujących żywotność komórki podawane w literaturze są stosunkowo niskie, i dla IC₅₀ (ang. *inhibitory concentration*) wynoszą ponad 1500 mg/dm³ dla

kwasu stearynowego [32], ponad 1100 mg/dm³ dla kwasu palmitynowego [26] i 30–300 mg/dm³ dla kwasu oleinowego [12]. Wskazuje to, że niska efektywność procesu prawdopodobnie była wynikiem wysokiego stężenia kwasu oleinowego.

4. Podsumowanie i wnioski

Wykonana w ramach pracy ocena możliwości zastosowania odpadów tłuszczowe z wytwórni estrów metylowych kwasów tłuszczowych jako kosubstratu w procesie stabilizacji osadów ściekowych pokazała, że ich dodatek negatywnie wpływa na efektywność fermentacji. W porównaniu do próby kontrolnej odnotowano zmniejszenie współczynnika produkcji biogazu oraz stopnia przefermentowania odpowiednio o 50 i 16,5%. Jednym pozytywnym bezpośrednim efektem zastosowania kofermentacji było zwiększenie zawartości metanu w biogazie.

Prawdopodobną przyczyną takiego stanu rzeczy było odnotowywane w trakcie procesu wysokie stężenie jednego z najbardziej toksycznych wyższych kwasów tłuszczowych. Stężenie kwasu oleinowego, bo o nim mowa znacznie przekraczało poziom uznawany w literaturze za inhibitujący. Niestety zakres prowadzonych badań nie pozwala wykluczyć obecności innych czynników mogących hamować proces. Wykluczono jedynie opcję o negatywnym wpływie stężenia amoniaku.

Literatura

1. **Angelidaki I., Sanders W.:** *Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants.* Rev Environ Sci Biotechnol. 3. 117–129 (2004).
2. **Bień J., Grosser A., Neczaj E., Worwąg M., Celary P.:** *Co-digestion of sewage sludge with different organic wastes: a review.* Polish journal of environmental studies. 2. 24–30 (2010).
3. **Caicedo J. R., van der Steen N. P., Arce O., Gijzen H. J.:** *Effect of total ammonia nitrogen concentration and pH on growth rates of duckweed (*Spirodela polyrrhiza*).* Water Res. 34(15). 3829–3835 (2000).
4. **Callaghan F.J., Wase D.A.J., Thayanithy K., Foster C.F.:** *Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure.* Biomass and Bioenergy. 22 (1). 71–77 (2002).
5. **Casado A.G., Alonso Hernandez E.J., Espinosa P., Vilchez J.L.:** *Determination of total fatty acids (C8-C22) in sludges by gas chromatography-mass spectrometry.* Journal of Chromatography A.826. 49–56 (1998).

6. **Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S.:** *Inhibition of Anaerobic Digestion Process: A Review*. *Bioresource Technology*. 99. 4044–4064 (2008).
7. **Cho H.S., Moon H.S., Lim J.Y., Kim J.Y.:** *Effect of long chain fatty acids removal as a pretreatment on the anaerobic digestion of food waste*. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 15(1). 82–89 (2013).
8. **Cirne D.G., Paloumet X., Björnsson L., Alves M.M., Mattiasson B.:** *Anaerobic digestion of lipid-rich waste – Effects of lipid concentration*. *Renewable Energy*. 32. 965–975 (2007).
9. **Davidsson A., Lovstedt C., Jansen J.L., Gruvberger C., Aspegren H.:** *Co-digestion of grease trap sludge and sewage sludge*. *Waste Manage.* 28 (6). 986–992 (2008).
10. **De Baere L.A., Devockt M., Van Assche P., Verstraete W.O.:** *Influence of high NaCl and NH₄Cl salt levels on the anaerobic digestion process*. *Water Research*. 18. 543–548 (1984).
11. **Ferenc Z., Pikoń K.:** *Przegląd rodzajów i ilości odpadów tłuszczowych i olejowych w Polsce*. *Archives of Waste Management and Environmental Protection*. 2. 69–80 (2005).
12. **Fernández A., Sánchez A., Font X.:** *Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin*. *Biochemical Engineering Journal*. 26. 22–28 (2005).
13. **Fijalkowski K., Grosser A.:** *Optimisation of extraction of LCFA's in sewage sludge and their mixtures with animal grease wastes for co-fermentation*. *Book of Abstracts of the 4th international conference on Advances in sustainable sewage sludge management, Szczyrk, Poland, 3–5 December 2012, 27.*
14. **Hartmann, H., Ahring, B.K.:** *Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: influence of co-digestion with manure*. *Water Res.* 39. 1543–1552 (2005).
15. **Kabouris J.C., Tezel U., Pavlostathis S. G., Engelmann M., Dulaney J., Gillette R.A., Todd A.C.:** *Methane recovery from the anaerobic co-digestion of municipal sludge and FOG*, *Bioresource Technology*, 100, 3701–3705 (2009).
16. **Krzemieniewski M., Zieliński M., Dębowski M.:** *Wpływ termicznego przetworzenia i enzymatycznej hydrolizy biomasy sorgo (*Sorghum bicolor*) na efektywność wytwarzania biogazu w procesie fermentacji metanowej*, *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)*, 13. 1081–1092 (2011).
17. **Lalman J.A., Bagley D.M.:** *Anaerobic degradation and methanogenic inhibitory effects of oleic and stearic acids*. *Water Research*. 35. 2975–2983 (2001).

