

**POLSKA AKADEMIA NAUK
KOMITET INŻYNIERII ŚRODOWISKA**

MONOGRAFIE

vol. 98

**WSPÓŁFERMENTACJA OSADÓW ŚCIEKOWYCH
I WYBRANYCH KOSUBSTRATÓW
JAKO METODA EFEKTYWNEJ BIOMETANIZACJI**

Agnieszka Montusiewicz

LUBLIN 2012

Recenzent:

Prof. dr hab. inż. Ewa Klimiuk, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

Komitet Redakcyjny:

prof. dr hab. Lucjan Pawłowski – Redaktor Naczelny
prof. dr hab. inż. Wojciech Adamski
prof. dr hab. inż. Anna Anielak
prof. dr hab. inż. Kazimierz Banasik
prof. dr hab. inż. Stanisław Biedugnis
prof. dr hab. inż. January Bień
prof. dr hab. inż. Ryszard Błażejowski
prof. dr hab. inż. Michał Bodzek
dr hab. Marzenna Dudzińska prof. PL
prof. dr hab. inż. Lech Dzienis
prof. dr hab. inż. Janusz Jeżowiecki
prof. dr hab. inż. Andrzej Jędrczak
dr hab. inż. Katarzyna Juda-Rezler, prof. PW
dr hab. inż. Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, prof. PW
prof. dr hab. inż. Krystyna Konieczny
prof. dr hab. inż. Piotr Kowalik, czł. PAN
dr hab. inż. Piotr Koszelnik, prof. PRz
prof. dr hab. inż. Andrzej Królikowski
prof. dr hab. inż. Mirosław Krzemieniewski
prof. dr hab. inż. Marian Jacek Łączny
dr hab. inż. Izabela Majchrzak-Kucęba
prof. dr hab. inż. Marian Mazur
prof. dr hab. inż. Maciej Mazurkiewicz
dr hab. inż. Jacek Mąkinia
prof. dr hab. inż. Korneliusz Miksch
prof. dr hab. inż. Wojciech Nowak
prof. dr hab. inż. Hanna Obarska-Pempkowiak
prof. dr hab. inż. Krystyna Olańczuk-Neyman
prof. dr hab. inż. Józef Pacyna
prof. dr hab. inż. Jan Pawelek
dr hab. Artur Pawłowski, prof. PL
prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch
prof. dr hab. inż. Czesława Rosik-Dulewska
prof. dr hab. inż. Jerzy Sobota
prof. dr hab. inż. Marek Sozański
prof. dr hab. inż. Kazimierz Szymański
dr hab. inż. Grzegorz Wielgosiński
prof. dr hab. inż. Tomasz Winnicki
prof. dr hab. Roman Zarzycki
prof. dr hab. inż. Jerzy Zwoździak

© Komitet Inżynierii Środowiska PAN

ISBN: 978-83-89293-19-0

DRUK

TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak

www.agencjatop.pl

Spis treści

	str.
WYKAZ WYBRANYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ	5
WSTĘP	7
1. CEL PRACY	11
2. PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA	12
2.1. Osady ściekowe jako substrat w procesie fermentacji	13
2.2. Parametry i warunki prowadzenia procesu fermentacji	15
2.3. Charakterystyka kosubstratów stosowanych do współfermentacji z osadami ściekowymi.....	18
2.4. Czynniki wpływające na efektywność procesu współfermentacji.....	31
2.4.1. Testy porcjowe (statyczne)	32
2.4.2. Eksperymenty w warunkach quasi-przepływowych.....	38
2.4.3. Eksperymenty w skali pilotowej i technicznej.....	45
3. METODYKA BADAŃ	48
3.1. Materiał badań - substrat podstawowy i kosubstraty.....	48
3.2. Stanowisko badawcze.....	52
3.3. Założenia i opis eksperymentów.....	54
3.3.1. Założenia wstępne.....	54
3.3.2. Współfermentacja osadów ściekowych i biofrakcji (serie 1.1-1.4).....	55
3.3.3. Współfermentacja osadów ściekowych i wywaru gorzelnianego (serie 2.1-2.3)	56
3.3.4. Współfermentacja osadów ściekowych z biofrakcją i wywarem gorzelnianym (serie 3.1-3.5)	57
3.4. Metody analityczne.....	58
3.5. Interpretacja wyników badań	60
4. WYNIKI BADAŃ	67
4.1. Współfermentacja osadów ściekowych i biofrakcji (serie 1.1-1.4).....	67
4.2. Współfermentacja osadów ściekowych i wywaru gorzelnianego (serie 2.1-2.3)	80
4.3. Współfermentacja osadów ściekowych z biofrakcją i wywarem gorzelnianym (serie 3.1-3.5).....	90
4.4. Bilans energetyczny procesu fermentacji.....	105
5. DYSKUSJA WYNIKÓW	111
6. WNIOSKI	123
BIBLIOGRAFIA	124

WYKAZ WYBRANYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

AGD, 2PAD	– fermentacja z wydzieloną fazą kwaśną w I stopniu,
AGF	– fermentacja o wydłużonym wieku osadu z recyrkulacją osadu zagęszczonego metodą flotacyjną w warunkach anoksycznych,
AMBR	– beztlenowe złożo biologiczne z migrującą (ruchomą) warstwą,
ANANOX	– dwustopniowy, beztlenowo-anoksyczno-tlenowy proces biologicznego oczyszczania ścieków
AOX	– adsorbowalne organicznie związane chlorowce,
ASBR	– sekwencyjny reaktor beztlenowy,
B	– biofrakcja,
BR	– biomasa roślinna,
ChZT	– chemiczne zapotrzebowanie na tlen,
ChZT _{rozp}	– chemiczne zapotrzebowanie na tlen w odniesieniu do substancji rozpuszczonych,
ESR	– fermentacja o wydłużonym wieku osadu z recyrkulacją osadu przefermentowanego zagęszczonego mechanicznie,
f_{N-NH_4}	– współczynnik amonifikacji,
FOK	– frakcja organiczna odpadów komunalnych,
f_{P-PO_4}	– współczynnik uwalniania fosforanów,
GB ₂₁	– manometryczna metoda wyznaczania potencjału biogazowego,
GŚB	– gnojowica świńska i bydłęca,
HRT	– hydrauliczny czas zatrzymania,
K	– odpady z produkcji kawy „instant”,
k	– stała szybkości produkcji biogazu,
LKT	– lotne kwasy tłuszczowe,
$L_{smo\ dop}$	– ładunek związków organicznych smo_{dop} we wsadzie zasilającym reaktor,
M	– osady ściekowe mieszane (wstępny i nadmierny),
$N-NH_4^+$	– azot amonowy,
$N-NO_3^-$	– azot azotanowy,
N_{og}	– azot ogólny,
O	– obornik,
OB	– odpady browarnicze,
OC	– odpady cukiernicze,
ODC	– odcieki ze składowiska odpadów komunalnych o średnim wieku,
ODCS	– odcieki ze składowiska odpadów komunalnych o długim wieku,
ODZ	– odpady zwierzęce,
OK	– odchody kurze,
OL	– odpady z ekstrakcji oleju rzepakowego,
OLR	– obciążenie objętości reaktora ładunkiem związków organicznych,
ON	– osad nadmierny,

OPS	–	odpady z przemysłu ziemniaczanego,
OSA	–	system z komorą beztlenową pomiędzy osadnikiem wtórnym i komorą napowietrzania,
OT	–	odpady tłuszczowe,
OW	–	osad wstępny,
OWC	–	odchody owcze i kozie,
OWO	–	ogólny węgiel organiczny,
OWOT	–	segregowane „u źródła” odpady owocowo-warzywne z targowisk,
OZ	–	odchody zwierzęce,
PCB	–	polichlorowane bifenyle,
PK	–	pomiot kurzy,
$P-PO_4^{3-}$	–	fosfor fosforanowy,
Q_{CH_4}	–	dobowa produkcja metanu,
SC	–	sok cebulowy uzyskany z ekstrakcji odpadów cebuli,
sm	–	sucha masa,
sm_{dop}	–	sucha masa we wsadzie zasilającym reaktor,
smo	–	sucha masa organiczna,
smo_{dop}	–	sucha masa organiczna we wsadzie zasilającym reaktor,
smo_{us}	–	sucha masa organiczna usunięta w procesie fermentacji,
sm_{us}	–	sucha masa usunięta w procesie fermentacji,
SRT	–	wiek osadu,
TŁ	–	odpady z łapaczy tłuszczu w zakładach mięsnych,
TŁO	–	odpady poflotacyjne z oczyszczalni ścieków,
TŁR	–	odpady poflotacyjne z restauracji i zakładów produkcji garmażeryjnej,
TPAD	–	fermentacja dwustopniowa o zmiennej temperaturze faz,
TŻ	–	treści żołądkowe bydła,
UASB	–	reaktor z biomasą zawieszoną i wznoszącym przepływem,
V_{max}	–	stała odpowiadająca maksymalnej produkcji biogazu,
W	–	wywar gorzelniany,
WKF	–	wydzielona (zamknięta) komora fermentacji,
WWA	–	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne,
Y_b	–	wydajność produkcji biogazu,
Y_m	–	wydajność produkcji metanu,
η	–	stopień usuwania analizowanego wskaźnika,
η_F	–	stopień przefermentowania.

WSTĘP

W oczyszczalniach ścieków komunalnych, stabilizacja i ostateczne unieszkodliwianie osadów stanowią poważny problem zarówno z uwagi na złożoność procesów technologicznych, jak i ich wysokie koszty. W Polsce ilość osadów ściekowych wymagających przeróbki szacuje się na 1-2% objętości dopływających ścieków, ale koszt budowy i eksploatacji instalacji przeznaczonej do tego celu stanowi ok. 50% kosztów ogólnych oczyszczalni (Bień, 2007).

W ostatnim dziesięcioleciu, na skutek wprowadzenia do praktyki inżynierskiej rozwiązań technologicznych polegających na zintegrowanym usuwaniu związków węgla, azotu i fosforu (Rulkens, 2008), nastąpił wzrost ilości osadów – w Unii Europejskiej z 7,3 do 9,9 mln ton suchej masy w skali roku (kontrakt DG. ENV. G4/ETU, 2008), natomiast w Polsce z 359,8 do 526,7 tys. ton suchej masy na rok (Rocznik Statystyczny RP, 2011). Zmiany odnotowane w warunkach polskich były efektem modernizacji istniejących obiektów, ale wynikały również z rozwoju infrastruktury wodno-ściekowej i włączenia nowych użytkowników do zbiorczych systemów kanalizacji. Prognozy na najbliższy okres (2020 r.) przewidują utrzymanie tendencji wzrostowej i wytworzenie 13,1 mln ton suchej masy osadów ściekowych w krajach członkowskich UE (kontrakt DG. ENV. G4/ ETU, 2008), w tym 731 tys. ton suchej masy w Polsce (Monitor Polski, 2006).

W tej sytuacji szczególnie ważne jest stosowanie rozwiązań technologicznych zgodnych z zasadami zrównoważonego rozwoju. Zrównoważona gospodarka osadami ściekowymi umożliwia odzyskiwanie (wykorzystanie) wartościowych składników lub przetwarzanie osadów w użyteczne produkty (w tym energię) przy akceptowalnym poziomie kosztów, oraz pozwala na ograniczenie negatywnego oddziaływania osadów na środowisko (Rulkens, 2008).

Początkowo podejmowano działania prowadzące do zmniejszenia ilości osadów wytwarzanych podczas oczyszczania ścieków. Wykazano, że przyrost osadu nadmiernego można ograniczyć zapewniając warunki korzystne dla intensyfikacji lizy komórek (Mason i in., 1986). Wymagało to jednak ozonowania osadu czynnego, zwiększenia stężenia tlenu rozpuszczonego lub podniesienia temperatury procesu. Inny sposób polegał na rozprężeniu procesów metabolicznych (uncoupling metabolism), co realizowano wprowadzając komorę beztlenową pomiędzy osadnikiem wtórnym a komorą napowietrzania (system OSA oxic-settling-anaerobic). Stosowano także stymulację rozwoju pierwotniaków w osadzie czynnym (Wei i in., 2003). Chociaż skuteczność proponowanych rozwiązań została dobrze udokumentowana, to jednak z uwagi na wysokie

koszty, są rzadko wprowadzane do praktyki, a nacisk kładzie się raczej na doskonalenie metod stabilizacji osadów.

Obecnie dużym zainteresowaniem cieszy się metoda stabilizacji beztlenowej, zapewniająca efektywne wytwarzanie energii z osadów (Appels i in., 2011) dzięki intensyfikacji produkcji biogazu. W tym zakresie można wyróżnić trzy kierunki badawcze. W pierwszym, stabilizację beztlenową poprzedza się dezintegracją osadów, która ma na celu zwiększenie ich biodegradowalności. Można to uzyskać stosując metodę mechaniczną (mielenie, kawitacja akustyczna, kawitacja hydrodynamiczna) (Nah i in., 2000; Xie i in., 2007; Machnicka i in., 2009), termiczną (hydroliza termiczna, wymrażanie) (Kepp i in., 2000; Montusiewicz i in., 2010), chemiczną (hydroliza zasadowa lub kwaśna, ozonowanie) (Bień i Zawieja, 2005; Jan i in., 2008; Salsabil i in., 2010) lub biologiczną (działanie enzymów) (Hasegawa i in., 2000). Wymienione metody prowadzą do dezintegracji i homogenizacji osadu, zmniejszenia jego objętości i zwiększenia podatności na odwadnianie, a w niektórych przypadkach również do higienizacji osadu (Pérez-Elvira i in., 2006). Wzrost stopnia upłynnienia i uwalniania materiału wewnątrzkomórkowego zapewnia intensyfikację produkcji biogazu oraz wysoko efektywną degradację osadów (Elliott i Mahmood, 2007). Za najbardziej skuteczną uznaje się hydrolizę termiczną, która zwiększa wydajność biogazu o 50% (Appels i in., 2008). Dezintegrację osadów przed ich beztlenową stabilizacją zaleca się stosować zwłaszcza w przypadku komór fermentacyjnych eksploatowanych w warunkach wysokich obciążeń (hydraulicznych i obciążeń ładunkiem związków organicznych).

Według koncepcji drugiej, produkcję biogazu zwiększa się, stosując układy dwustopniowe o zróżnicowanych warunkach środowiskowych. Jako przykłady można wymienić fermentację z wydzieloną fazą kwaśną w I stopniu (AGD – Acid/Gas Phased Digestion lub 2PAD) i fermentację dwustopniową o zmiennej temperaturze faz (TPAD – Temperature Phased Anaerobic Digestion) (Kabouris i in., 2009 a). Stosowane są również układy trzystopniowe, stanowiące połączenie metod AGD i TPAD (Schafer i in., 2002). Ponadto, wprowadza się rozwiązania polegające na wydłużaniu wieku osadu. W tym celu do komory WKF recyrkuluje się osad przefermentowany, po jego zagęszczeniu mechanicznym (ESR – Extended Solids Retention) lub flotacyjnym w warunkach anoksycznych (AGF – Anoxic Gas Flotation) (White Paper on High Performance Anaerobic Digestion, 2004). Wprowadzenie wymienionych metod może być jednak kosztowne i trudne technicznie z uwagi na konieczność modernizacji istniejących obiektów, a także problemy eksploatacyjne.

Zastosowanie współfermentacji (kofermentacji), polegającej na symultanicznym beztlenowym rozkładzie osadów ściekowych i odpowiednio dobranych

kosubstratów, umożliwia intensyfikację produkcji biogazu bez konieczności przebudowy istniejących obiektów, zapewnia także większą stabilność procesu. Podstawową przesłanką do implementacji tej metody jest wykorzystanie rezerw czynnej objętości komór (sięgających w warunkach eksploatacyjnych nawet 30%) (Braun, 2002) i zwiększenie obciążenia reaktorów ładunkiem związków organicznych (Montusiewicz, 2008).

Przy doborze kosubstratów do współfermentacji z osadami ściekowymi należy uwzględnić potencjał biogazowy odpadów, ich skład chemiczny (szczególnie stężenie biodegradowalnych związków organicznych) oraz dostępność na lokalnym rynku. Kosubstraty, oprócz intensyfikacji produkcji biogazu i stabilnych warunków procesowych, powinny zapewnić odpowiednią jakość wód pofermentacyjnych i odpadów pofermentacyjnych. Decyzja dotycząca wdrożenia współfermentacji w warunkach technicznych musi również uwzględniać kwestię finansów. Analizując aspekty środowiskowe, społeczne i ekonomiczne uznać można, że proces współfermentacji dobrze wpisuje się w koncepcję zrównoważonego rozwoju i w najbliższej przyszłości może stać się rozwiązaniem stosowanym standardowo.

Pomimo intensywnych badań i licznych prób wprowadzenia współfermentacji do praktyki inżynierskiej (Braun i in., 2003; Alatríste-Mondragón i in., 2006; Bień i in., 2010), wiedza na temat wpływu określonych rodzajów kosubstratów na proces fermentacji osadów ściekowych jest nadal ograniczona. Do tej pory, najwięcej badań dotyczyło wykorzystania odpadów tłuszczowych (Davidsson i in., 2008; Kabouris i in., 2009 a, b; Luostarinen i in., 2009; Silvestre i in., 2011), frakcji organicznej odpadów komunalnych (Edelmann i in., 2000; Schmit i Ellis, 2001; Sosnowski i in., 2003; Bolzonella i in., 2006 a; Sosnowski i in., 2008) oraz odpadów owocowo-warzywnych (Dinsdale i in., 2000; Gómez i in., 2006; Lahdheb i in., 2009; Bouallagui i in., 2009). Autorzy prac wykazali wzrost produkcji biogazu w procesie współfermentacji w stosunku do osadów ściekowych, podali zalecane proporcje substratów i warunki operacyjne sprzyjające uzyskaniu korzystnych efektów oraz scharakteryzowali trudności procesowe. Jednak wiele odpadów o wysokim potencjale biogazowym nie było dotąd przedmiotem szczegółowych analiz, pomimo ich powszechnej dostępności na lokalnych rynkach (np. w obszarach rolniczych). Do tej grupy zaliczyć można produkty uboczne procesów technologicznych wytwarzane w małych zakładach przetwórstwa rolno-spożywczego, np. wywary z gorzeln rolniczych. Nie stosowano również jako kosubstratu mieszaniny frakcji organicznej odpadów komunalnych z odciekami ze składowisk. Nie został także rozpoznany wpływ kosubstratów na skład wód pofermentacyjnych, które

(z uwagi na recyrkulację do komór osadu czynnego) mogą oddziaływać na jakość ścieków oczyszczonych.

Prezentowana praca dotyczy wpływu wybranych kosubstratów na wydajność produkcji biogazu w oczyszczalniach ścieków komunalnych oraz na bilans energetyczny procesu fermentacji. W pracy przedstawiono przegląd aktualnego stanu wiedzy w zakresie współfermentacji osadów ściekowych i odpadów organicznych. Na podstawie eksperymentów wykazano możliwości oraz ograniczenia związane ze stosowaniem kosubstratów w postaci frakcji organicznej odpadów komunalnych zmieszanej z odciekami ze składowisk (biofrakcja) i wywaru gorzelnianego, do współfermentacji z osadami ściekowymi (w mieszaninach dwu- i trójskładnikowych).

Badania własne autorki w zakresie dotyczącym współfermentacji osadów ściekowych i biofrakcji prowadzono w ramach projektu zamawianego PBZ-MEiN 3/2/2006 „Inżynieria procesów ograniczania emisji oraz utleniania gazów szklarniowych i cieplarnianych”, zadanie IV.2 „Modyfikacje technologiczno-techniczne procesu jako działanie likwidujące emisję metanu u źródła”.

1. Cel pracy

Celem pracy jest poszerzenie wiedzy w zakresie współfermentacji osadów ściekowych z odpadami komunalnymi i produktami ubocznymi z przemysłu rolno-spożywczego. Jako kosubstraty wykorzystano frakcję organiczną odpadów komunalnych zmieszaną z odciekami pochodzącymi ze składowiska (biofrakcję) oraz wywar z gorzelnii rolniczej. Kosubstraty różniły się składem chemicznym, stężeniem łatwo rozkładalnych substancji organicznych, proporcją C/N/P oraz zasadowością, i były stosowane w różnym stężeniu w mieszaninach dwu- i trój-składnikowych. Wpływ kosubstratów na fermentację metanową oceniano na podstawie:

- stopnia przefermentowania i sprawności usuwania związków organicznych,
- stabilności procesu na podstawie odczynu, zasadowości oraz stężenia lotnych kwasów tłuszczowych,
- współczynników amonifikacji i uwalniania fosforu fosforanowego stanowiących miarę uwalniania związków biogenych do wód pofermentacyjnych,
- wydajności biogazu/metanu w zależności od dawki i rodzaju kosubstratu,
- potencjału biogazu w odpadach pofermentacyjnych na podstawie krzywej zmian objętości biogazu w czasie,
- zysków energetycznych w efekcie wprowadzenia kosubstratu/kosubstratów.

Badania zmierzały do wykazania, że:

- produkcja biogazu i stabilność procesu z wykorzystaniem biofrakcji jako kosubstratu zależy od procentowego udziału biofrakcji w osadach ściekowych, a przy porównywalnym udziale, od proporcji pomiędzy $ChT_{rozp}/ChZT$ w mieszaninie,
- stosowanie wywaru gorzelnianego jako kosubstratu jest korzystne z uwagi na poprawę składu chemicznego mieszaniny (wzrost proporcji $ChZT/N$ i stężenia rozpuszczonych związków organicznych) oraz wysoką temperaturę, umożliwiającą zmniejszenie zużycia energii na cele procesowe,
- z uwagi na właściwości buforujące wywaru, jego zastosowanie jako drugiego kosubstratu obok biofrakcji pozwala zwiększyć obciążenie komór fermentacji ładunkiem związków organicznych bez utraty stabilności procesu i uzyskać wyższą wydajność biogazu.

2. Przegląd piśmiennictwa

Beztlenowy rozkład substancji definiowany jest jako proces przekształcania materii organicznej do metanu i ditlenku węgla bez użycia zewnętrznych akceptorów elektronów (tlenu, azotanów lub siarczanów) (Grady i in., 1999; Angelidaki i Sanders, 2004). Proces ten powszechnie nazywany jest fermentacją (metanową), choć często stosuje się także termin biometanizacja, wprowadzony przez Matę-Alvarez (2003). W oczyszczalniach ścieków komunalnych fermentację prowadzi się najczęściej w układach jednostopniowych, metodą mokrą, tj. przy zawartości suchej masy wsadu zasilającego 2-7% (Oleszkiewicz i in., 1998). W innych obiektach stężenie suchej masy we wsadzie jest wyższe i wynosi 5-15% (Braun, 2002; Fulekar, 2010).

Po raz pierwszy fermentację metanową zastosowano w 1927 r. w Essen-Rellinghausen do stabilizacji osadów ściekowych (Lettinga, 2010). Obecnie wykorzystywana jest w dużych i średnich oczyszczalniach ścieków komunalnych (o przepływie powyżej $20\,000\text{ m}^3\text{ d}^{-1}$) jako standardowa metoda stabilizacji osadów, a pozyskiwany biogaz zużywany jest do wytwarzania energii cieplnej i/lub elektrycznej na potrzeby własne przedsiębiorstwa (Oleszkiewicz i in., 1998; Braun, 2002). O powszechności zastosowań fermentacji w gospodarce komunalnej decyduje głównie aspekt finansowy. W tym przypadku, wysokie koszty budowy i eksploatacji wydzielonych komór fermentacyjnych, stanowiących element systemu gospodarki osadowej oczyszczalni, ponoszą jej użytkownicy lub władze lokalne.

W inżynierii sanitarnej, fermentacja metanowa jest powszechnie stosowana w celu przetwarzania różnego rodzaju odpadów organicznych na biogaz (Montusiewicz i in., 2008). Do niedawna w skali technicznej eksploatowano wyłącznie systemy z wykorzystaniem pojedynczych substratów, takich jak frakcja organiczna odpadów komunalnych czy osady ściekowe, by pozyskiwać energię oraz ograniczać deponowanie odpadów na składowiskach.

W innych obiektach, np. wytwarzających biogaz rolniczy, przekształca się odchody zwierzęce we współfermentacji z biomasą roślinną (w postaci kiszonek) oraz ciekłymi, bogatymi w substancje organiczne odpadami z przetwórstwa rolno-spożywczego. W tym przypadku warunkiem realizacji nowej inwestycji są znaczące korzyści wykazane w bilansie ekonomicznym przedsięwzięcia.

Obecnie proces biometanizacji powinien być rozważany w aspekcie zwiększenia produkcji biogazu/metanu i wytworzenia ustabilizowanego produktu, który (po przetworzeniu na kompost) zapewni włączenie odpadów pofermentacyjnych do zamkniętego obiegu węgla w przyrodzie. Takie podejście czyni

biometanizację rozwiązaniem spełniającym wymogi zrównoważonego rozwoju. Współfermentacja osadów ściekowych z odpowiednio dobranymi kosubstratami dobrze wpisuje się w obowiązujący obecnie kierunek działań, ponieważ zasadniczym celem jej wprowadzenia do praktyki inżynierskiej jest uzyskanie korzyści ekonomicznych, technologicznych i środowiskowych.

W niniejszej pracy scharakteryzowano osady ściekowe jako substrat fermentacji, omówiono parametry i warunki prowadzenia procesu oraz przedstawiono przegląd kosubstratów. Ponadto, w pracy zawarto omówienie metod badania potencjału biogazowego/metanowego oraz rozwiązań i efektów współfermentacji w skali technicznej.

2.1. Osady ściekowe jako substrat w procesie fermentacji

Podczas oczyszczania ścieków komunalnych powstają osady – wstępny (OW) i nadmierny (ON). Osad wstępny jest dobrym substratem do fermentacji i podlega szybkiemu rozkładowi. Natomiast degradacja osadu nadmiernego zachodzi powoli i w ograniczonym stopniu, ponieważ ściany i błony komórkowe mikroorganizmów osadu czynnego są odporne na rozkład w konwencjonalnych reaktorach mezofilowych (Borowski i Szopa, 2007). Z uwagi na fakt, że osad wstępny i nadmierny są fermentowane wspólnie, ich proporcja ma wpływ na przebieg procesu i intensywność produkcji biogazu. Udział osadu nadmiernego w mieszaniu może stanowić nawet 65%, jednak zaleca się by było go jak najmniej, ponieważ sprzyja to zwiększeniu sprawności fermentacji (Oleszkiewicz i in., 1998).

Sucha masa osadów ściekowych (sm) wynosi 2-8%, w tym 60-88% stanowią związki organiczne (Tchobanoglous i in. 2003). Dominują wśród nich polisacharydy (39-48% smo) i białka (30-46% smo) (Kabouris i in., 2009a). Udział tłuszczu jest mniejszy (6-31% smo), a substancje włókniste stanowią 10-16% w przeliczeniu na suchą masę. Osady charakteryzuje wysoka zawartość pożywek i niska wartość proporcji $C/N = 6-16$. Stężenie azotu ogólnego osiąga 10-70 g kg⁻¹ (z czego 2-10% stanowi $N-NH_4^+$), fosforu ogólnego 8-11 g kg⁻¹, a potasu 5-10 g kg⁻¹. Odczyn osadów ściekowych zmienia się w szerokim zakresie pH 5,0-8,0 (niższe wartości są typowe dla osadu wstępnego, wyższe dla nadmiernego), a zasadowość wynosi 500-1500 g m⁻³ (jako CaCO₃) (Tchobanoglous i in. 2003; EU Scientific and technical report, 2011).

Niekorzystną cechą osadów ściekowych jest obecność metali ciężkich, związków ksenobiotycznych (np. WWA, PCB, AOX) oraz patogenów, co może wykluczać ich rolnicze lub przyrodnicze wykorzystanie (Twardowska i in.,

2004). Zawartość metali ciężkich w osadach zależy od udziału przemysłu w jednostce osadniczej, z której pochodzą ścieki wprowadzane do oczyszczalni. Zwykle w dużym stężeniu występuje cynk ($142\text{--}2000\text{ mg kg}^{-1}\text{ sm}$), miedź ($39\text{--}641\text{ mg kg}^{-1}$), chrom ($16\text{--}275\text{ mg kg}^{-1}$) i ołów ($13\text{--}221\text{ mg kg}^{-1}$), obecne są również nikiel, kadm, rtęć, molibden, kobalt oraz inne metale (EU Scientific and technical report, 2011).

Potencjał biogazowy osadów ściekowych kształtuje się na poziomie $0,25\text{--}0,75\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}\text{ smo}_{\text{dop}}$, ale zwykle wynosi $0,25\text{--}0,35\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}\text{ smo}_{\text{dop}}$. W przeliczeniu na ładunek substancji organicznych usuniętych podczas fermentacji uzyskać można $0,75\text{--}1,12\text{ m}^3\text{ biogazu kg}^{-1}\text{ smo}_{\text{us}}$. Wskaźnik $0,03\text{--}0,04\text{ m}^3\text{ M}^{-1}\text{ d}^{-1}$ pozwala na wyznaczenie orientacyjnej produkcji biogazu w zależności od liczby mieszkańców (Oleszkiewicz i in., 1998; Braun i in., 2003; Appels i in., 2008). Potencjał metanowy teoretycznie osiąga wartość $0,59\text{ m}^3\text{ CH}_4\text{ kg}^{-1}\text{ smo}_{\text{dop}}$ (Apples i in., 2011). W warunkach rzeczywistych jest niższy i wynosi $0,26\text{--}0,4\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}\text{ smo}_{\text{dop}}$ (Davidsson i in., 2008; Luostarinen i in., 2009) lub $0,017\text{--}0,022\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}\text{ smo}_{\text{dop}}$ (Ledakowicz i Krzystek, 2005), przy czym z osadu wstępnego można uzyskać $0,47\text{ m}^3\text{ CH}_4\text{ kg}^{-1}\text{ smo}_{\text{dop}}$, a z nadmiernego tylko $0,18\text{ m}^3\text{ CH}_4\text{ kg}^{-1}\text{ smo}_{\text{dop}}$ (Kabouris i in., 2009 b). W przeliczeniu na ładunek substancji organicznych usuniętych w procesie fermentacji i wyrażonych wskaźnikiem ChZT potencjał metanowy osiąga $0,35\text{ m}^3\text{ CH}_4\text{ kg}^{-1}\text{ ChZT}_{\text{us}}$ (Oleszkiewicz i in., 1998), a w przypadku osadu wstępnego nawet $0,7\text{ m}^3\text{ CH}_4\text{ kg}^{-1}\text{ smo}_{\text{us}}$ (Grady i in., 1999). Stężenie metanu w biogazie wynosi zazwyczaj 55–70%, przy czym górne wartości uzyskuje się w warunkach wysokiego odczynu i zasadowości (Oleszkiewicz i in., 1998). Udział ditlenku węgla osiąga 30–45%, stężenie azotu nie przekracza 3%, a siarkowodor występuje w ilościach śladowych.

Fermentacja osadów ściekowych napotyka na pewne problemy, wynikające ze składu substratu – niskiej wartości stosunku C/N, wysokiego stężenia pożywek oraz niskiej zawartości suchej masy. Rozwiązaniem korzystnym może być wdrożenie współfermentacji, przy czym kosubstraty powinny zapewniać kompensację negatywnych cech substratu podstawowego, a więc zawierać mało azotu, wykazywać dużą wartość proporcji C/N oraz wysoki potencjał biogazowy. Ponadto, pożądane jest wysokie stężenie związków organicznych występujących w formie rozpuszczonej, łatwo przyswajalnej dla mikroorganizmów (wyrażonej wskaźnikiem $\text{ChZT}_{\text{rozp}}$) oraz wysoka zasadowość, zapewniająca odpowiednią pojemność buforowania w systemie fermentacji. Szczególnie korzystne może być stosowanie odpadów bogatych w witaminy i minerały z uwagi na wzbogacanie wsadu o makro- i mikroelementy niezbędne dla efektywnej biometanizacji. Wprowadzenie kosubstratów (np. pochodzących z przemysłu rolno-spożywczego) może również w znaczący sposób poprawić jakość

odpadów pofermentacyjnych poprzez zmniejszenie zawartości metali ciężkich, związków ksenobiotycznych oraz patogenów. Sucha masa kosubstratów powinna być większa niż dla osadów ściekowych, jednak nie może być zbyt duża, z uwagi na konieczność utrzymania odpowiedniej koncentracji wsadu zasilającego komorę fermentacyjną ($\leq 7\%$ sm) (Oleszkiewicz i in., 1998). Stąd też pożądane jest stosowanie odpadów ciekłych o znacznej gęstości.

2.2. Parametry i warunki prowadzenia procesu fermentacji

W oczyszczalniach ścieków komunalnych fermentacja prowadzona jest zazwyczaj w reaktorach o pełnym wymieszaniu, zwanych wydzielonymi komorami fermentacji WKF. Zasadniczy wpływ na produkcję biogazu mają parametry technologiczne oraz warunki operacyjne procesu. Wśród najważniejszych wymienić należy temperaturę, wskaźniki stabilności procesu (pH, zasadowość, stężenie LKT i stosunek LKT/zasadowość), czas fermentacji oraz obciążenie objętości komory ładunkiem związków organicznych (Appels i in., 2008). Istotne jest również stężenie pożywek, zawartość makro- i mikroelementów oraz inhibitorów procesu fermentacji. Obszerną charakterystykę parametrów procesowych biometanizacji zamieszczono w pracy Montusiewicz (2008).

Temperatura jest ważnym czynnikiem kontrolującym szybkość reakcji biochemicznych i enzymatycznych, a w konsekwencji – szybkość wzrostu mikroorganizmów (Westermann i in., 1989). Ponadto, wpływa na parametry fizykochemiczne charakteryzujące transport masy, rozpuszczalność i rozdział faz. Wydzielone komory fermentacyjne pracują w zakresie temperatur 35-37°C. Stabilny przebieg fermentacji wymaga utrzymania określonego poziomu temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), ponieważ mikroorganizmy metanogenne (metanogeny) są bardzo wrażliwe na jej nagłe wahania (Garba, 1996). Stres temperaturowy może wystąpić jako efekt nieprawidłowego funkcjonowania systemu ogrzewania komory lub wprowadzenia do niej zbyt dużej porcji wsadu, lecz nie jest groźny, jeśli w krótkim czasie uda się przywrócić pierwotne warunki operacyjne (Operation of municipal wastewater treatment plants, 1990).

Odczyn pH w reaktorze WKF wynosi zazwyczaj 7,0-8,0, jednak w wyniku zaburzeń równowagi pomiędzy poszczególnymi fazami fermentacji może osiągać wartość znacznie niższą. Za krytyczny, konieczny do zainicjowania metanogenezy poziom, uznano pH 5,5 (Jan i in., 2008). W takich warunkach możliwa jest wyłącznie metanogeneza hydrogenotroficzna (Vavilin i in., 2001), ponieważ hydrogenotrofy (czyli autotroficzne metanogeny redukujące CO_2 z wykorzystaniem elektronów z utleniania H_2) lepiej tolerują środowisko kwaśne

niż metanogeny heterotroficzne przekształcające octany lub inne związki organiczne (Kim i in., 2004; Taconi i in., 2007). Należy zauważyć, że wartość odczynu ma wpływ na proporcję stężeń CH_4/CO_2 w biogazie oraz udział form $\text{H}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$ (Oleszkiewicz i in., 1998).

Zasadowość stabilnie pracującej komory fermentacyjnej kształtuje się w zakresie 2000-5000 g m^{-3} (jako CaCO_3). Obecność wodorowęglanów wapnia i magnezu oraz wytwarzanego w procesie fermentacji wodorowęglanu amonu zapewnia właściwą pojemność buforową systemu (Operation of municipal wastewater treatment plants, 1990).

Kolejnym wskaźnikiem stabilności procesu fermentacji jest stężenie lotnych kwasów tłuszczowych (LKT), które w reaktorze WKF wynosi zwykle 50-300 g m^{-3} (Operation of municipal wastewater treatment plants, 1990). W systemach o wysokiej zasadowości może być większe, ale nie powinno przekraczać 2000 g m^{-3} w przypadku kwasu octowego (Yadvika i in., 2004) oraz 3000 g m^{-3} dla kwasu propionowego (Boone i Xum, 1987). Wyższy od wymienionych poziom LKT wskazuje na akumulację octanów, co może być wynikiem przeciążenia objętości reaktora ładunkiem związków organicznych, stresu (np. temperaturowego) lub inhibicji biostatycznej (Montusiewicz, 2008). Zjawisko to prowadzi do spadku odczynu i załamania stabilności procesu.

Ważnym wskaźnikiem kondycji WKF jest wartość proporcji LKT/zasadowość. Monitoring szybkości jej zmian może wykazać zagrożenie spadkiem odczynu zanim poziom pH osiągnie krytycznie niską wartość, co pozwala na przeciwdziałanie niekorzystnym zjawiskom. System pracuje stabilnie, gdy wartość ilorazu LKT/zasadowość jest mniejsza niż 0,3. Wzrost wartości proporcji powyżej 0,5 wiąże się z gwałtownym spadkiem stężenia metanu i zwiększeniem udziału CO_2 w biogazie, a gdy wartość ilorazu przekroczy 0,8, wówczas proces metanogenezy załamuje się. Niekorzystnym zmianom można przeciwdziałać poprzez wprowadzenie dodatkowych porcji osadu pre-fermentowanego z drugiego reaktora, zmniejszenie dobowej objętości osadu odprowadzanego z WKF oraz kontrolę temperatury wsadu. Można także korygować odczyn dodając węglan, wodorowęglan lub wodorotlenek sodu (Speece, 1996) albo obniżyć obciążenie hydrauliczne do poziomu 3% w stosunku do czynnej objętości reaktora (Operation of municipal wastewater treatment plants, 1990).

Hydrauliczny czas zatrzymania (HRT) oraz obciążenie objętości komory ładunkiem związków organicznych (OLR) należą do najważniejszych parametrów technologicznych i projektowych charakteryzujących pracę WKF. W przypadku konwencjonalnej fermentacji jednostopniowej prowadzonej w reaktorze o pełnym wymieszaniu (bez recyrkulacji) hydrauliczny czas zatrzymania odpowiada wiekowi osadu (SRT) i wynosi 15-25 d (Oleszkiewicz i in., 1998).