18. **Lalman J.A., Bagley D.M.:** *Anaerobic degradation and inhibitory effects of linoleic acid.* Water Research. 34, 4220–4228 (2000).
19. **Lossie U., Pütz P.:** *Targeted control of biogas plants with the help of FOS/TAC.* Practice Report Hach-Lange. Available from: <<http://www.nl.hach-lange.be>>. 2008.
20. **Luostarinen S., Luste S., Sillanpää M.:** *Increased biogas production at wastewater treatment plants through co-digestion of sewage sludge with grease trap sludge from a meat processing plant.* Bioresour. Technol.. 100. 79–85 (2009).
21. **Malej J.:** *Wybrane problemy przeróbki osadów ściekowych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 2. 39–69 (2000).
22. **Murto M., L. Björnsson, Mattiasson B.:** *Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure.* J. Environ. Manage. 70. 101–107 (2004).
23. **Neczaj E., Bień J., Grosser A., Worwąg M., Kacprzak M.:** *Anaerobic treatment of sewage sludge and grease traps sludge in continuous co-digestion.* Global NEST Journal. 14. 2., 141–148 (2012).
24. **Neczaj E., Grosser A.:** *Najnowsze trendy w fermentacji metanowej osadów ściekowych – artykuł przeglądowy.* III Ogólnopolska Konferencja Szkoleniowa – Metody zagospodarowania osadów ściekowych. 13–14 lutego Chorzów. 97–109 (2012).
25. **Oh S., Martin A.:** *Long chain fatty acids degradation in anaerobic digester: thermodynamic equilibrium consideration.* Process Biochem. 45. 335–345 (2010).
26. **Pereira, M.A., Pires, O.C., Mota, M., Alves, M.M.:** *Anaerobic biodegradation of oleic and palmitic acids: evidence of mass transfer limitation caused by long chain fatty acid accumulation onto anaerobic sludge.* Biotechnology and Bioengineering. 92 (1). 15–23 (2005).
27. **Poggi-Varaldo HM, Tingley J, Oleszkiewicz J.:** *Inhibition of growth and acetate uptake by ammonia in batch anaerobic digestion.* J Chem Tech Biotechnol.52.135–43 (1991).
28. **Riau V., De la Rubi, M.A., Perez M.:** *Temperature-phased anaerobic digestion(TPAD) to obtain class Abiosolids: a semi-continuous study.* Bioresource Technol. 101 (8). 2706–2712 (2010).
29. **Sadecka Z.:** *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków.* Wydawnictwo Seidel-Przywecki. Sp. z o.o. Wydanie Pierwsze. 2010.
30. **Salminen E., Rintala J.:** *Anaerobic digestion of organic solid poultry slaughterhouse waste – a review.* Bioresource Technology. 83. 13–26 (2002).