Ze wzrostem wartości HRT zwiększa się stopień przefermentowania (rozumiany jako spadek stężenia związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem smo), podczas gdy skrócenie czasu zatrzymania skutkuje ograniczeniem pojemności buforowej systemu i obniżeniem sprawności fermentacji. W uzasadnionych przypadkach reaktory mogą pracować w cyklach 10-dobowych, ale trudno wtedy uzyskać satysfakcjonujący stopień rozkładu substancji organicznych. Wartości HRT poniżej 10 d są wykluczone, ponieważ w takich warunkach szybkość wzrostu metanogenów jest mniejsza niż szybkość wymywania ich z systemu, a stopień rozkładu smo – niewystarczający ($< 25\%$). Wymogi US EPA w tym zakresie wskazują, że dla odpadów biologicznych klasy B (dotyczy to osadów ściekowych) stopień przefermentowania powinien wynosić nie mniej niż 38%, natomiast praktyka dowodzi, że w większości systemów osiąga on 40-70% (Oleszkiewicz i in., 1998). Obciążenie objętości reaktora ładunkiem związków organicznych kształtuje się w szerokim zakresie 0,5-6,2 kg m⁻³ d⁻¹ (Operation of municipal wastewater treatment plants, 1990), ale wartości typowe należą do przedziału 1,5-4,0 kg m⁻³ d⁻¹ (Oleszkiewicz i in., 1998). Wzrost wartości OLR często wiąże się ze wzrostem obciążenia hydraulicznego lub stężenia suchej masy we wsadzie oraz skróceniem czasu fermentacji.

Istotnym czynnikiem decydującym o efektach procesu fermentacji jest skład pierwiastkowy substratu. Wymagania w tym zakresie dotyczą makroskładników, takich jak węgiel i biogeny, oraz mikroskładników, wśród których wymienić należy kobalt, żelazo, nikiel, miedź, molibden, selen, wolfram oraz cynk (Kayhanian i Rich, 1995; Kim i in., 2002; Mata-Alvarez, 2003). Węgiel jest głównym pierwiastkiem budulcowym i podstawowym źródłem energii dla mikroorganizmów, ale za czynnik limitujący uznać należy stężenie związków biogennych (azotu, fosforu i potasu). W warunkach operacyjnych korzystna wartość ilorazu C/N wynosi 20-30 (w odniesieniu do suchej masy), gdyż w procesie beztlenowego rozkładu węgiel jest zużywany 25-30 razy szybciej niż azot (Yadvika i in., 2004). Wartości wyższe od zalecanych wskazują na deficyt azotu w systemie, wartości niższe świadczyć mogą o zagrożeniu inhibicją amoniakiem. W odniesieniu do ChZT rekomendowana proporcja kształtuje się na poziomie ChZT/N/P = 400:5:1-1000:7:1 (Henze i Harremoës, 1983; Water pollution control, 1994; Mata-Alvarez, 2003), a dla wskaźnika w postaci ogólnego węgla organicznego – OWO/N/P = 300:5:1 (Braun, 2002). Zalecana wartość proporcji C/K wynosi 45-100 (w odniesieniu do suchej masy). W zakresie mikroskładników wykazano, że w przypadku ich niewystarczającego stężenia korzystna może być suplementacja. Dotyczy to szczególnie żelaza, kobaltu, niklu i selenu, uznawanych za stymulatory procesu fermentacji metanowej (Kayhanian i Rich, 1995).

Do inhibitorów biometanizacji zalicza się przede wszystkim amoniak gazowy, siarkowodór i siarczki, oraz toksyczne związki organiczne. Amoniak oddziałuje inhibitoryjnie na mikroorganizmy wytwarzające metan z octanów przy stężeniu około 0,1-1,0 g N dm⁻³ (De Baere i in., 1984; Hashimoto 1986, Angelidaki i Ahring, 1993; Hansen i in., 1998), a na metanogeny hydrogenotroficzne, gdy stężenie przekracza 1,2 g N dm⁻³ (Hansen i in., 1998, Rożej i in., 2008). Siarczki powodują inhibicję metanogenezy przy stężeniu 50 mg dm⁻³, natomiast silne oddziaływanie negatywne obserwowane jest, gdy stężenie wzrasta do 150-200 mg dm⁻³ (Karhadkar i in., 1987). Obecność metali może prowadzić do strącania toksycznych siarczków wytwarzanych przez bakterie redukujące siarczany.

Systemy fermentacji osadów ściekowych nie należą do wysokoefektywnych z uwagi na zbyt niską wartość proporcji C/N i zbyt niskie obciążenie objętości komory ładunkiem związków organicznych (Murto i in., 2004). Ich wadą jest powolna degradacja (czas fermentacji HRT > 20 d) oraz relatywnie niski stopień przefermentowania 35-50%. Współfermentacja z odpadami bogatymi w łatwo przyswajalne związki organiczne może przyczynić się do wzrostu OLR, skrócenia HRT, intensyfikacji produkcji biogazu oraz uzyskania odpadów pofermentacyjnych o korzystnej charakterystyce. Określenie przydatności kosubstratów (zwłaszcza odpadów z gospodarki komunalnej) wymaga jednak prowadzenia badań eksperymentalnych.

2.3. *Charakterystyka kosubstratów stosowanych do współfermentacji z osadami ściekowymi*

Przy wyborze kosubstratów do współfermentacji z osadami ściekowymi należy brać pod uwagę skład chemiczny, dostępność na lokalnym rynku, a także konieczność unieszkodliwiania odpadów, których samodzielna fermentacja jest zbyt kosztowna lub trudna technologicznie. Z uwagi na wydajność biogazu i stabilność procesu, szczególnie istotny jest skład chemiczny. Kosubstraty powinny wykazywać wysokie stężenie związków organicznych podatnych na biodegradację, odpowiednią zawartość suchej masy, właściwą proporcję C/N oraz stężenie składników odżywczych niezbędnych dla wzrostu mikroorganizmów. Pożądana jest wyższa w porównaniu z osadami ściekowymi wartość potencjału biogazowego, a także brak substancji toksycznych i patogenów (Braun, 2002; Mata-Alvarez, 2003).

Dostępność kosubstratów na lokalnym rynku pozwala ograniczyć koszty ich transportu oraz magazynowania. W przypadku niektórych odpadów, z uwagi na potencjalne ryzyko zakłóceń procesu bądź niedostateczną produkcję biogazu,

współfermentacja jest dobrą alternatywą, umożliwiającą ich unieszkodliwianie i przetwarzanie na biogaz. Dotyczy to m. in. słabo podatnych na biodegradację frakcji odpadów komunalnych (odpadów ogrodniczych), odcieków ze składowisk czy odpadów tłuszczowych. Stosowanie jako kosubstratów odpadów, które mogą być fermentowane samodzielnie (np. odpadów browarniczych, serwatki, wywarów gorzelnianych), podyktowane jest możliwością ich zagospodarowania bez konieczności budowy odrębnych instalacji.

W tabeli 2.1 przedstawiono wykaz substratów o wysokiej podatności na beztlenowy rozkład, wyszczególniono również grupy odpadów organicznych trudno rozkładalnych. Tabelę uzupełniono o wartości potencjału biogazowego oraz metody wstępnej obróbki właściwe wymienionym odpadom.

W przypadku użycia kosubstratów o wysokim stężeniu suchej masy, należy przewidzieć ich rozcieńczenie w stopniu zapewniającym pożądany poziom uwodnienia. Niektóre z kosubstratów (np. frakcja organiczna odpadów komunalnych, odpady lignocelulozowe) wymagają kosztownej i skomplikowanej obróbki wstępnej. W określonych przypadkach należy przewidzieć higienizację termiczną, która zapewnia eliminację ryzyka sanitarnego związanego z wykorzystaniem odpadów obciążonych parazytologicznie.

Wśród kosubstratów stosowanych do współfermentacji z osadami ściekowymi najczęściej wymienia się frakcję organiczną odpadów komunalnych, odpady tłuszczowe oraz odpady z przemysłu rolno-spożywczego, rzadziej natomiast jest mowa o odchodach zwierzęcych (Alatriste-Mondragón i in., 2006; Bień i in., 2010).

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Odpady z zakładów produkcji olejów i tłuszczów zwierzęcych oraz roślinnych (02 02, 02 03):				600-1600	
- zepsute oleje roślinne	+	+			możliwe powstawanie warstwy kożucha lub piany
- pozostałości nasion roślin oleistych\					możliwe powstawanie warstwy kożucha lub piany
- tłuszcze		+			możliwe powstawanie warstwy kożucha lub piany
- osady z produkcji olejów jadalnych	+				możliwe powstawanie warstwy kożucha lub piany
- osady z produkcji tłuszczów jadalnych	+				możliwe powstawanie warstwy kożucha lub piany
Odpady z zakładów produkcji żelatyny (02 02):				700-900	
- osady z produkcji żelatyny	+				
Odpady z zakładów produkujących mączkę ziemniaczaną i kukurydzianą (02 03)				600-900	
- osady z produkcji	+				
Odpady z drożdżowni, browarów, wytwórni win i gorzelni (02 03, 02 07):				300-850	
- odcieki z produkcji drożdży	+				możliwy wzrost stężenia H ₂ S w reaktorze i oddziaływanie inhibicyjne
- osady z produkcji win	+				możliwy wzrost stężenia H ₂ S w reaktorze i oddziaływanie inhibicyjne
- wywary gorzelniarne	+				niski odczyn, możliwy wzrost stężenia H ₂ S w reaktorze i oddziaływanie inhibicyjne
- odcieki ze słodowni	+				możliwe powstawanie piany (podatność na pienienie)
- wytloki owoców i warzyw (kukurydzy, ziemniaków)	+				
Odpady z przemysłu mleczarskiego (02 05):				400-900	
- serwatka	+				niski odczyn, możliwa inhibicja

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Odpady z przemysłu papierniczego (03 03)		+		200-800	wysoka zawartość celulozy, czynniki bakteriobójcze w dodatkach do pulpę papierniczej
Odpady farmaceutyczne (07 05): - odpady białkowe - komórki bakteryjne, grzybnie - pozostałości kapsułek - żelatynowych	+	+		660-1300	możliwe inhibicyjne stężenia NH ₃ możliwy wymóg higienizacji
Produkty spożywcze przetermino- wane lub nieprzydatne do spożycia		+		500-650	dodatkowe koszty związane z usuwaniem opakowań (folii, puszek, kartonów)
Odpady z oczyszczalni ścieków (19 02, 19 03, 19 08) - osad wstępny - osad nadmierny - tłuszcze, oleje i inne floty	+	+		250-350	możliwe powstawanie warstwy kożucha lub piany i zestalanie tłuszczu
Odpady komunalne (20 01, 20 02, 20 03) - biodegradowalne odpady segregowane i gromadzone selektywnie - odpady z ogrodów i parków - odpady z targowisk		+	+	400-500 500-600	konieczne zastosowanie zaawansowanych metod separacji zanieczyszczeń cięcie i separacja zanieczyszczeń cięcie i separacja zanieczyszczeń

* wartość odniesiona do jednostkowej masy związków organicznych (smo) wprowadzonych do reaktora

Frakcja organiczna odpadów komunalnych jako kosubstrat osadów ściekowych

Frakcja organiczna odpadów komunalnych (FOK), w postaci biodegradowalnych odpadów selektywnie gromadzonych „u źródła” lub wydzielanych z odpadów zmieszanych, oraz odpadów ogrodniczych i odpadów z targowisk (tabela 1.1), uznawana jest za kosubstrat pożądany do współfermentacji z osadami ściekowymi (Braun, 2002; Braun i in., 2003). Z uwagi na duże stężenie łatwo biodegradowalnych związków organicznych i wysoką wartość proporcji C/N, FOK korzystnie zmienia skład chemiczny osadów ściekowych i przyczynia się do intensyfikacji produkcji biogazu (Gómez i in., 2006). W przypadku samodzielnej fermentacji FOK, wysokie stężenie suchej masy, deficyt pożywek, a także niski odczyn i zasadowość oraz obecność związków lignocelulozowych i toksycznych, może być przyczyną poważnych problemów technicznych i technologicznych (Hartmann i in., 2003).

FOK jest substratem złożonym, zawierającym do 40% substancji łatwo biodegradowalnych (Sosnowski i in., 2003). Jego skład chemiczny zmienia się w zależności od pory roku, stylu życia oraz zwyczajów kulturowych mieszkańców (stosowanie lub brak recyklingu, marnotrawienie żywności), ponadto różni się w obszarach zurbanizowanych i wiejskich ze względu na wielkość udziału odpadów ogrodniczych oraz zawartość substancji lignocelulozowych (Appels i in., 2011).

Frakcja organiczna odpadów komunalnych zawiera 20-59% suchej masy, z czego 53-88% stanowią związki organiczne. Wartość proporcji C/N jest wysoka i wynosi zazwyczaj 15-30, a ponieważ zależy od zróżnicowania składu FOK, może sięgać nawet 83 (Mata-Alvarez, 2003). Zawartość makro- i mikroskładników jest niska, niska jest także pojemność buforowa (Jędrzak, 2007). Stężenie azotu ogólnego i fosforu ogólnego wynosi odpowiednio 11-76 g kg⁻¹ sm oraz 1,2-5 g kg⁻¹ sm (Mata-Alvarez, 2003), a zasadowość nie przekracza 1000 mg dm⁻³. Problemem jest obecność związków toksycznych – kadmu i ftalanów (Hartmann i in., 2003). Głęboka segregacja odpadów przyczynia się do powstania deficytu pożywek i zwiększa procentowy udział celulozy w odpadach (dzięki odseparowaniu odpadów kuchennych i ogrodniczych).

Bardzo dobry substrat do fermentacji uzyskać można dzięki segregacji „u źródła”. W porównaniu z FOK, odpady kuchenne i odpady owocowo-warzywne z targowisk są w większym stopniu uwodnione – ich sucha masa wynosi 10-26%, a substancje organiczne stanowią 80-97% względem sm. Wartość proporcji C/N kształtuje się na poziomie 14,3-36,4. Stężenie substancji pożywkowych wynosi w przypadku azotu ogólnego 3,5-55 g kg⁻¹, azotu amonowego 364 mg kg⁻¹ oraz fosforu – 2,9 g kg⁻¹. Odpady wykazują niskie stężenie metali ciężkich. Problemem może być ich kwaśny odczyn pH 4,9 i niska zasadowość 924 mg dm⁻³ (Cho i Park, 1995; Angelidaki i Ellegaard, 2003; Zhang i in., 2007; Mohan i Bindhu, 2008; McDonald i in., 2008).

Potencjał biogazowy frakcji pozyskiwanej w obszarach zurbanizowanych wynosi zwykle $0,4\text{--}0,5 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}_{\text{dop}}$ (Braun i in., 2003), w obszarach wiejskich $0,68 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}_{\text{dop}}$ (McDonald i in., 2008), a w przypadku odpadów owocowo-warzywnych $0,7 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}_{\text{dop}}$ (Hartmann i Ahring, 2006). Stężenie metanu w biogazie kształtuje się na poziomie 55-73% (Cho i Park, 1995; Angelidaki i Ellegaard, 2003; Zhang i in., 2007). Dane literaturowe wskazują, że potencjał metanowy FOK wynosi $0,21\text{--}0,33 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}_{\text{dop}}$ (Owens i Chynoweth, 1993; Rintala i Järvinen, 1996), a dla segregowanych odpadów kuchennych i owocowo-warzywnych z targowisk $0,16\text{--}0,49 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}_{\text{dop}}$ (Cho i Park, 1995; Angelidaki i Ellegaard, 2003; Zhang i in., 2007; Mohan i Bindhu, 2008; Bouallagui i in., 2009).

Mając na uwadze zalety FOK jako kosubstratu do współfermentacji z osadami ściekowymi pamiętać należy, że ze względu na wysokie stężenie suchej masy, istnieje konieczność odpowiedniego jej rozcieńczania i rozpułniania. Do tego celu można wykorzystać odcieki pochodzące ze składowisk odpadów komunalnych. Takie podejście umożliwia z jednej strony uzyskanie pożądanego składu mieszanki zasilającej reaktor, a z drugiej – utylizację odcieków w procesie ich współfermentacji z innymi odpadami. Odcieki ze składowisk o młodym i średnim wieku mogą być z powodzeniem stosowane do rozcieńczania FOK, ponieważ ich dodatek wpływa korzystnie na przebieg fermentacji osadów ściekowych i zapewnia wzrost produkcji biogazu (Hombach i in., 2003; Montusiewicz i Lebiocka, 2011). Dzieje się tak z uwagi na dużą zawartość substancji organicznych w postaci rozpuszczonej, łatwo przyswajalnej dla mikroorganizmów, oraz wysoką zasadowość, zapewniającą zwiększenie pojemności buforowej systemu (Montusiewicz i Lebiocka, 2011). Nie dotyczy to odcieków pochodzących ze składowisk "starych" o wieku powyżej 10 lat, które cechuje duże stężenie substancji toksycznych oraz związków refrakcyjnych opornych na rozkład w warunkach beztlenowych. Wprowadzenie takich odcieków przynosi skutki negatywne: zaburza stabilność fermentacji, pogarsza warunki procesowe i obniża produkcję biogazu (Lebiocka i in., 2010).

Z przeglądu piśmiennictwa wynika, że duże zróżnicowanie składu i potencjału biogazowego frakcji organicznej odpadów komunalnych uniemożliwia jednoznaczną ocenę przydatności tego kosubstratu do współfermentacji z osadami ściekowymi i wymaga prowadzenia dalszych badań.

Odpady tłuszczowe jako kosubstrat osadów ściekowych

Odpady tłuszczowe (OT) uznawane są za najbardziej korzystny kosubstrat w procesach współfermentacji z osadami ściekowymi z uwagi na dobrą podatność na biodegradację, wysoki potencjał metanowy i niewielką zawartość azotu. Samodzielna fermentacja OT wywołuje poważne problemy techniczne i technologiczne, w tym zapychanie komór fermentacyjnych (powodowane niską rozpuszczalnością substratu), ograniczenie transportu masy i funkcji ochronnych komórek

(na skutek adsorpcji długołańcuchowych kwasów tłuszczowych na ścianach lub błonach komórkowych mikroorganizmów), oraz inhibicję metanogenów (Agelidaki i Ahring, 1992; Luostarinen i in., 2009). Wytwarzanie metanu rozpoczyna się powoli ze względu na występowanie lag-fazy, podczas której rośnie udział bakterii kwasogennych, odpowiedzialnych za degradację długołańcuchowych kwasów tłuszczowych (Luostarinen i in., 2009). Adsorpcja warstwy tych kwasów na biomacie prowadzi do flotacji osadu i wymywania jej z reaktora (dotyczy to reaktorów UASB) (Appels i in., 2011). Wymienione problemy są w znacznym stopniu ograniczone w przypadku zastosowania odpadów tłuszczowych jako kosubstratu, a ich wprowadzenie do systemu fermentacji osadów ściekowych powoduje korzystne zmiany – wzrost wydajności metanu i stężenia metanu w biogazie (Cirne i in., 2007).

Źródłem odpadów tłuszczowych są głównie zakłady produkujące żywność – rzeźnie, ubojnie, mleczarnie, tłocznie oliwy, zakłady produkujące oleje i tłuszcze jadalne, a także restauracje, zakłady produkcji garmażeryjnej oraz oczyszczalnie ścieków komunalnych i przemysłowych, w których wydziela się flotaty. Skład chemiczny OT jest zróżnicowany i zależy od ich pochodzenia. Stężenie suchej masy jest wysokie i wynosi 7,5-42%, w tym 80-99% stanowią substancje organiczne, przede wszystkim związki tłuszczowe i fenolowe. Odpady charakteryzują się dobrą podatnością na biodegradację, dużą wartością proporcji $C/N = 10-39$ oraz kwaśnym odczynem $pH\ 4,0-5,1$. Stężenie azotu ogólnego kształtuje się na poziomie $3,2-5,4\ g\ dm^{-3}$, w przypadku azotu amonowego wynosi $136-659\ mg\ dm^{-3}$, a dla fosforu ogólnego $0,67\ g\ dm^{-3}$ (Davidsson i in., 2008; Kabouris i in., 2009a; Silvestre i in., 2011).

Potencjał biogazowy odpadów tłuszczowych jest bardzo wysoki i osiąga $0,6-1,6\ m^3\ kg^{-1}\ smodop$, a jego wartość zależy od pochodzenia i składu chemicznego substratu oraz od warunków operacyjnych (głównie temperatury i HRT). Istotne znaczenie ma również adaptacja mikroorganizmów do tłuszczu i długołańcuchowych kwasów tłuszczowych. Potencjał metanowy wynosi $0,432-0,993\ m^3\ kg^{-1}\ smodop$ (Davidsson i in., 2008; Luostarinen i in., 2009; Kabouris i in., 2009 a; Silvestre i in., 2011) lub $0,22-0,240\ m^3\ kg^{-1}$ odpadu (Ledakowicz i Krzystek, 2005), przy czym najwyższe wartości potencjału wykazują tłuszcze i oleje (Kabouris i in., 2009 a), a najniższe odpady z flotatorów w oczyszczalni ścieków komunalnych (Silvestre i in., 2011).

Tłuszcze należy uznać za dobry kosubstrat do współfermentacji z osadami ściekowymi, szczególnie w przypadku zastosowania wstępnej obróbki, umożliwiającej dezintegrację odpadów tłuszczowych i szybszą degradację długołańcuchowych kwasów tłuszczowych (Bouchy i in., 2012).

Odpady z przemysłu rolno-spożywczego jako kosubstrat osadów ściekowych

Odpady rolno-spożywcze stanowią grupę silnie zróżnicowaną z uwagi na źródła ich powstawania oraz różnorodny skład chemiczny. Kosubstraty szczególnie pożądane do współfermentacji z osadami ściekowymi pochodzą z przemysłu spirytusowego, piwowarsko-słodowniczego, mleczarskiego oraz przetwórstwa owoców i warzyw. Wywary gorzelniane, odpady browarnicze, pulpy owocowo-warzywne i serwatka, wykazują dużą zawartość łatwo biodegradowalnych związków organicznych i substancji odżywczych, a także wysoki potencjał biogazowy. Mimo ich powszechnego wykorzystania w rolnictwie jako dodatków paszowych, nawozów organicznych i substratów w biogazowniach, z uwagi na korzystny skład powinny być kierowane do współfermentacji z osadami ściekowymi wszędzie tam, gdzie warunki lokalne pozwalają na ich łatwe pozyskanie. Odpady z rzeźni i ubojni stosowane są rzadziej ze względu na niską wartość proporcji C/N i dużą zmienność składu wynikającą z ich pochodzenia, a w konsekwencji - znacząco różną wartość potencjału metanowego (Angelidaki i Ellegaard, 2003).

Zaletą wywarów gorzelnianych jako kosubstratu do współfermentacji z osadami ściekowymi jest wysoki ładunek związków organicznych w formie łatwo przyswajalnej dla mikroorganizmów, duża wartość proporcji C/N, niska zawartość patogenów oraz wysoka temperatura. Wadą jest nierównomierne wytwarzanie odpadów w czasie (ze względu na sezonową pracę gorzelni) oraz ich duże uwodnienie (powyżej 91%), skutkujące spadkiem stężenia suchej masy w mieszaninie zasilającej komorę fermentacyjną. Czynnikiem negatywnym jest także niski odczyn, który w przypadku wprowadzenia zbyt dużej dawki kosubstratu może wpływać niekorzystnie na stabilność współfermentacji. Samodzielna fermentacja wywarów przebiega bez zakłóceń i z dużą intensywnością w układzie dwustopniowym z wydzieloną fazą kwaśną, natomiast w układzie jednostopniowym zachodzi niestabilnie ze względu na zakwaszenie reaktora.

Skład wywarów gorzelnianych uzależniony jest od rodzaju surowca oraz technologii produkcji alkoholu. Cechą wspólną wywarów melasowych, ziemniaczanych, zbożowych oraz kukurydzianych jest brązowa barwa i bogactwo składników mineralnych (0,3-0,8%). Stężenie suchej masy wynosi zwykle 5-9% (w tym 85-94% stanowią związki organiczne), bardzo wysoki poziom osiąga stężenie związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT 30-190 g dm⁻³. Wśród substancji organicznych dominują węglowodany (powyżej 400 g kg⁻¹ sm) i aminokwasy egzogenne. Ponadto, wywary wykazują dużą zawartość witamin z grupy B, silnie kwaśny odczyn pH 3,0-4,5, wysoką temperaturę 70-80°C i nieprzyjemny zapach wywołany obecnością skatolu, indolu oraz związków siarkoorganicznych (Mohana i in., 2009). W wywarach obecne są ziarna zbóż, bakterie gram dodatnie i grzyby, a niekiedy również drożdże (wywar melasowy). Na różnym poziomie kształtuje się stężenie pożywek i wartość proporcji C/N (Baskar i in., 2003; Kumar i in., 2006;

Prasad i in., 2007; Mohana i in., 2009; Mallick i in., 2010; Czupryński i Kotarska, 2011). Najwięcej substancji biogenych zawiera wywar melasowy, dla którego stężenie potasu wynosi 7200-13000 g m⁻³, fosforu 120-640 g m⁻³, a azotu 300-2500 g m⁻³. Ponadto, substrat ten bogaty jest w wapń, magnez, siarkę oraz w chlorki 5000-6000 g m⁻³ i siarczany 7500-9000 g m⁻³ (Baskar i in., 2003; Mohana i in., 2009).

Potencjał biogazowy wywarów gorzelnianych jest wysoki i osiąga 0,6-0,7 m³ kg⁻¹ smo_{dop} przy stężeniu metanu 60-75%, jednak taki poziom można uzyskać jedynie w układzie fermentacji dwustopniowej z wydzielaniem fazy kwaśnej. W układzie jednostopniowym proces przebiega niestabilnie ze względu na zakwaszenie reaktora, a wydajność metanu osiąga tylko 0,15 m³ kg⁻¹ smo_{dop} (Angelidaki i Ellegaard, 2003).

W przypadku współfermentacji z osadami ściekowymi, wprowadzenie odpowiednio dobranej dawki wywaru może wpłynąć korzystnie na przebieg procesu z uwagi na poprawę składu chemicznego mieszaniny zasilającej reaktor i przyczynić się do intensyfikacji produkcji biogazu oraz ograniczenia nakładów energetycznych związanych z podgrzewem wsadu.

Odpady browarnicze są szczególnie pożądane jako kosubstrat do współfermentacji z osadami ściekowymi z uwagi na znaczną zawartość łatwo biodegradowalnych związków organicznych oraz pożywkowych, dużą wartość proporcji C/N, wysoką zasadowość, a także bardzo duży potencjał biogazowy i niewielką zawartość patogenów (Pecharaply i in., 2007; Babel i in., 2009). Chociaż samodzielna fermentacja tych odpadów przebiega bez zakłóceń i zapewnia wysoką wydajność biogazu, jednak wszędzie tam, gdzie łatwo je pozyskać, warto wdrożyć współfermentację. Wprowadzenie odpadów browarniczych do osadów ściekowych wpływa korzystnie na skład chemiczny mieszaniny zasilającej reaktor (w tym proporcję C/N), zapewnia dużą pojemność buforową w układzie i może przyczyniać się do intensyfikacji produkcji biogazu.

Sucha masa odpadów browarniczych wynosi 12-13% (w tym 63-71% stanowią związki organiczne), wartość wskaźnika ChZT jest wysoka (porównywalna z wywarami), a proporcja C/N osiąga wartość 45. Formy rozpuszczone, łatwo przyswajalne przez mikroorganizmy stanowią ponad 25% substancji organicznych, wysoka jest także zawartość związków biogenych. Stężenie azotu osiąga poziom 52-60 g kg⁻¹, w przypadku fosforu wynosi 24-55 g kg⁻¹, a potasu 9,2-9,6 g kg⁻¹. Szczególnie korzystną cechą jest wysoka zasadowość 5300-8500 g m⁻³ oraz słabo alkaliczny odczyn pH 7,4-8,4. Za wadę kosubstratu należy uznać wysoką zawartość kadmu 24-28 mg kg⁻¹.

Potencjał biogazowy odpadów browarniczych jest bardzo wysoki i wynosi 0,91 m³ kg⁻¹ smo_{us} przy stężeniu metanu rzędu 72,5%. Natomiast potencjał metanowy w odniesieniu do ChZT_{us} osiąga 0,24 m³ kg⁻¹ (Pecharaply i in., 2007; Babel i in., 2009).

Serwatka jest kolejnym przykładem kosubstratu pożądanego do współfermentacji z osadami ściekowymi. Ze względu na duże stężenie łatwo biodegradowalnych związków organicznych, wartości odżywcze, znaczą zawartość białek (20-25%), laktozy (75-80%), witamin oraz soli mineralnych, może ona korzystnie zmieniać skład chemiczny wsadu zasilającego reaktor. Wykazuje także bardzo wysoki potencjał biogazowy. Wadą serwatki kwaśnej jako kosubstratu jest niski odczyn pH, powodujący zakłócenia stabilności procesu, zaś w przypadku serwatki słodkiej – niska wartość proporcji C/N, zagrażająca inhibicją amoniakiem. Z tego względu samodzielna fermentacja serwatki w układzie jednostopniowym nie jest zalecana. Natomiast jej współfermentacja z osadami ściekowymi może przebiegać efektywnie, choć warunkiem koniecznym jest właściwy dobór proporcji substratów.

Skład serwatki (słodkiej lub kwaśnej) zależy od jakości i składu mleka oraz technologii produkcji sera (ilości drożdży i kwasów, czasu koagulacji, temperatury). Stężenie suchej masy wynosi zazwyczaj 5,9-7,8%, w tym 71-80% stanowią substancje organiczne (Yang i in., 2003; McDonald i in., 2008; Kavacik i Topaloglu, 2010). Serwatkę kwaśną charakteryzuje niski odczyn pH 3,5-4,5, wartość ChZT poniżej 10 g dm⁻³ oraz stosunek C/N=11-24. Stężenie azotu ogólnego i fosforu ogólnego nie przekracza 1 g kg⁻¹ (Gelegenis i in., 2007; Kacprzak i in., 2010). Odmienne kształtuje się skład serwatki słodkiej. Odczyn pH wynosi 5,9-6,6, niską wartość przyjmuje C/N (około 2), a ChZT osiąga poziom 71-79 g dm⁻³. Stężenie pożywek jest wysokie i wynosi od 1,6 do 190 g kg⁻¹ dla azotu ogólnego oraz od 1,6 do 5,6 g kg⁻¹ w przypadku fosforu ogólnego (Yang i in., 2003; McDonald i in., 2008; Kavacik i Topaloglu, 2010).

Wartość potencjału biogazowego zależy od składu serwatki i zmienia się w szerokim zakresie 0,3-0,9 m³ kg⁻¹ smo_{dop} (McDonald i in., 2008; Deublein i Steinhäuser, 2011), natomiast potencjał metanowy osiąga 0,1-0,13 m³ kg⁻¹ odpadów (Ledakowicz i Krzystek, 2005).

Wśród kosubstratów stosowanych do współfermentacji z osadami ściekowymi wymienia się także odpady zwierzęce (ODZ). Pochodzą one z rzeźni, ubojni i zakładów przetwórstwa ryb. Ich zaletą jest wysokie stężenie związków organicznych, głównie białek i tłuszczów, oraz enzymów i związków pożywkowych. Jednak z uwagi na niebezpieczeństwo pogłębienia niekorzystnej proporcji C/N, dużą zmienność składu, a także obecność wolno degradowanych związków celulozowych i lignin, współfermentacja ODZ z osadami ściekowymi powinna być prowadzona z wykorzystaniem mieszanin wielosubstratowych (z udziałem innych odpadów o wysokim C/N) (Rosenwinkel i Meyer, 1999; Misi i Forster, 2001; Buendía i in., 2009; Luste i Luostarinen, 2010). Wśród odpadów zwierzęcych korzystnym kosubstratem są tkanki tłuszczowe, mięśniowe, osady olejów rybnych oraz krew, a także skratki z sit i flotaty z tłuszczownikami eksploatowanymi w zakładowych oczyszczalniach ścieków. Odpady te wykazują znaczą zawartość tłuszczów i białek,

a w konsekwencji wysoki potencjał metanowy. Natomiast treści żołądkowe i jelitowe charakteryzuje bardzo niska wydajność metanu, co może być wynikiem obecności wolno degradowanych związków celulozowych i lignin oraz inhibicji metanogenezy wywołanej wysokim stężeniem amoniaku, akumulowanego jako produkt rozkładu białkowych składników krwi (Salminen i Rintala, 1999; Nielsen i Angelidaki, 2008; Chen i in., 2008; Buendía i in., 2009). Nie wszystkie odpady zwierzęce mogą być fermentowane lub współfermentowane. Część z nich, zakwalifikowana do kategorii pierwszej, musi być kierowana do spalania, współspalania lub sterylizacji ciśnieniowej ze względu na ryzyko zagrożenia encefalopatią (przenoszeniem gąbczastego zwyrodnienia mózgu).

Skład chemiczny odpadów zwierzęcych jest zróżnicowany w zależności od ich pochodzenia. Treści żołądkowe i jelitowe charakteryzuje sucha masa na poziomie 9-23% (w tym 16-96% smo) i wysokie stężenie związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT 79-378 g dm⁻³. Wartość stosunku C/N jest niska 2-4, a stężenie związków biogenych wysokie: 2,4-7,2 g kg⁻¹ w przypadku azotu ogólnego i 0,28-1,6 g kg⁻¹ dla fosforu ogólnego. Odczyn pH wynosi 3,2-4,4 (Rosenwinkel i Meyer, 1999; Buendía i in., 2009). Poflotacyjne odpady z rzeźni wykazują niższą suchą masę 4,3-6,8% (w tym 63-74% smo), mniejsze stężenie związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT 75-102 g dm⁻³, ale porównywalne stężenie azotu ogólnego 2,7-5,3 g kg⁻¹ i fosforu ogólnego 0,47-1,1 g kg⁻¹. Odczyn pH jest znacząco wyższy i osiąga 6,6-7,2, (Rosenwinkel i Meyer, 1999). Odpady pochodzące z małych zakładów mięsnych zlokalizowanych w obszarach wiejskich mają bardzo wysokie stężenie suchej masy 51,5% sm, przy czym związki organiczne stanowią 98-99% w odniesieniu do sm (McDonald i in., 2008). Odpady rybne są bogate w białka, witaminy, oleje, minerały oraz enzymy. Wykazują suchą masę na poziomie 32% sm, z czego 55% smo stanowią związki organiczne. Proporcja C/N przyjmuje wartości 2,5-9, stężenie azotu ogólnego wynosi 58,5 g kg⁻¹, zasadowość 2280 g m⁻³, a odczyn pH jest bliski obojętnemu (Mshandete i in., 2004).

Wartość potencjału metanowego jest różna w zależności od pochodzenia odpadów. W przypadku treści żołądkowych i jelitowych wynosi 0,04-0,06 m³ kg⁻¹ odpadów (Ledakowicz i Krzystek, 2005) lub 0,045-0,46 m³ kg⁻¹ smo_{dop} (Angelidaki i Ellegaard, 2003; Buendía i in., 2009, Luste i Luostarinen, 2010), dla tkanek mięśniowych i kostnych 0,57 m³ kg⁻¹ smo_{dop} (Angelidaki i Ellegaard, 2003), natomiast dla odpadów rybnych 0,39 m³ kg⁻¹ smo_{dop} (Mshandete i in., 2004). Osady oleju rybnego charakteryzuje potencjał metanowy na poziomie 0,45-0,6 m³ kg⁻¹ odpadów (Ledakowicz i Krzystek, 2005) lub 0,6-0,8 m³ kg⁻¹ smo_{dop} (Angelidaki i Ellegaard, 2003).

Wśród odpadów z przemysłu rolno-spożywczego, szczególnie interesującym kosubstratem do współfermentacji z osadami ściekowymi wydają się być wywary gorzelniane z uwagi na istotną zaletę, jaką jest ich wysoka temperatura.

Przegląd piśmiennictwa wykazał, że wpływ tego czynnika na bilans zysków energetycznych nie był do tej pory badany.

Odchody zwierzęce jako kosubstrat osadów ściekowych

Odchody zwierzęce (OZ) są rzadko stosowane do współfermentacji z osadami ściekowymi z uwagi na niebezpieczeństwo pogłębienia niekorzystnej proporcji C/N, niski potencjał biogazowy oraz zbyt krótki czas fermentacji (ok. 20 d), charakteryzujący systemy beztlenowej stabilizacji osadów. Odchody przeżuwaczy zawierają związki lignocelulozowe, których hydroliza jest trudna i powolna (Schmidt i Thomsen, 1998; Hartmann i in., 2003). Z tego powodu uzyskanie korzystnych efektów fermentacji wymaga wydłużenia HRT. Powyższe ograniczenia decydują o stosowaniu odchodów zwierzęcych raczej jako składnika wielosubstratowych mieszanin z osadami ściekowymi (z udziałem innych odpadów o wysokim C/N), ale rzadko w mieszaninach dwusubstratowych (Misi i Forster, 2001; Luste i Luostarinen, 2010).

Skład chemiczny OZ zależy od ich pochodzenia. Odchody trzody chlewnej i bydła charakteryzuje niska zawartość suchej masy: 2,5-7% w przypadku gnojowicy świńskiej oraz 6-9% dla obornika (Hartmann i in., 2003; Angelidaki i Ellegaard, 2003; McDonald i in., 2008), natomiast sucha masa odchodów ptasich jest wysoka i osiąga 51% (McDonald i in., 2008). Substancje organiczne stanowią 63-74% w przeliczeniu na suchą masę. Odchody charakteryzuje niska wartość proporcji C/N = 2-18 oraz bardzo wysoka zawartość azotu i fosforu (McDonald i in., 2008). Stężenie azotu ogólnego wynosi 34-120 g kg⁻¹ sm, przy czym 40-82% stanowi azot amonowy, a fosfor ogólny osiąga 6,2-33 g kg⁻¹ sm. Najwyższe wartości N_{og} i P_{og} są typowe dla gnojowicy, a najniższe – dla odchodów kurzych (McDonald i in., 2008; EU Scientific and technical report, 2011). Wysoka zasadowość 5600-6900 mg dm⁻³ i odczyn pH 7,2-8,4 świadczy o dużej pojemności buforowej, wynikającej z obecności jonów amonowych (Buendía i in., 2009). Stężenie metali ciężkich w odchodach zwierzęcych kształtuje się na poziomie śladowym, wyjątek stanowią odchody kurze (McDonald i in., 2008).

Ze względu na obecność frakcji lignocelulozowej oraz możliwą inhibicję amoniakiem (Kayhanian, 1999), odchody zwierzęce charakteryzuje niska wartość potencjału biogazowego 0,2-0,5 m³ kg⁻¹ sm_{dop} (Braun i in., 2003; McDonald i in., 2008). Potencjał metanowy wynosi 0,084-0,36 m³ kg⁻¹ sm_{dop}, przy czym wartości najniższe uzyskiwano dla obornika, a najwyższe dla gnojowicy świńskiej (Angelidaki i Ellegaard, 2003; Buendía i in., 2009; Luste i Luostarinen, 2010; Apples i in., 2011).