31. Salminen, E., Rintala, J., Lokshina, L.Ya., Vavilin, V.A.: *Anaerobic batch degradation of solid poultry slaughterhouse waste*. Water Science and Technology. 41 (3), 33–41 (2000).
32. Shin, H.-S., Kim, S.-H., Lee, C.-Y., Nam, S.-Y.: *Inhibitory effects of long-chain fatty acids on VFA degradation and beta-oxidation*. Water Science and Technology. 47 (10). 139–146 (2003).
33. Wan C., Zhou Q., Fu G., Li Y.: *Semi-continuous anaerobic co-digestion of thickened waste activated sludge and fat, oil and grease*. Waste Management. 31. 752–1758 (2011).
34. Worwą M., Neczaj E., Grosser A., Krzemińska D.: *Methane production from fat-rich materials*, Civil and Environmental Engineering Reports, 6. 147–162 (2011).
35. Zawieja I., Barański M., Malkowski M.: *Pozyskiwanie biogazu w procesie stabilizacji beztlenowej termicznie modyfikowanych osadów ściekowych*. Inżynieria i Ochrona Środowiska. 13 (3). 185–196 (2010).
36. Zawieja I., Wolny L., Wolski P.: *Influence of excessive sludge conditioning on the efficiency of anaerobic stabilization process and biogas generation*. Desalination. 222. 374–381 (2008).
37. Zawieja I., Wolski P., Wolny L.: *Wpływ chemicznego kondycjonowania na parametry fizyczno-chemiczne przefermentowanych osadów ściekowych*. Inżynieria i Ochrona Środowiska. 11 (3). 387–396 (2008).
38. Zieliński M.; Dębowski M.; Krzemieniewski M.: *Wpływ sposobu wstępnego preparowania odpadów poubojowych na ilość i skład powstającego biogazu w warunkach fermentacji termofilowej*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 12. 895–907 (2010).

Semi-continuous Anaerobic Co-digestion of Mixed Sewage Sludge and Waste Fats of Vegetable Origin

Abstract

Anaerobic digestion (AD) is the most often applied technique for sewage sludge stabilization at medium and large wastewater treatment plants. Nonetheless, the application of AD to sewage sludge stabilization is often limited by long retention time and low VS (volatile solid) removal. For this reason in recent years a number of studies have been focused on optimize anaerobic digestion processes. One of the most interesting options for improving anaerobic digestion yields is co-digestion, namely simultaneous decomposition of a homogenous mixture of at least two biodegradable wastes.

Fat-rich materials are attractive substrate for AD due to the high organic matter content of waste and high energetic potential. It is estimated that about 1,014 dm³ methane at STP (standard temperature and pressure) can be produced from 1 g VS lipids, while only 0,415, 0,496 dm³ can be produced respectively from 1 g VS carbohydrate and protein. However, due to inhibitory effect of intermediate compounds (LCFAs – long chain fatty acids) and operational problems, such as: hindrance, sedimentation clogging, scum formation, and flotation of biomass, separate AD of this waste ended with failure.

The aim of the current study was to investigate how the co-digestion of fats of vegetable origin (FV) and mixed sewage sludge affected the performance of the anaerobic digestion (AD) process.

The process was carried out at mesophilic conditions (37°C) in continuous stirred-tank reactor (CSTR) with working liquid volume equal to 6,5 dm³. The reactors were operated in draw-and fill mode (on a daily basis). The digestion was examined in semi-continuous mode at sludge retention time of 10 days and the organic loading rate maintained in the range 2,24–3,02 g/dm³·d. During the start-up period the digester was fed only sewage sludge. Co-digestion process was initiated after achievement of stable working parameters of bioreactor for sewage sludge digestion. Addition of fat in the feedstock was gradually increased up to 35%.

Anaerobic process state indicators such as: biogas production, biogas composition, pH, alkalinity and volatile fatty acids (VFA) were used to monitor a digestion. Furthermore, the LCFAs concentrations were measured in a feed and digested sludge.

The results showed that use of FV as a co-substrate adversely affects the efficiency of the process. Comparing digestion of MSS alone with co-digestion of wastes, it was shown that co-digestion resulted in lower biogas production and VS removal. Biogas yields for co-digestion mixtures were between 0,16 and 0,32 dm³/g VS added, while volatile solid (VS) removal ranged from 36,75 to 42,65%. However average biogas yield and VS degradation degree observed during fermentation of the MSS (mixed sewage sludge) alone were 0,33 dm³/g VS added and 44%, respectively. Only for biogas composition noted the positive effect of mixed sewage sludge co-fermentation with FV.

The study showed that the concentration of ammonia generated in this experiment did not inhibit anaerobic digestion.

It was found that oleic acid, which is one of the most toxic long chain fatty acids, was present at concentrations (reached a maximum value of 34,38 mg/g TS) within the ranges for which inhibition of methanogenesis has been reported. This suggests that the low efficiency of the process was probably caused a high concentration of oleic acid.