Reasumując, z uwagi na uznanie odpadów za źródła energii odnawialnej, a także ze względu na powszechność ich wytwarzania, za najbardziej pożądane do współfermentacji z osadami ściekowymi należy uznać frakcję organiczną odpadów komunalnych, odcieki ze składowisk, odpady tłuszczowe, a także dostępne

na lokalnym rynku i niewykorzystywane w rolnictwie odpady z przetwórstwa rolno-spożywczego. Przy wyborze kosubstratów należy mieć na uwadze możliwość ich utylizacji z wytworzeniem biogazu, możliwość zagospodarowania odpadów bez ponoszenia dodatkowych kosztów oraz zalety wynikające z ich składu fizyczno-chemicznego. Kierując się powyższymi przesłankami, w niniejszych badaniach jako kosubstraty do współfermentacji z osadami ściekowymi wybrano frakcję organiczną odpadów komunalnych rozcieńczoną odciekami ze składowiska odpadów oraz wywar gorzelniany z gorzelni rolniczej.

2.4. Czynniki wpływające na efektywność procesu współfermentacji

Wytwarzanie biogazu w procesie współfermentacji osadów ściekowych z różnymi kosubstratami zależy od szeregu czynników. Do najważniejszych należą: skład mieszaniny zasilającej (proporcja substratów), potencjał biogazowy/metanowy oraz parametry technologiczne i warunki operacyjne procesu (temperatura, HRT, OLR). Z uwagi na jakość odpadów pofermentacyjnych, istotny jest także stopień usuwania związków organicznych, zwany stopniem przefermentowania (η_F). Proces fermentacji metanowej jest bardzo wrażliwy, a czynniki decydujące o jego efektywności w przypadku zastosowania mieszanin substratów – mało rozpoznane i nie dające się przewidzieć. Stąd też istnieje konieczność prowadzenia badań eksperymentalnych zarówno w skali laboratoryjnej, jak i półtechnicznej. Wyróżnić można trzy metody prowadzenia badań. Pierwsza z nich obejmuje testy porcjowe (statyczne), wykonywane w warunkach laboratoryjnych z wykorzystaniem reaktorów o niewielkiej objętości. Celem tych badań jest wstępna ocena podatności osadów ściekowych i odpadów organicznych na rozkład w warunkach beztlenowych, wyznaczenie potencjału biogazowego/metanowego charakteryzującego poszczególne substraty i ich mieszaniny, oraz określenie pożądanej proporcji osadów i kosubstratów. Eksperymenty porcjowe są również stosowane w badaniach kinetyki procesu, analizach współfermentacji odpadów o niskiej podatności na biodegradację, badaniach toksycznego oddziaływania kosubstratów (inhibicji i adaptacji) oraz w ocenie wpływu temperatury i wstępnej obróbki odpadów na przebieg procesu współfermentacji (Alatríste-Mondragón i in., 2006).

Badania z wykorzystaniem zminiaturyzowanych reaktorów quasi-przepływowych lub sekwencyjnych, o objętości od kilku do kilkudziesięciu dm³ i kształcie typowym dla obiektów w skali technicznej, prowadzone są w warunkach operacyjnych analogicznych do stosowanych w praktyce inżynierskiej. Celem badań jest określenie wpływu temperatury, mieszania, proporcji kosubstratów, obciążenia objętości reaktora ładunkiem związków organicznych (OLR) oraz hydraulicznego czasu zatrzymania (HRT), na przebieg i efekty procesu współfermentacji.

Analizie poddawane są systemy jednostopniowe oraz dwustopniowe o zróżnicowanych warunkach środowiskowych (2PAD i TPAD), wykorzystujące różne typy reaktorów – o pełnym wymieszaniu, z biomasa zawieszoną i wznoszącym przepływem UASB, beztlenowe złoża biologiczne z migrującą warstwą AMBR i sekwencyjne reaktory beztlenowe ASBR.

Badania w skali pilotowej i technicznej służą głównie weryfikacji parametrów procesowych i operacyjnych określonych w warunkach laboratoryjnych. Szczególnie istotną rolę należy przypisać badaniom pilotowym, które dostarczają wiarygodnych danych o wpływie proporcji substratów oraz warunków operacyjnych procesu na przebieg i efektywność współfermentacji, dzięki czemu możliwe jest skuteczne wdrożenie analizowanych rozwiązań do praktyki inżynierskiej. Monitoring wskaźników takich jak odczyn pH, zasadowość, stężenie LKT, stopień przefermentowania oraz wydajność produkcji biogazu/metanu, pozwala na optymalizację efektów procesu przy zapewnieniu stabilności fermentacji. Na podstawie badań w skali technicznej można określić czynniki decydujące o intensyfikacji produkcji biogazu, obliczyć zyski energetyczne wynikające z wprowadzenia procesu współfermentacji oraz przeprowadzić analizę ekonomiczną przedsięwzięcia.

2.4.1. Testy porcjowe (statyczne)

Testy porcjowe służą głównie do wyznaczania potencjału biogazowego/metanowego poszczególnych substratów oraz ich mieszanin w różnej proporcji. Potencjał ten wyraża specyficzną dla danego wsadu wydajność, ustaloną dla warunków normalnych i odniesioną do jednostki masy substancji organicznych wprowadzonych do reaktora ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ smo}_{\text{dop}}$, $\text{dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}_{\text{dop}}$) lub usuniętych w procesie beztlenowym ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ smo}_{\text{us}}$, $\text{dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}_{\text{us}}$) (Hansen i in., 2004; Alatríste-Mondragón i in., 2006).

W praktyce stosuje się kilka metod określania potencjału biogazowego/metanowego. Podstawową zasadą jest inkubacja niewielkiej ilości osadów ściekowych lub/i odpadów organicznych z beztlenowym *inoculum* oraz pomiar objętości i składu wytwarzanego biogazu, lub pomiar nadciśnienia w przestrzeni gazowej reaktora (Hansen i in., 2004; Bernat i in., 2008). Przyjęte rozwiązania różnią się jednak sposobem przygotowania próbki, rodzajem *inoculum*, wielkością reaktorów (fiolki o objętości 120-180 cm^3 lub reaktory szklane 0,25-5,0 dm^3), sposobem inkubacji (czas 21-200 d, temperatura 35-37°C lub 55°C, mieszanie lub jego brak), suplementacją (dodatek makro- i mikrośladników lub brak suplementacji) oraz techniką pomiaru gazu. O wyborze właściwej metody decyduje cel badań (testy biodegradowalności, inhibicji, toksyczności, testy kinetyczne) i rodzaj odpadu stanowiącego przedmiot analiz. Powszechnie stosowane są beztlenowe testy biodegradowalności (Soto i in., 1993; Campos i in., 2008; Kabouris i in., 2009 a; Kabouris i in., 2009 b), a także metoda manometryczna GB₂₁ z wykorzystaniem systemu OxiTop®

(PN-EN ISO 11734:2003) oraz metoda określania potencjału metanowego w odpadach stałych (Hansen i in., 2004). Większość testów służy do badań próbek o niskim potencjale metanowym i stężeniu suchej masy poniżej 10%. W przypadku odpadów o wysokim potencjale metanowym lub dużym stężeniu suchej masy, wykorzystuje się metodę Hansena i in. (2004), stanowiącą modyfikację procedury zaproponowanej przez Angelidaki i Ahringa (1997). Niezależnie od wybranej metody, próbki do badań w testach porcjowych powinny być zhomogenizowane, a w uzasadnionych przypadkach rozcieńczone wodą (do 10% sm). Testy porcjowe wykonuje się w trzech powtórzeniach. Do reaktorów wprowadza się określoną objętość *inoculum* pobranego z komór fermentacyjnych (mezofilowych lub termofilowych) pracujących w warunkach technicznych. Następnie, podczas mieszania wprowadza się próbkę odpadów (o objętości stanowiącej ok. $\frac{1}{4}$ objętości *inoculum*), po czym przepłukuje reaktory mieszaniną N_2 i CO_2 w proporcji 80:20, lub azotem (przez 2-3 minuty). Przygotowuje się także próby zerowe (*inoculum* z dodatkiem wody). Po zamknięciu, reaktory umieszcza się w ciemnym inkubatorze, mieszając ich zawartość w sposób ciągły lub okazjonalnie wstrząsając. Regularnie analizuje się skład biogazu (metodą chromatografii gazowej) i mierzy jego objętość lub nadciśnienie w próbce. Wyniki badań porcjowych przedstawiane są w postaci krzywej kumulacyjnej biogazu/metanu w funkcji czasu inkubacji.

Przegląd piśmiennictwa wskazuje, że pierwsze prace dotyczące wykorzystania testów statycznych w badaniach współfermentacji, podejmowały problematykę wprowadzenia frakcji organicznej odpadów komunalnych (FOK) jako kosubstratu dla osadów ściekowych i miały na celu ustalenie optymalnego składu mieszaniny stanowiącej wsad do reaktora. Demirekler i Anderson (1998) wykazali, że w warunkach mezofilowych przy zastosowaniu osadu wstępnego (OW) i FOK najkorzystniejsza była proporcja 80:20 w przeliczeniu na suchą masę (badano udziały 100:0, 80:20, 60:40). Hamzawi i in. (1998) uzyskali maksymalną produkcję biogazu stosując osady ściekowe (M) i FOK w proporcji 75:25 v/v, przy czym jako osady (M) wykorzystano mieszaninę surowego osadu wstępnego i zagęszczonego osadu nadmiernego w proporcji 65:35 v/v. W badaniach Di Palmy i in. (1999) poświęconych współfermentacji osadów ściekowych z selektywnie zbieranymi bioodpadami z targowisk, restauracji i stołówek (OWOT), za optymalną uznano proporcję 70:30 v/v, natomiast wyższe udziały OWOT skutkowały obniżeniem produkcji biogazu i spadkiem stężenia metanu.

W ostatnich latach podjęto także próby testowania przydatności innych niż FOK kosubstratów do współfermentacji z osadami ściekowymi. Przedmiotem badań Bienia i in. (2008) było określenie proporcji osadów ściekowych i odpadów tłuszczowych z zakładów mięsnych. Najkorzystniejszą proporcję 80:20 v/v dobrano w oparciu o najwyższy uzyskany stopień przefermentowania (64%), przy czym zapewniła ona wzrost produkcji biogazu o 10% w stosunku do osadów ściekowych.

Babel i in. (2009) rekomendowali, by osady ściekowe i odpady z browaru łączyć korzystnie w stosunku 25:75 w odniesieniu do suchej masy. Bernat i in. (2008) badali współfermentację przy zmiennej proporcji osadów ściekowych mieszanych (M) i odpadów z ekstrakcji oleju rzepakowego (OL). Badania prowadzone z wykorzystaniem metody manometrycznej w okresie 21 dni inkubacji wykazały wzrost maksymalnej produkcji biogazu mieszanin wraz ze wzrostem udziału OL we wsadzie (85:15, 70:30, 55:45). Za najkorzystniejszą proporcję uznano M:OL = 55:45 (wagowo). Ponadto, autorzy odnotowali występowanie dwóch faz procesu współfermentacji, przy czym w fazie pierwszej biogaz wytwarzany był z LKT uzyskiwanych z osadów ściekowych, natomiast faza druga rozpoczynała się po wytworzeniu LKT z długołańcuchowych kwasów tłuszczowych. W badaniach wyznaczono wartości stałej szybkości wytwarzania biogazu k . Dla osadów ściekowych uzyskano $0,347 \text{ d}^{-1}$, natomiast dla mieszaniny kosubstratów wartość k osiągnęła $0,349\text{--}0,399 \text{ d}^{-1}$ w fazie pierwszej oraz $0,144\text{--}0,399 \text{ d}^{-1}$ w drugiej. Kinetykę procesu badali także Neves i in. (2006) analizując stałe szybkości hydrolizy dla mieszanin osadu nadmiernego i odpadów z produkcji kawy „instant” (K) w proporcji ON:K = 1:7. W zależności od typu odpadu w mieszaninie (kawa, jęczmień, żyto, cykorja, słód jęczmienny), autorzy uzyskali wartości $0,035\text{--}0,063 \text{ d}^{-1}$ i wykazali liniowo malejącą zależność między potencjałem metanowym, a stałą szybkości hydrolizy. Kinetyka współfermentacji mezofilowej była również przedmiotem badań Sosnowskiego i in. (2008). Autorzy, stosując osady ściekowe mieszane (OW:ON = 50:50) oraz frakcję organiczną odpadów komunalnych w proporcji 75:25 v/v wykazali, że kumulacyjna produkcja biogazu osiągnęła najwyższy poziom $0,232 \text{ m}^3$ podczas współfermentacji, przekraczając wartość $0,228 \text{ m}^3$ odnotowaną dla FOK oraz $0,181 \text{ m}^3$ dla osadów ściekowych. Ponadto, dodatek kosubstratu prowadził do wzrostu pojemności buforowej i średniej szybkości wytwarzania biogazu, która dla współfermentacji wyniosła $0,28 \text{ dm}^3 \text{ dm}^{-3} \text{ d}^{-1}$, podczas gdy dla osadów i frakcji organicznej odpowiednio $0,24 \text{ dm}^3 \text{ dm}^{-3} \text{ d}^{-1}$ oraz $0,18 \text{ dm}^3 \text{ dm}^{-3} \text{ d}^{-1}$.

Obecnie większość badań statycznych dotyczy wyznaczenia potencjału biogazowego osadów ściekowych oraz ich mieszanin (w różnych proporcjach) z kosubstratami takimi jak: frakcja organiczna odpadów komunalnych, odpady owocowo-warzywne z targowisk, odpady tłuszczowe, odchody zwierząt, a także pomiot kurzy i biomasa roślinna (tabela 2.2). Porównanie wyników uzyskanych przez różnych autorów świadczy o tym, że najwyższy potencjał metanowy wykazuje osad wstępny (Kabouris i in., 2009 b) oraz wysoko obciążony osad nadmierny, pochodzący z komór osadu czynnego oczyszczających ścieki z rzeźni (Buendía i in., 2009). Wzrost proporcji osadu wstępnego do nadmiernego (OW:ON) w osadach mieszanych (M) przyczynia się do wzrostu potencjału biogazowego/metanowego, co potwierdzają dane przedstawione przez Davidssona i in. (2008), Kabourisa i in. (2009 b) oraz Silvestre i in. (2011). Natomiast wyniki uzyskane przez Borowskiego

i Domańskiego (2009) pozostają w sprzeczności z obserwacjami innych badaczy, wskazując na spadek potencjału biogazowego ze wzrostem udziału OW. Z danych piśmiennictwa wynika, że potencjał metanowy mieszaniny osadów ściekowych i ich kosubstratów jest zazwyczaj wyższy od potencjału samych osadów, jakkolwiek nie dotyczy to wszystkich badanych odpadów. Wyjątek stanowią treści pokarmowe zwierząt, ich odchody oraz biomasa roślinna (Buendía i in., 2009; Borowski i Domański, 2009). Wyniki badań statycznych wskazują, że w/w odpady nie powinny być stosowane jako kosubstrat do współfermentacji z osadami ściekowymi w mieszaninach dwuskładnikowych. Jednak wprowadzenie drugiego kosubstratu i zastosowanie mieszaniny trójskładnikowej (np. zawierającej osad nadmierny, pomiot kurzy i biomasę roślinną) może skutkować wzrostem potencjału metanowego i stopnia przefermentowania powyżej wartości odnotowanych dla samych osadów (Borowski i Domański, 2009). W świetle przedstawionych wyników badań, odpady tłuszczowe stosowane jako kosubstraty do współfermentacji z osadami ściekowymi pozwalają uzyskać największy wzrost wartości potencjału metanowego w porównaniu z osadami.

Tabela 2.2 Potencjał biogazowy/metanowy osadów ściekowych i różnych rodzajów odpadów jako kosubstratów, określony w badaniach statycznych

Rodzaj osadu (1)	Potencjał biogazowy/ metanowy osadu (2)	Kosubstrat (3)	Proporcje kosubstratów (4)	Potencjał biogazowy/ metanowy mieszaniny (5)	Piśmiennictwo (6)
Osady mieszane M OW : ON = 50:50	0,580 dm ³ g ⁻¹ smo _{dop} ⁽¹⁾	Frakcja organiczna odpadów komunalnych (FOK)	M : FOK = 75:25* M : FOK = 1:2**	0,427 dm ³ g ⁻¹ smo _{dop} ⁽¹⁾	Sosnowski i in., 2003
M OW : ON = 50:50	0,325 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop}	Tłuszcze poftłoczone z restauracji i zakładów garmazeryjnych (TLR)	M : TLR = 90:10*** M : TLR = 75:25 M : TLR = 40:60	0,425 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop} 0,472 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop} 0,681 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop}	Davidsson i in., 2008
OW ON OW : ON = 39:61	0,470 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop} 0,179 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop} 0,291 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop}	Tłuszcze poftłoczone z restauracji i zakładów garmazeryjnych (TLR)	21% OW : 31% ON : 48% TLR***	0,630 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop} (wartość oszacowana)	Kabouris i in., 2009 b
M nie podano OW : ON	0,263 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop}	Odpady z łapaczy tłuszczu w zakładach mięsnych (TL)	M : TL = 95:5***, M : TL = 80:20, M : TL = 72:28, M : TL = 62:38 M : TL = 54:46, M : TL = 45:55 M : TL = 29:71	0,435-0,788 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop} (wzrost potencjału ze wzrostem dawki TL)	Luostarinen i in., 2009
				0,679 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop}	

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
ON (z oczyszczalni ścieków dla rzeźni)	0,500 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop}	Obornik (O)	ON : O = 75:25 ^{***} ON : O = 50:50 ON : O = 25:75	0,389 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop} 0,301 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop} 0,177 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop}	Buendia i in., 2009
		Treści żółdkowe bydła (TZ)	ON : TZ = 75:25 ^{***} ON : TZ = 50:50 ON : TZ = 25:75	0,346 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop} 0,305 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop} 0,174 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop}	
		Gnojowica świńska i bydłęca (GŚB)	ON : GŚB = 90:10 ^{***} ON : GŚB = 75:25 ON : GŚB = 65:35 ON : GŚB = 50:50 ON : GŚB = 25:75	0,352 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop} 0,258 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop} 0,219 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop} 0,206 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop} 0,036 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop}	
ON	nie podano	Odpady owocowo- warzywne z targowisk (OWOT), obornik (O), odchody kurze (OK), oraz owcze i kozie (OWC)	ON : OWOT : O = 70:15:15 ^{***} ON : OWOT : O : OK = = 35:15:15:35 ON : OWOT : O : OWC = = 35:15:15:35 ON : OWOT : O : OWC : OK = = 23,3:15:15:23,3:23,3	0,130 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop} 0,170-0,190 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop} 0,120-0,130 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop} 0,170-0,190 dm ³ CH ₄ g ⁻¹ smo _{dop}	Misi i Forster, 2001
ON M OW : ON = 35:65	0,314 dm ³ g ⁻¹ smo _{dop} 0,286 dm ³ g ⁻¹ smo _{dop}	Pomiot kurzy (PK) Biomasa roślinna (BR)	ON : PK = 90:10 [*] ON : BR = 90:10 OW : ON : PK = 25:65:10 OW : ON : BR = 25:65:10 ON : PK : BR = 80:10:10	0,294 dm ³ g ⁻¹ smo _{dop} 0,031 dm ³ g ⁻¹ smo _{dop} 0,418 dm ³ g ⁻¹ smo _{dop} 0,225 dm ³ g ⁻¹ smo _{dop} 0,390 dm ³ g ⁻¹ smo _{dop}	Borowski i Domański, 2009

^{*} proporcja objętościowa, ^{**} proporcja względem sm, ^{***} proporcja względem smo, ⁽¹⁾ proces termofilowy

Oznaczenia: OW – osad wstępny, ON – osad nadmierny.

2.4.2. Eksperymenty w warunkach quasi-przepływowych

Badania w warunkach quasi-przepływowych koncentrowały się na określeniu wpływu proporcji substratów, temperatury, mieszania oraz warunków operacyjnych procesu (OLR, HRT) na przebieg i efektywność współfermentacji. Większość eksperymentów dotyczyła jednostopniowej fermentacji mezofilowej, badano również układy dwustopniowe o zróżnicowanych warunkach środowiskowych, czyli fermentację z wydzieloną fazą kwaśną w I stopniu (AGD lub 2PAD) i fermentację dwustopniową o zmiennej temperaturze faz (TPAD) (tabela 2.3). Schmit i Ellis (2001) analizowali także układ fermentacji dwustopniowej o zmiennej temperaturze faz z wydzieloną fazą kwaśną w I stopniu (2TPAD).

Wpływ kosubstratów na fermentację osadów w układach jednostopniowych

Proporcje osadów ściekowych do kosubstratów i warunki operacyjne decydujące o efektywności współfermentacji były przedmiotem zainteresowania wielu autorów (tabela 2.3). Badania w układach jednostopniowych koncentrowały się głównie na wykorzystaniu odpadów tłuszczowych, charakteryzujących się wysokim potencjałem metanowym.

Davidsson i in. (2008) stosowali odpady poflotacyjne pochodzące z restauracji i zakładów produkcji garmażeryjnej (TŁR). Wzbogacenie osadów ściekowych flotatami w stężeniu 10-30% (względem smo wsadu) przy stałym HRT = 13 d prowadziło do wzrostu wydajności metanu, stopnia przefermentowania, a także udziału metanu w biogazie (z 65 do 69%) (tabela 2.3). Wzrost ten był tym większy, im wyższy udział we wsadzie stanowiły TŁR. Podobne rezultaty uzyskali Luostarinen i in. (2009), wykorzystując jako kosubstrat odpady poflotacyjne z zakładów mięsnych (TŁ). W tym przypadku czas fermentacji był dłuższy (16 d), a najkorzystniejsze efekty otrzymano dla proporcji M:TŁ = 54:46 i obciążenia OLR na poziomie $3,46 \text{ kg smo m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (tabela 2.3). Wzbogacenie osadów ściekowych większą dawką kosubstratu (55 oraz 71%) spowodowało przeciążenie objętości komory ładunkiem związków organicznych i inhibicję wywołaną wysokim stężeniem LKT. Przedmiotem badań Silvestre i in. (2011) były odpady poflotacyjne z oczyszczalni ścieków komunalnych (TŁO). Współfermentację z osadami ściekowymi prowadzono przy stałym HRT = 20 d, zwiększając dawkę TŁO, a w konsekwencji – obciążenie reaktora ładunkiem związków organicznych (tabela 2.3). Szybkość produkcji biogazu wzrastała ze wzrostem dawki kosubstratu od $0,4 \text{ do } 0,8 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ i przekraczała dwukrotnie wartości odnotowane dla osadów ściekowych $0,26\text{-}0,35 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Najlepsze efekty uzyskano w obecności 23 % TŁO (w stosunku do smo wsadu) i przy OLR na poziomie $3,0 \text{ kg ChZT m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Wzrost udziału kosubstratu do 37% skutkował przeciążeniem systemu. Wykazano, że aklimatyzacja mikroorganizmów poprzez stopniowe zwiększanie dawki odpadów poflotacyjnych jest dobrą strategią,

zapewniającą ograniczenie ich inhibicyjnego wpływu. Bernat i in. (2008) jako kosubstrat dla osadów ściekowych wykorzystywali odpady z ekstrakcji oleju rzepakowego (OL). Podobnie jak w pracy Davidssona i in. (2008) wykazano, że efektywność procesu współfermentacji była tym większa, im wyższy był udział OL w mieszaninie (15, 30, 45% v/v). Wprowadzenie kosubstratu skutkowało wzrostem obciążenia objętości reaktora ładunkiem związków organicznych do $3,1 \text{ kg sm}_{\text{dop}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (dla osadów $0,9 \text{ kg sm}_{\text{dop}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$), skorelowanym ze wzrostem szybkości wytwarzania biogazu $0,9\text{--}1,98 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (dla osadów $0,79 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$) i stężenia metanu w biogazie 54,4–62,3% (w próbie kontrolnej 52,3%).

Badania dotyczące współfermentacji osadów ściekowych i odpadów tłuszczowych pozwoliły wykazać, że wydajność metanu rosła ze wzrostem udziału kosubstratu w mieszaninie, ale wartość proporcji, przy której występowało przeciążenie, uzależniona była od rodzaju odpadu i czasu fermentacji.

W układach jednostopniowych określano również warunki zapewniające efektywne wykorzystanie innych kosubstratów, uznawanych za korzystne do współfermentacji z osadami ściekowymi. Przedmiotem uwagi były odpady owocowo-warzywne, odpady z przemysłu rolno-spożywczego, a także odcieki ze składowisk odpadów komunalnych.

Lahdheb i in. (2009) badali współfermentację osadu nadmiernego (ON) i odpadów owocowo-warzwywnych z targowisk (OWOT). Proces prowadzili w beztlenowych reaktorach sekwencyjnych (ASBR). Cykl pracy ASBR obejmował fazy: napełniania (15 min), reakcji (21 h), sedymentacji (2 h 30 min) oraz spustu (15 min). Wykazali, że w obecności OWOT następował wzrost dobowej produkcji biogazu, stopnia przefermentowania oraz stężenia metanu w biogazie. Optymalne warunki operacyjne uzyskali dla proporcji 30:70 (ON:OWOT) przy $\text{OLR} = 1,03 \text{ kg sm}_{\text{dop}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ i stosunkowo niskiego $\text{HRT} = 10 \text{ d}$, odnotowując najwyższy stopień przefermentowania 88% i największą wydajność produkcji biogazu $0,63 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ sm}_{\text{dop}}$ (tabela 2.3). W badaniach analizowano również zdolność odpadów przefermentowanych do filtracji. Wykazano, że opór właściwy odpadów pofermentacyjnych kształtował się na poziomie $5,18\text{--}5,52 \times 10^{14} \text{ m kg}^{-1}$ (w zależności od proporcji we wsadzie zasilającym) i był znacznie niższy w porównaniu z próbą kontrolną $1,6 \times 10^{16} \text{ m kg}^{-1}$. Podobne badania prowadzili Bouallagui i in. (2009) stosując proporcję ON:OWOT = 30:70 i konfigurację systemu analogiczną, jak w pracy Lahdheba i in. (2009). Uzyskano wydajność produkcji biogazu na poziomie $0,49 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ sm}_{\text{dop}}$ ($0,58 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ sm}_{\text{us}}$) oraz stopień przefermentowania 85,4%. Odnotowane wartości były wyższe odpowiednio o 44 i 12% w porównaniu z samodzielną fermentacją OWOT. Autorzy wykazali, że w przypadku odpadów o niskim odczynie (pH 4,2), współfermentacja sprzyja stabilności procesu dzięki obniżeniu wartości stosunku LKT/zasadowość.

Tabela 2.3 Proporcje osadów ściekowych i różnych rodzajów odpadów jako kosubstratów, podstawowe parametry technologiczne oraz efekty współfermentacji

Proporcje substratów	Konfiguracja systemu	HRT	OLR	Wydajność produkcji biogazu/metanu Y_b/Y_m	η_f	Wzrost Y_b/Y_m (OS)	Piśmiennictwo
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
ON : OWOT = 75:25*	I stopień 30°C (2 PAD) II stopień 30°C	3-4 d 10-13 d	4,3-5,7 kg smo _{0,0p} m ⁻³ d ⁻¹	0,37 m ³ kg ⁻¹ smo _{0,0p}	40-44%	brak danych	Dinsdale i in., 2000
ON : FOK = 80:20*	I stopień 55°C, pH = 5,6	3 d					Schmit i Ellis, 2001
ON : FOK = 60:40	II stopień 35°C (2TPAD)	12 d	1,5-3,8 kg smo _{0,0p} m ⁻³ d ⁻¹	0,281-0,332 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{0,0p}	48,6-69,3%	10-17%	
ON : FOK = 40:60	I stopień 55°C, pH = 7,0	5 d					
ON : FOK = 20:80	II stopień 35°C (TPAD)	10 d	1,5-3,5 kg smo _{0,0p} m ⁻³ d ⁻¹	0,299-0,418 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{0,0p}	58,2-71,6%	3-28,5%	
M : FOK = 75:25*	I stopień 56°C (TPAD)	11,1 d					Sosnowski i in., 2003
	II stopień 36°C	17,3 d	3,084 kg smo _{0,0p} m ⁻³ d ⁻¹	0,532 m ³ kg ⁻¹ smo _{0,0p}	62,7%	spadek 4%	
ON : OWOT = 65:35**	sekwencyjny ASBR	10-20 d	0,3-2,86 kg smo _{0,0p} m ⁻³ d ⁻¹	0,41-0,57 m ³ kg ⁻¹ smo _{0,0p} (A) 0,48-0,72 m ³ kg ⁻¹ smo _{0,0s} (B)	65,1-88%	41-96,5% (A) 10-38,5% (B)	Lahdheb i in., 2009
ON : OWOT = 35:65	35°C						
ON : OWOT = 30:70							
ON : OWOT = 20:80							
ON : OWOT = 15:85							
ON : OWOT = 10:90							
M : TLR = 90:10***	jednostopniowy 35°C	13 d	2,4-2,5 kg smo _{0,0p} m ⁻³ d ⁻¹	0,295-0,344 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{0,0p}	54-58%	9-27%	Davidsson i in., 2008
M : TLR = 70:30							
OW : ON : TLR = =21:31:48***	I stopień 35°C (2 PAD) II stopień 35°C	1 d 12 d	4,35 kg smo m ⁻³ d ⁻¹	0,719 m ³ kg ⁻¹ smo _{0,0p} 0,473 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{0,0p}	45,1%	198%	Kabouris i in., 2009 a
	I stopień 35°C (TPAD) II stopień 52°C	1 d 12 d	4,35 kg smo m ⁻³ d ⁻¹	0,802 m ³ kg ⁻¹ smo _{0,0p} 0,551 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{0,0p}	50,9%	169%	
OW : ON : TLR = =21:31:48***	jednostopniowy 35°C	12 d	4,35 kg smo m ⁻³ d ⁻¹	0,68 m ³ kg ⁻¹ smo _{0,0p} 0,449 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{0,0p}	45%	180%	Kabouris i in., 2009 b
	jednostopniowy 52°C	12 d	4,35 kg smo m ⁻³ d ⁻¹	0,747 m ³ kg ⁻¹ smo _{0,0p} 0,512 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{0,0p}	51,2%	160%	
M : TL = 95:5***	jednostopniowy 35°C	16-20 d	1,14-4,41 kg smo m ⁻³ d ⁻¹	0,315-0,463 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{0,0p}	58%-70%	8-66,5%	Luostarinen i in., 2009
M : TL = 80:20							
M : TL = 72:28							
M : TL = 62:38							
M : TL = 54:46							
M : TL = 45:55							
M : TL = 29:71							

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
M : TŁO = 96:4 ^{***} M : TŁO = 77:23 M : TŁO = 63:37	jednostopniowy 35°C	20 d	2,4-3,6 kg ChZT m ⁻³ d ⁻¹ 1,2-1,7 kg smo m ⁻³ d ⁻¹	0,278-0,369 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{dep}	46-56%	12-48%	Silvestre i in., 2011
M : OPS = 64:36 [*] M : OPS = 56:44 M : OPS = 51:49	jednostopniowy 35°C	7,1- 20,2 d	1,5-4,2 kg smo _{dep} m ⁻³ d ⁻¹	0,6 m ³ kg ⁻¹ smo _{dep}	brak danych	brak wzrostu	Murto i in., 2004
M : OB = 75:25 [*] M : OB = 50:50 M : OB = 25:75	jednostopniowy 36°C	20 d	1,02-1,37 kg smo m ⁻³ d ⁻¹	0,51-0,65 m ³ kg ⁻¹ smo _{us} ^(B) 0,168-0,22 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ ChZT _{us} ^(C)	16-20%	27,5-62,5% ^(B) 54-102% ^(C)	Pecharaply i in., 2007
ON : OC = 1:1,9 ^{***} ON : OC = 1:1,3 ON : OC = 1:1,2	I stopień 55°C (TPAD) II stopień 35°C	4 h 8-15 d	0,288-0,631 kg smo m ⁻³ d ⁻¹	0,12-0,34 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{dep}	41-52%	7-11%	Lafitte- Trouqué i Forster, 2000
ON : SC = 27:73 ^{***} ON : SC = 19:81 ON : SC = 16:84 ON : SC = 14:86 ON : SC = 11:89 ON : SC = 9:91	AMBR 35°C	8,9 d	1,24-3,60 kg smo m ⁻³ d ⁻¹	0,57-0,9 m ³ kg ⁻¹ smo _{dep}	72-91%	brak danych	Romano i Zhang, 2008
M : ODC = 20:1 [*] M : ODC = 10:1	jednostopniowy 35°C	18-19 d	1,36-1,51 kg smo m ⁻³ d ⁻¹	1,24-1,3 m ³ kg ⁻¹ smo _{us} ^(B) 0,69-0,76 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{us} ^(D)	31,5-38%	8-13% ^(B) 6-17% ^(D)	Montusiewicz i Lebiocka, 2011
M : ODCS = 20:1 [*] M : ODCS = 10:1	jednostopniowy 35°C	18-19 d	1,43-1,65 kg smo m ⁻³ d ⁻¹	0,83-0,89 m ³ kg ⁻¹ smo _{us} ^(B) 0,47-0,48 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{us} ^(D)	26-38,5%	spadek 16-24% ^(B) 21-23% ^(D)	Lebiocka i in., 2010
M : OZ = 7:1 [*] (higienizacja) M : OZ = 7:1 (bez higienizacji) M : OZ = 3:1 (bez higienizacji)	jednostopniowy 35°C	14-25 d	1,8-3,3 kg smo m ⁻³ d ⁻¹ 2,1-3,7 kg smo m ⁻³ d ⁻¹ 2,2-4,0 kg smo m ⁻³ d ⁻¹	0,34-0,4 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{dep} 0,37-0,43 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{dep} 0,34-0,41 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{dep}	38-61% 33-60% 35-65%	brak danych	Luste i Luostarinen, 2010

* proporcja objętościowa, ** proporcja względem sm, *** proporcja względem sm, ^(B) – w stosunku do osadów ściekowych, ^(A) wydajność biogazu w odniesieniu do smo_{dep}, ^(D) wydajność biogazu w odniesieniu do smo_{us}, ^(C) wydajność metanu w odniesieniu do ChZT_{us}, ^(D) wydajność metanu w odniesieniu do smo_{us}

Oznaczenia: M – osady ściekowe mieszane, OW – osad wstępny, ON – osad nadmierny, FOK – frakcja organiczna odpadów komunalnych, OWOT – segregowane u źródła odpady owocowo-warzywne z targowisk, TŁR – odpady poftotacyjne z restauracji i zakładach produkcyjnych, TŁ – odpady z łapaczy tłuszczu w zakładach mięsnych, TŁO – odpady poftotacyjne z oczyszczalni ścieków, OPS – odpady z przemysłu ziemniaczanego bogate w skrobię, OB – odpady z browaru, OC – odpady kuźnicze, SC – sok cebulowy uzyskany z ekstrakcji odpadów cebuli, ODC – odcieki ze składowiska odpadów komunalnych o średnim wieku, ODCS – odcieki ze składowiska odpadów komunalnych o długim wieku, OZ – odpady zwierzęce z zakładów mięsnych.

Wpływ odpadów z przemysłu ziemniaczanego (OPS) na efektywność fermentacji osadów ściekowych analizowali Murto i in. (2004). System wykazywał niską pojemność buforową, a jego wrażliwość wzrastała ze wzrostem dawki OPS, co przejawiało się występowaniem przeciążenia przy niższych wartościach OLR (z uwagi na akumulację LKT). Gdy proporcja substratów wyniosła M:OPS = 64:36 v/v, układ wykazywał objawy przeciążenia w warunkach $OLR = 5,9 \text{ kg smo}_{\text{dop}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Zwiększenie udziału OPS do 49%, skutkowało załamaniem procesu już przy obciążeniu $4,4 \text{ kg smo}_{\text{dop}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. W zakresie OLR od 1,5 do $3,9 \text{ kg smo}_{\text{dop}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ proces przebiegał stabilnie, a wydajność produkcji biogazu była stała, niezależnie od obciążenia i proporcji substratów we wsadzie (tabela 2.3).

Przedmiotem badań Romano i Zhanga (2008) było wykorzystanie soku cebulowego (SC) uzyskanego z ekstrakcji odpadów cebulowych jako kosubstratu dla osadu nadmiernego (tabela 2.3). Eksperymenty prowadzono w beztlenowym złożu biologicznym z migrującą warstwą AMBR. Przy proporcji C/N = 15 i w zakresie $OLR = 1,24\text{--}3,60 \text{ kg smo m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (obciążenie wzrastało z udziałem SC w mieszaninie) system pracował stabilnie. Średnia wydajność produkcji biogazu wyniosła $0,62 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}$, a metanu $0,37 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}$. Przeciążenie wystąpiło na skutek braku odpowiedniej pojemności buforowej (niedobór zasadowości), gdy C/N wzrosło do 20, a obciążenie OLR zwiększyło się do $4,37 \text{ kg smo m}^{-3} \text{ d}^{-1}$.

Współfermentację osadów ściekowych z odpadami browarniczymi (OB) badali Pecharaply i in. (2007). System pracował w warunkach stałego HRT (20 d) i wykazywał wysoką pojemność buforową. Odnotowano wzrost wydajności biogazu/metanu oraz stopnia przefermentowania ze wzrostem udziału OB w mieszaninie (tabela 2.3). Za najkorzystniejszą uznano proporcję M:OB = 25:75, która zapewniła wydajność produkcji biogazu na poziomie $0,65 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}_{\text{us}}$ (wyższą w stosunku do osadów ściekowych o 62,5%), a także najlepszą jakość odpadów przefermentowanych (z uwagi na stężenie substancji biogennych i niską zawartość patogenów). Udział metanu w biogazie dla wszystkich proporcji wsadu przekraczał 70%.

Przedmiotem badań Luste i Luostarinen (2010) było wykorzystanie odpadów zwierzęcych z zakładów mięsnych (OZ) do współfermentacji z osadami ściekowymi. Analizowano wpływ wstępnej higienizacji wsadu (70°C , 60 min), jego proporcji oraz obciążenia objętości reaktora ładunkiem zanieczyszczeń, na przebieg i efektywność procesu (tabela 2.3). Niezależnie od proporcji substratów M:OZ, najwyższą wydajność metanu uzyskano w warunkach obciążenia $OLR \text{ 2,4--2,9 kg smo m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ przy czasie fermentacji 20 d. Skrócenie HRT do 14 d spowodowało spadek wydajności metanu i stopnia przefermentowania na skutek przeciążenia objętości reaktora ładunkiem związków organicznych. Wprowadzenie higienizacji wsadu zasilającego w eksperymencie (M:OZ = 7:1) skutkowało wzrostem wydajności metanu o 5-9%. Zmiana proporcji substratów (3:1) nie wpłynęła istotnie na efekty procesu, choć udział metanu w biogazie był wyższy.

Montusiewicz i Lebiocka (2011) analizowały możliwość wykorzystania odcieków ze składowiska o średnim wieku (ODC) jako kosubstratu dla osadów ściekowych (tabela 2.3). Wprowadzenie odcieków spowodowało wzrost wydajności biogazu/metanu. Korzystniejsze rezultaty uzyskano dla proporcji 20:1. Odnotowano, że proces przebiegał stabilnie, choć wymagał odpowiedniego czasu adaptacji mikroorganizmów (ok. 2 miesiące). Badania Lebiockiej i in. (2010) przeprowadzone w identycznej konfiguracji przy zastosowaniu odcieków ze składowisk o długim wieku (ODCS) wykazały ich nieprzydatność jako kosubstratu. Z uwagi na wysoką zawartość trudno degradablealnych związków organicznych i substancji toksycznych obserwowano pogorszenie efektów fermentacji i spadek wydajności biogazu/metanu w porównaniu z osadami ściekowymi.

Wyniki badań w warunkach quasi-przepływowych potwierdziły, że odpady tłuszczowe, odpady browarnicze oraz owocowo-warzywna frakcja odpadów komunalnych to najlepsze kosubstraty, zapewniające znaczący wzrost wydajności biogazu/metanu w porównaniu z samodzielną fermentacją osadów ściekowych (tabela 2.3).

Eksperymenty prowadzone w układzie jednostopniowym miały również na celu określenie, w jaki sposób temperatura i warunki mieszania wpływają na efektywność współfermentacji. Gómez i in. (2006), stosując jako substraty osad wstępny i owocowo-warzywną frakcję odpadów komunalnych wykazali, że wolne mieszanie (80 obr. min^{-1}) zapewnia najkorzystniejsze rezultaty współfermentacji, natomiast gorsze efekty uzyskuje się w warunkach szybkiego mieszania lub statycznych. Zaobserwowano, że w reaktorze z wolnym mieszaniem wydajność produkcji biogazu wzrastała ze wzrostem obciążenia OLR w zakresie 2,4-3,8 $\text{g smo}_{\text{dop}} \text{ d}^{-1}$ i wynosiła 0,4-0,6 $\text{dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ smo}_{\text{dop}}$ lub 0,6-0,9 $\text{dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ smo}_{\text{us}}$, przy czym proces przebiegał stabilnie nawet w warunkach przeciążenia (9,0 $\text{g smo}_{\text{dop}} \text{ d}^{-1}$). Kabouris i in. (2009 b) oceniali wpływ temperatury na efektywność procesu współfermentacji. Badania prowadzili w warunkach mezofilowych i termofilowych, a jako substraty stosowali osady ściekowe i odpady poflotacyjne z restauracji oraz zakładów produkcji garmażeryjnej (TŁR). Większą wydajność produkcji biogazu/metanu i wyższy stopień przefermentowania (η_F) uzyskano w warunkach termofilowych (tabela 2.3), choć w obu eksperymentach odnotowano korzystniejsze efekty w porównaniu z osadami ściekowymi. Wprowadzenie kosubstratu w dawce 48% TŁR (w stosunku do smo) umożliwiło 3-krotny oraz 2,6-krotny wzrost wydajności metanu (odpowiednio w warunkach mezofilowych i termofilowych), a inhibicja LKT nie występowała.

Wpływ kosubstratów na fermentację w układach dwustopniowych

Przy określaniu wymagań technologicznych współfermentacji, wiele uwagi poświęcono eksperymentom z zastosowaniem systemów dwustopniowych o zróżnicowanych warunkach środowiskowych (tabela 2.3).

Przedmiotem badań Sosnowskiego i in. (2003) był układ fermentacji o zmiennej temperaturze faz (TPAD: faza kwasogenna – warunki termofilowe, faza metanogenna – mezofilowe), w którym osady ściekowe (OW:ON - 50:50) współfermentowano z frakcją organiczną odpadów komunalnych (FOK) przy zachowaniu proporcji substratów zalecanej przez Hamzawiego i in. (1998). Odnotowano, że wydajność biogazu była niższa w porównaniu z osadami ściekowymi. Podczas współfermentacji HRT był dwukrotnie mniejszy, a obciążenie objętości komory OLR 4,5 krotnie większe w porównaniu z próbami kontrolnymi (osady ściekowe).

Lafitte-Trouqué i Forster (2000) analizowali układ TPAD w zastosowaniu do współfermentacji osadu nadmiernego i odpadów cukierniczych (OC) (tabela 2.3). Wykazano, że fermentacja dwustopniowa o zmiennej temperaturze faz zapewniła większy stopień usuwania związków organicznych w porównaniu z procesem jednostopniowym (przy HRT metanogenezy na poziomie 8, 12, 15 d). Najkorzystniejszą wydajność metanu odnotowano przy OLR na poziomie $0,42 \text{ kg smo m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, HRT = 12 d i proporcji wsadu ON:OC = 1:1,3. W tym przypadku proces przebiegał stabilnie, a odpady przefermentowane miały korzystną charakterystykę. Skrócenie HRT w fazie metanogennej do 8 d skutkowało zaburzeniami stabilności procesu ze względu na wysokie stężenie LKT w odpływie z reaktora termofilowego.

Badania Dinsdale i in. (2000) poświęcone były dwustopniowej współfermentacji z wydzieloną fazą kwaśną w I stopniu (2PAD). Jako substraty stosowano osad nadmierny pochodzący z procesu ANANOXTM i owocowo-warzywną frakcję odpadów z targowisk (OWOT). Fazę kwasogenną prowadzono w reaktorze o pełnym wymieszaniu, natomiast faza metanogenna przebiegała w cylindrycznym reaktorze, pochylonym pod kątem 20° względem płaszczyzny poziomej. Wykazano, że proces zachodził efektywnie nawet w warunkach wysokiego obciążenia $\text{OLR} = 5,7 \text{ kg smo m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, przy którym stopień przefermentowania osiągał 40% (tabela 2.3).

Przedmiotem badań Schmit i Ellisa (2001) było porównanie efektywności układu dwustopniowego o zmiennej temperaturze faz (TPAD) oraz układu o zmiennej temperaturze faz z wydzieloną fazą kwaśną w I stopniu (2TPAD), w zastosowaniu do współfermentacji osadu wstępnego i frakcji organicznej odpadów komunalnych przy różnych proporcjach komponentów (tabela 2.3). W fazie kwasogenezy odnotowano wzrost wydajności metanu ze wzrostem udziału FOK, natomiast w fazie metanogenezy wystąpiła tendencja przeciwna. Wykazano, że specyficzna szybkość hydrolizy w reaktorze I stopnia była większa w układzie TPAD (gdy kwasogeneza i metanogeneza zachodziły symultanicznie). Analogicznie, w systemie tym wyższa była wydajność metanu oraz stopień przefermentowania η_F . Oba systemy współfermentacji zapewniały większą efektywność w porównaniu z osadami ściekowymi.

Obszerną pracę poświęconą porównaniu efektywności procesu współfermentacji osadów ściekowych i odpadów poflotacyjnych (TLR) w układzie dwustopnio-

wym 2PAD oraz TPAD, przedstawili Kabouris i in. (2009 a). Kwasogeneza zachodziła w warunkach mezofilowych, natomiast metanogenezę prowadzono alternatywnie jako mezofilową lub termofilową (tabela 2.3). Współfermentacja dwustopniowa TPAD w porównaniu z 2PAD umożliwiła uzyskanie wyższej wydajności biogazu/metanu, większego stopnia przefermentowania, zapewniła także wzrost stężenia metanu w biogazie z poziomu 65,8 do 68,7%. Cechą niekorzystną dwustopniowego systemu o zmiennej temperaturze faz był podwyższony stopień uwalniania biogenów do wód osadowych (w warunkach termofilowych). Oba analizowane systemy zapewniły wzrost efektywności procesu w porównaniu z fermentacją osadów ściekowych, co potwierdziła trzykrotnie większa wydajność produkcji metanu.

2.4.3. Eksperymenty w skali pilotowej i technicznej

Badania współfermentacji osadów ściekowych z kosubstratami rzadko prowadzone były w skali pilotowej oraz technicznej. Eksperymenty pilotowe miały na celu optymalizację warunków operacyjnych, a w konsekwencji – skuteczną implementację metody do praktyki inżynierskiej. Badania w skali technicznej prowadzono by wykazać, że zastosowanie współfermentacji zapewnia intensyfikację wytwarzania biogazu w instalacjach stabilizacji osadów ściekowych i zwiększa ilość energii cieplnej i/lub elektrycznej uzyskanej z przekształcania odpadów w metan.

Przedmiotem badań w skali pilotowej była współfermentacja osadów ściekowych z glonami plechowatymi pochodzącymi z laguny weneckiej (Cecchi i in., 1997) oraz z odpadami z rzeźni (Rosenwinkel i Meyer, 1999). Cecchi i in. (1997) analizowali efektywność procesu w warunkach mezofilowych (37°C) i termofilowych (55°C). Układ pracował w zakresie obciążeń OLR 1,7-4,4 kg smo m⁻³ d⁻¹ (warunki mezofilowe) i 5,3-5,5 kg smo m⁻³ d⁻¹ (warunki termofilowe), przy HRT = 11-15 d. Wykazano, że współfermentacja mezofilowa zachodziła stabilnie, a najkorzystniejsze rezultaty uzyskano, gdy udział glonów we wsadzie wyniósł 20%, obciążenie OLR = 2,6 kg smo m⁻³ d⁻¹, a HRT = 15 d. W tym przypadku wydajność produkcji biogazu osiągnęła 0,31 m³ kg⁻¹ smo_{dop} i była o 29% większa w porównaniu z osadami ściekowymi, uzyskano również największy stopień przefermentowania. Proces termofilowy okazał się nieefektywny ze względu na inhibicję metanogenów wywołaną aktywnością bakterii redukujących siarczany. Rosenwinkel i Meyer (1999) badali możliwość wykorzystania odpadów z rzeźni jako kosubstratu dla osadów ściekowych. Dobrano warunki, zapewniające efektywne wdrożenie metody w obiekcie pełnoskalowym. Wykazano, że współfermentacja przebiegała stabilnie przy HRT = 25 d, ale w przypadku samodzielnej fermentacji kosubstratu nawet wydłużenie HRT do 44 d nie zapewniło stabilnego przebiegu procesu (z uwagi na zakwaszenie układu). Ponadto zalecono, by na powierzchni

komory fermentacyjnej przewidzieć montaż urządzeń do usuwania kożucha (z uwagi na niebezpieczeństwo wynoszenia flotatów).

W skali technicznej badaniami objęto jednostopniową oraz dwustopniową współfermentację osadów ściekowych i frakcji organicznej odpadów komunalnych FOK (głównie odpadów owocowo-warzywnych). Inne kosubstraty nie były przedmiotem analiz, opisano jedynie pojedyncze eksperymenty z wykorzystaniem odpadów z rzeźni (Rosenwinkel i Meyer, 1999) i odpadów z mleczarni (Bolzonella i in., 2006 b). Wszystkie układy pracowały w warunkach mezofilowych.

Wyniki badań wykazały, że wprowadzenie frakcji organicznej odpadów komunalnych zwiększało efektywność procesu w porównaniu z samodzielną fermentacją osadów ściekowych, ale wymagało dodatkowych nakładów na wykonanie linii wstępnej obróbki kosubstratu (Krupp i in., 2005; Bolzonella i in., 2006 a). W przypadku przetwarzania ok. 50 ton FOK tygodniowo, koszty te oceniono na 40-50 Euro t⁻¹. W układzie jednostopniowej fermentacji osadu nadmiernego i FOK przy OLR = 1,21 kg smo m⁻³ d⁻¹ uzyskano 50% wzrost dobowej produkcji biogazu, a także 24% wzrost wydajności biogazu z 0,21 m³ kg⁻¹ smo_{dop} do 0,26 m³ kg⁻¹ smo_{dop}. W innej oczyszczalni, dla tych samych substratów odnotowano wydajność biogazu 0,43 m³ kg⁻¹ smo_{dop} przy obciążeniu 0,78 kg sm m⁻³ d⁻¹ (Bolzonella i in., 2006 a). W układzie dwustopniowym 2PAD, współfermentacja FOK i osadów ściekowych poddanych wstępnej obróbce termicznej zwiększyła dobową produkcję biogazu o 28%, ale jego wydajność (0,55 m³ kg smo_{dop}) utrzymała się na stałym poziomie (Edelmann i in., 2000). Zastosowanie układu 2PAD do współfermentacji tych samych substratów bez wstępnej obróbki osadów prowadziło do 80% wzrostu dobowej produkcji biogazu i 1,5-krotnego wzrostu jego wydajności (z 0,39 m³ kg⁻¹ smo_{dop} do 0,6 m³ kg⁻¹ smo_{dop}) przy zapewnieniu stopnia przefermentowania na poziomie 81% (Zupančič i in., 2008). Podobne badania prowadzili Park i in. (2011), współfermentując osad wstępny i FOK, jednak w tym przypadku kosubstrat wprowadzany był do reaktora II stopnia. Wykazano, że dobową produkcję biogazu wzrosła o 8-17% w porównaniu z okresem bez stosowania FOK, a proces przebiegał stabilnie. Zaproponowano, by poprawić efektywność wprowadzając FOK do reaktora I stopnia.

Zastosowanie innych kosubstratów również przyczyniało się do intensyfikacji wytwarzania biogazu. Współfermentacja osadu nadmiernego i odpadów z mleczarni zwiększyła wydajność jego produkcji o 29% i pozwoliła osiągnąć 0,7 m³ kg⁻¹ smo_{dop} (Bolzonella i in., 2006 b). Stosując współfermentację osadów mieszanych i odpadów z rzeźni przy OLR = 1,26 kg sm m⁻³ d⁻¹ uzyskano wydajność biogazu 0,47 m³ kg smo_{dop} i 60% wzrost jego dobowej produkcji w stosunku do osadów ściekowych (Rosenwinkel i Meyer, 1999).

Bilans energetyczny procesu współfermentacji osadów ściekowych i FOK był przedmiotem badań Edelmana i in. (2000). W wyniku przekształcania metanu

uzyskano 65 kWh t^{-1} energii elektrycznej i 166 kWh t^{-1} energii cieplnej (dane z 14 miesięcy pomiarowych) w układzie ze wstępną higienizacją termiczną osadu, oraz 70 kWh t^{-1} energii elektrycznej i 210 kWh t^{-1} energii cieplnej w układzie bez higienizacji. Zupančič i in. (2008) wykazali, że przy zastosowaniu współfermentacji produkcja energii elektrycznej wzrosła o 130%, a energii cieplnej o 55%.

Z przeglądu piśmiennictwa wynika, że badania współfermentacji osadów ściekowych (pochodzących z oczyszczalni ścieków komunalnych) z ich kosubstratami prowadzono głównie w skali laboratoryjnej. Znacznie mniej opracowań poświęcono obiektom w skali pilotowej i technicznej (Rosenwinkel i Meyer, 1999; Edelmann i in., 2000; Krupp i in., 2005; Bolzonella i in., 2006 a, b; Zupančič i in., 2008; Park i in., 2011). Badania umożliwiły określenie pożądanych lub optymalnych proporcji wsadu, konfiguracji systemu i wartości parametrów operacyjnych właściwych stosowanym kosubstratom (tabela 2.3). Współfermentacja prowadzona była głównie z użyciem mieszanin dwuskładnikowych, natomiast prace poświęcone eksperymentom ze wsadem wieloskładnikowym należały do rzadko spotykanych (Misi i Forster, 2001; Borowski i Domański, 2009; Luste i Luostarinen, 2010). Za najlepiej przebadany uznać można proces współfermentacji osadów ściekowych z kosubstratami w postaci frakcji organicznej odpadów komunalnych oraz odpadów tłuszczowych (Alatríste-Mondragón i in., 2006; Bień i in., 2010). Do tej pory przedmiotem analiz nie była współfermentacja osadów z wywarem gorzelnianymi, serwatką czy wysłódkami, nie badano możliwości wykorzystania frakcji organicznej odpadów rozcieńczonej odciekami ze składowiska, nie określono również warunków dla współfermentacji mieszanin trójskładnikowych.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań stanowiących wkład w poszerzenie wiedzy z zakresu intensyfikacji wytwarzania energii z osadów ściekowych. Przedmiotem analizy był proces współfermentacji mieszanin dwu- oraz trójskładnikowych, zawierających osady ściekowe i ich kosubstraty: frakcję organiczną odpadów komunalnych rozcieńczoną odciekami ze składowiska odpadów oraz wywar gorzelniany z gorzelni rolniczej. Badania koncentrowały się na określeniu wpływu proporcji substratów i warunków operacyjnych (OLR, HRT) na stabilność procesu, jego efektywność, jakość wód i odpadów pofermentacyjnych oraz wielkość zysków energetycznych.

3. Metodyka badań

3.1. *Materiał badań - substrat podstawowy i kosubstraty*

W badaniach substratem były osady ściekowe mieszane, pochodzące z oczyszczalni ścieków komunalnych. Jako kosubstratów użyto:

- mieszaninę frakcji organicznej odpadów komunalnych z odciekami pochodzącymi ze składowiska tych odpadów i oczyszczonymi ściekami (używany jako woda technologiczna), zwaną dalej biofrakcją,
- wywar z gorzelnicy rolniczej.

Badania prowadzono przygotowując wsad surowcowy do komór fermentacji w postaci mieszaniny osadów ściekowych z każdym z wymienionych kosubstratów lub z dwoma kosubstratami równocześnie, przy określonej proporcji objętościowej.

Kosubstraty dobrano kierując się ich znacznym potencjałem biogazowym oraz dostępnością na lokalnym rynku. Założono, że po wprowadzeniu biofrakcji zwiększeniu ulegnie stężenie łatworozkładalnych, rozpuszczonych związków organicznych ($ChZT_{rozp}$) we wsadzie do reaktora oraz pojemność buforowa wywołana wysokim stężeniem wodorowęglanów w odciekach (Montusiewicz i Lebiocka, 2011). Przyjęto, że obecność wywaru gorzelnianego wpłynie korzystnie na dostępność rozpuszczonych związków organicznych oraz zwiększy wartość proporcji C/N.

Sposób przygotowania i skład osadów ściekowych

Osady ściekowe (wstępny i wtórny) pochodziły z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych w Puławach o przepustowości $13000 \text{ m}^3\text{d}^{-1}$. W oczyszczalni ścieków pobierano osady wstępny i nadmierny, a następnie na potrzeby eksperymentu przygotowywano ich mieszaninę. Osad wstępny pobierano za pomocą króćca spustowego na rurociągu osadowym za zagęszczaczem grawitacyjnym, natomiast osad wtórny bezpośrednio z kanału odprowadzającego zagęszczony osad nadmierny po prasie filtracyjnej. Po przewiezieniu do laboratorium sporządzano mieszaninę, zachowując proporcję udziałów objętościowych osadu wstępnego do wtórnego 60:40. Całość homogenizowano, cedzono za pomocą sita o wielkości prześwitów 5 mm i przelewano do cylindrycznych, odpowiednio oznaczonych pojemników. W każdym pojemniku znajdowała się określona objętość osadów, konieczna do utrzymania założonego HRT po wprowadzeniu wsadu do reaktora (w zależności od serii: $2,0 \text{ dm}^3$, $1,5 \text{ dm}^3$ lub $1,4 \text{ dm}^3$).

Tak przygotowane próbki przechowywano w chłodziarce laboratoryjnej w temperaturze 4°C , przez okres nie dłuższy niż 7 dni. Warunki przechowywania próbek osadowych przyjęto za Hombachem i in. (2003). Na godzinę przed podaniem wsadu do reaktora, osady mieszane wyjmowano z chłodziarki i pozostawiano

w temperaturze pokojowej w celu ogrzania go przed wprowadzeniem do komór fermentacji.

Próbki osadów pobierano raz w tygodniu, w okresie od marca 2009 r. do października 2010 r. Łącznie pobrano 76 próbek. Charakterystykę chemiczną osadów mieszanych, uzyskaną w całym okresie badań, przedstawiono w tabeli 3.1.

Tabela 3.1 Charakterystyka chemiczna osadów ściekowych mieszanych

Wskaźnik	Jednostka	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	Wartość średnia	Granice przedziału ufności, $\alpha=0,05$
ChZT	g m^{-3}	31652	54658	43528	41948/45108
ChZT _{rozp}	g m^{-3}	702	4194	2083	1607/2559
LKT	g m^{-3}	543	3138	1486	1149/1823
Odczyn	pH	5,70	6,97	6,50	6,36/6,64
Zasadowość	g m^{-3}	600	1300	840	757/923
Sucha masa (sm)	g kg^{-1}	27,6	43,5	37,3	35,3/39,3
Substancje organiczne (smo)	g kg^{-1}	20,7	32,3	28,0	26,6/29,4
N _{og}	g m^{-3}	310	1600	864	718/1010
N-NH ₄ ⁺	g m^{-3}	18,8	136,5	68,9	55,7/82,1
P-PO ₄ ³⁻	g m^{-3}	45,0	273,9	112,8	90,8/134,8

Skład osadów charakteryzował się różną rozpiętością wyników w odniesieniu do poszczególnych wskaźników. Największe różnice odnotowano dla stężenia organicznych substancji rozpuszczonych (ChZT_{rozp}), lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) oraz związków biogennych. Obserwowana zmienność mogła być odzwierciedleniem zróżnicowanego składu ścieków dopływających do oczyszczalni. Mogła również zależeć od pory roku (wysokie temperatury sprzyjały zagniwaniu osadu wstępnego). Zaobserwowano, że w krótszych przedziałach czasowych, przypadających na poszczególne serie badań, rozpiętość wyników była znacznie mniejsza. Z tego względu przyjęto, że osady ściekowe stanowić będą odrębną próbę kontrolną w każdej serii badawczej.

Sposób przygotowania i charakterystyka biofrakcji (kosubstratu 1)

Frakcja organiczna odpadów komunalnych pochodziła z Zakładu Unieszkodliwiania Odpadów w Puławach. Zakład przyjmuje surowce wtórne z selektywnej zbiórki odpadów oraz komunalne odpady zmieszane. Odpady zmieszane poddawane są hydromechanicznemu przetwarzaniu zgodnie z technologią BTA (Biotechnische Abfallverwertung, Niemcy), włączając separację mechaniczną (rozdzielanie frakcji grubej i drobnej na sicie bębnowym o wielkości prześwitów 70 mm), usuwanie metali z frakcji drobnej za pomocą separatora magnetycznego oraz rozpulpanie.

W celu zapewnienia odpowiedniej zawartości wody, do pulpera doprowadzane są odcieki ze składowiska odpadów oraz oczyszczone ścieki z oczyszczalni ścieków komunalnych w Puławach (jako woda procesowa). Po rozwłóknieniu oraz wydzielaniu frakcji lekkiej i frakcji ciężkiej I stopnia, z pulpy usuwane są składniki mineralne (wydzielanie frakcji ciężkiej II stopnia) za pomocą hydrocyklonu.

Pozostała po hydrocyklonie biofrakcja o zawartości 4-6% sm i stężeniu związków organicznych wynoszącym 50-55% suchej masy jest gromadzona w zbiorniku wyrównawczym, następnie transportowana wozami asenizacyjnymi do zbiornika magazynowego o objętości czynnej 150 m³, znajdującego się w pobliskiej oczyszczalni ścieków komunalnych w Puławach. Po wymieszaniu i, w miarę potrzeby, rozcieńczeniu ściekami oczyszczonymi do stężenia < 5% sm (ze względu na warunki transportu hydraulicznego), kierowana jest do zbiornika osadów mieszanych i dalej do komór fermentacji metanowej.

Próbki biofrakcji pobierano za pomocą czepaka ze zbiornika magazynowego, przy włączonym mieszadle. Jednorazowo pobierano taką objętość próbki, aby zapewnić przygotowanie określonej liczby porcji biofrakcji do przeprowadzenia pełnej serii badań. Probki biofrakcji przygotowywano w laboratorium analogicznie, jak dla osadów ściekowych, lecz z pominięciem cedzenia. Przygotowane próbki przelewano do cylindrycznych pojemników, każda porcja zawierała objętość biofrakcji wprowadzanej jednorazowo do bioreaktora (w zależności od serii: 0,5 dm³ lub 0,6 dm³). Pojemniki odpowiednio oznaczano i całość poddawano mrożeniu w temperaturze (- 25°C). Mrożenie umożliwiło utrzymanie jednolitego składu próbek podczas każdej z planowanych serii badań, trwającej 90 dni. Przed wymieszaniem biofrakcji z osadami (lub osadami i wywarem gorzelnianym) i wprowadzeniem wsadu do reaktora, próbkę rozmrażano przez 12 h w temperaturze pokojowej wynoszącej 20°C. Procedurę mrożenia/rozmrażania próbek biofrakcji przyjęto analogicznie do zaprezentowanej przez Jana i in. (2008) dla osadów ściekowych, dokonując niewielkich modyfikacji (Montusiewicz i in., 2010).

Próbki biofrakcji pobierano trzykrotnie w całym okresie badań: w marcu 2009 r., a następnie w kwietniu i czerwcu 2010 r. Charakterystykę wybranych parametrów chemicznych biofrakcji zamieszczono w tabeli 3.2.

Tabela 3.2 Charakterystyka chemiczna biofrakcji

Wskaźnik	Jednostka	Wartość średnia		
		Biofrakcja 1 28.04.2009	Biofrakcja 2 9.04.2010	Biofrakcja 3 17.06.2010
ChZT	g m^{-3}	16511	50686	34039
ChZT _{rozp}	g m^{-3}	9250	11657	8108
LKT	g m^{-3}	5099	9988	4998
Odczyn	pH	6,08	7,21	6,76
Zasadowość	g m^{-3}	4050	3125	2350
Sucha masa (sm)	g kg^{-1}	18,2	50,0	33,3
Substancje organiczne (smo)	g kg^{-1}	11,1	34,5	21,1
N _{og}	g m^{-3}	808	1860	1510
N-NH ₄ ⁺	g m^{-3}	297	359	260
P-PO ₄ ³⁻	g m^{-3}	26,5	15,9	20,9

Skład chemiczny biofrakcji pobranej do kolejnych serii badawczych znacząco się różnił, na co miały wpływ zarówno zróżnicowany skład frakcji organicznej odpadów komunalnych, jak i zmienny udział odcieków oraz wody technologicznej w mieszaninie stanowiącej biofrakcję (świadczy o tym znacząco różna zawartość suchej masy).

Sposób przygotowania i charakterystyka wywaru gorzelnianego (kosubstratu 2)

W badaniach wykorzystano wywar pochodzący z gorzelnii rolniczej, zlokalizowanej w miejscowości Żyrzyn, w województwie lubelskim. W gorzelnii jako surowiec do produkcji etanolu stosuje się żyto lub jęczmień. Wywar powstaje jako odpad w procesie destylacji alkoholu w aparacie odpędowym i gromadzony jest w zbiorniku magazynowym na terenie zakładu.

Próbki do badań pobierano za pomocą czerpaka ze zbiornika magazynowego, pobór odbywał się przy włączonym mieszadle. Objętość pobranej próbki zapewniała przygotowanie liczby porcji niezbędnej do przeprowadzenia pełnej serii badań. Próbki wywaru transportowano do laboratorium i przygotowywano analogicznie, jak w przypadku biofrakcji. Uwzględniając fakt, że temperatura wywaru dostarczanego do laboratorium wynosiła do 85°C, próbki schładzano, a następnie przelewano do cylindrycznych pojemników. Każda porcja zawierała dobową objętość wywaru wprowadzanego do bioreaktora (w zależności od serii: 0,2 dm³ lub 0,5 dm³). Pojemniki odpowiednio oznaczano i całość poddawano mrożeniu w celu zapewnienia jednolitego składu próbek podczas każdej z planowanych serii badań. Mrożenie i rozmrażanie prowadzono analogicznie, jak w przypadku biofrakcji.

Próbki wywaru pobierano dwukrotnie w całym okresie badań: we wrześniu 2009 r. oraz w kwietniu 2010 r. Charakterystykę wybranych parametrów chemicznych wywaru gorzelnianego przedstawiono w tabeli 3.3.

Tabela 3.3 Charakterystyka chemiczna wywaru gorzelnianego

Wskaźnik	Jednostka	Wartość średnia	
		Wywar żytni 1 29.09.2009	Wywar jęczmienny 2 7.04.2010
ChZT	g m^{-3}	106140	39600
ChZT _{rozp}	g m^{-3}	51272	26500
LKT	g m^{-3}	1049	1849
Odczyn	pH	3,30	3,6
Zasadowość	g m^{-3}	–	–
Sucha masa (sm)	g kg^{-1}	59,7	41,0
Substancje organiczne (smo)	g kg^{-1}	54,8	37,8
N _{og}	g m^{-3}	1030	3520
N-NH ₄ ⁺	g m^{-3}	9,3	6,2
P-PO ₄ ³⁻	g m^{-3}	340	293

Skład wywaru był zróżnicowany, o czym świadczą wartości wskaźników takich jak ChZT, ChZT_{rozp}, stężenie suchej masy, suchej masy organicznej oraz azotu ogólnego. Obserwowane różnice w tym przypadku wynikały głównie z zastosowania innych surowców do produkcji etanolu. We wrześniu 2009 r. etanol był produkowany z żyta, podczas gdy w kwietniu 2010 r. - z jęczmienia.

3.2. Stanowisko badawcze

Fermentację metanową prowadzono w trzech reaktorach oznaczonych jako R1, R2 oraz R3. Reaktory wykonano ze stali kwasoodpornej jako hermetyczne zbiorniki o objętości czynnej 40 dm³. Stożkowo-walcowy kształt odpowiadał typowym konstrukcjom wydzielonych komór fermentacyjnych stosowanych w skali technicznej. Średnica reaktora wynosiła 400 mm, wysokość czynna zbiornika równa była jego średnicy. Każdy z reaktorów znajdował się wewnątrz dodatkowego zbiornika walcowego o średnicy 500 mm i wysokości całkowitej 600 mm, wykonanego ze stali kwasoodpornej, napełnionego wodą destylowaną i przykrytego zdejmowaną pokrywą. Zbiornik zewnętrzny pełnił funkcję płaszcza wodnego dla reaktora.

Reaktory pracowały w warunkach pełnego wymieszania. Mieszanie odbywało się w sposób ciągły za pomocą mechanicznego wolnoobrotowego mieszadła o prędkości obrotowej 50 min⁻¹. Zapewniono warunki mezofilowe, utrzymując temperaturę w reaktorach na poziomie 35±1°C. Do ogrzewania wody w płaszczu

zastosowano dwie grzałki elektryczne o mocy 80 W każda. Temperatura czynnika grzejącego kontrolowana była przez regulator TC 4 sterujący pracą elementów grzejnych, równomierny rozkład temperatury zapewniała cyrkulacyjna pompka zatapialna At – 303 firmy Atman. Poziom wody w płaszczu kontrolowano codziennie i uzupełniano w miarę potrzeby.

Instalację biogazu przyłączono do reaktora w jego najwyższym punkcie. Obejmowała ona przewody biogazu, zbiornik wyrównawczy ciśnienia, gazomierz bębnowy oraz osprzęt w postaci zaworów odcinających, zaworu odwadniającego oraz króćca z membraną gumową, umożliwiającego pobieranie próbek gazu za pomocą strzykawki z zaworem ciśnieniowym.

Stanowisko badawcze składało się z trzech pracujących równolegle reaktorów wraz z oprzyrządowaniem, oraz zbiorników do zasilania substratem i odbioru odpadów pofermentacyjnych(fot. 3.1).



Fot. 3.1 Stanowisko do badań procesu współfermentacji

Zastosowano system quasi-przepływowy, polegający na wprowadzaniu do reaktora określonej objętości wsadu z równoczesnym odprowadzaniem identycznej

objętości odpadów pofermentacyjnych, przy czym zasilanie i spust odbywało się raz na dobę. Wsad pobierano ze zbiornika zasilającego i wprowadzano do reaktora od góry za pomocą pompy perystaltycznej poprzez przewód szczelnie połączony z króćcem wlotowym, odpady pofermentacyjne odbierano od dołu poprzez przewód spustowy.

3.3. Założenia i opis eksperymentów

3.3.1. Założenia wstępne

Badania współfermentacji osadów ściekowych i kosubstratu/kosubstratów prowadzono w warunkach analogicznych, jak stabilizację beztlenową osadów w skali technicznej. Zgodnie z przyjętym założeniem dobrano wartości parametrów technologicznych (odpowiedni zakres obciążeń hydraulicznych i obciążeń objętości komór ładunkiem związków organicznych; warunki mezofilowe w reaktorach), zaprojektowano kształty komór fermentacyjnych, sposób ich zasilania i mieszania, oraz wybrano technologię moką, tj. współfermentację prowadzoną przy zawartości suchej masy wsadu zasilającego poniżej 20% (Mata-Alvarez, 2003). Ze względu na ograniczenia wynikające z warunków transportu hydraulicznego w oczyszczalniach ścieków ostatecznie założono, że sucha masa wsadu zasilającego nie przekroczy 5%.

Każdy z eksperymentów prowadzono przez okres 90 dni, fazę początkową trwającą 30 dni traktowano jako czas potrzebny na wpracowanie reaktora i niezbędną wymianę jego objętości po zmianie charakterystyki wsadu zasilającego, faza pomiarowa obejmowała każdorazowo okres 60 dni.

Inoculum stanowił osad przefermentowany, pobrany z wydzielonej komory fermentacyjnej pracującej na terenie oczyszczalni ścieków komunalnych w Puławach. Objętość czynna komory w warunkach eksploatacyjnych wynosiła 2500 m³, temperatura procesu stabilizacji beztlenowej wahała się 35-37°C, a hydrauliczny czas zatrzymania osiągał 25 d.

Przeprowadzono trzy serie badawcze:

- w serii 1 badano proces współfermentacji mieszaniny osadów ściekowych i biofrakcji,
- w serii 2 prowadzono współfermentację osadów ściekowych z wywarem gorzelnianym,
- seria 3 polegała na współfermentacji osadów ściekowych z biofrakcją oraz biofrakcją i wywarem gorzelnianym.

3.3.2. Współfermentacja osadów ściekowych i biofrakcji (serie 1.1-1.4)

W serii 1 przeprowadzono eksperymenty dla dwóch proporcji osadów ściekowych i biofrakcji 1, odpowiednio 75:25 v/v oraz 70:30 v/v (serie 1.2 i 1.4). W każdym eksperymencie osady ściekowe stanowiły próbę kontrolną (serie 1.1 i 1.3). Wyodrębniono następujące serie pomiarowe:

- seria 1.1 – fermentacja osadów ściekowych (próba kontrolna 1); fermentacji poddawano osady ściekowe mieszane, uzyskane z połączenia osadu wstępnego i nadmiernego w proporcji 60:40 v/v;
- seria 1.2 – współfermentacja mieszanych osadów ściekowych i biofrakcji 1 w proporcji 75:25 v/v,
- seria 1.3 – fermentacja osadów ściekowych (próba kontrolna 2);
- seria 1.4 – współfermentacja osadów ściekowych i biofrakcji 1 w proporcji 70:30 v/v.

Kryterium doboru proporcji było uzyskanie jak największej produkcji biogazu. Z danych piśmiennictwa wynika, że optymalna proporcja osadów ściekowych i biofrakcji nie jest jednoznacznie określona. Hamzawi i in. (1998) na podstawie testów biologicznej aktywności wykazali, że maksymalną produkcję biogazu otrzymuje się współfermentując osady ściekowe i frakcję organiczną odpadów komunalnych w proporcji 75:25 v/v, przy czym autorzy wykorzystali osady ściekowe powstałe po zmieszaniu surowego osadu wstępnego i zagęszczonego osadu nadmiernego w proporcji 65:35 v/v. W badaniach Di Palmy i in. (1999) poświęconych współfermentacji osadów ściekowych z selektywnie zbieranymi bioodpadami z targowisk, restauracji i stołówek, za optymalny udział frakcji organicznej w mieszaninie uznano 30% v/v, podczas gdy udziały wyższe skutkowały obniżeniem produkcji biogazu i spadkiem stężenia metanu. Przegląd piśmiennictwa wykazał, że w eksperymentach stosowano biofrakcję, której nie rozcieńczano.

W niniejszych badaniach osady ściekowe mieszane otrzymywano z połączenia zagęszczonego osadu wstępnego i nadmiernego w proporcji 60:40 v/v. Udział osadów przyjęto w oparciu o dane technologiczne uzyskane z oczyszczalni ścieków w Puławach oraz dane literaturowe dotyczące optymalnej proporcji dla uzyskania wysokiej produkcji biogazu z osadów ściekowych (Oleszkiewicz i in., 1998). Biofrakcja użyta w badaniach rozcieńczana była odciekami ze składowiska odpadów komunalnych, co w zależności od proporcji mogło mieć wpływ na produkcję biogazu.

Charakterystykę warunków operacyjnych procesu w serii 1 przedstawiono w tabeli 3.4.

Tabela 3.4. Charakterystyka warunków operacyjnych procesu w serii 1

Nazwa serii	Reaktor	Rodzaj wsadu	Objętość wsadu	Objętościowa proporcja komponentów	Obciążenie hydrauliczne reaktora	Czas fermentacji
			dm ³		d ⁻¹	d
Seria 1.1	R1	osady ściekowe	2,0	100	0,05	20
Seria 1.2	R2	osady ściekowe + biofrakcja	2,0 (1,5 + 0,5)	75:25		
Seria 1.3	R1	osady ściekowe	2,0	100		
Seria 1.4	R2	osady ściekowe + biofrakcja	2,0 (1,4 + 0,6)	70:30		

3.3.3. Współfermentacja osadów ściekowych i wywaru gorzelnianego (serie 2.1-2.3)

W serii 2 przeprowadzono eksperymenty dla dwóch proporcji osadów ściekowych i wywaru 1, odpowiednio 91:9 v/v oraz 80:20 v/v (seria 2.2 i 2.3). Osad ściekowy stanowił próbę kontrolną (seria 2.1). Przyjęto, że współfermentacja osadów ściekowych i wywaru gorzelnianego prowadzona będzie przy zwiększonym obciążeniu hydraulicznym reaktora (odpowiednio o 10 i 20%) i skróconym (w stosunku do próby kontrolnej) czasie fermentacji. Wyodrębniono następujące serie pomiarowe:

- seria 2.1 – fermentacja osadów ściekowych (próba kontrolna);
- seria 2.2 – współfermentacja osadów ściekowych i wywaru gorzelnianego 1 w proporcji 91:9 v/v,
- seria 2.3 – współfermentacja osadów ściekowych i wywaru 1 w proporcji 80:20 v/v.

Proporcje osadów ściekowych i wywaru gorzelnianego dobrano na podstawie wstępnych eksperymentów, jako kryterium doboru przyjęto odczyn wsadu po wymieszaniu. Z danych literaturowych wynika, że wartość odczynu nie powinna spadać poniżej pH 5,5. Wartości niższe powodują zahamowanie hydrolizy polimerów (Mata-Alvarez, 1987) i wpływają niekorzystnie na przebieg metanogenezy (Vavilin i in., 2001; Jan i in., 2008). Na podstawie wstępnych eksperymentów przyjęto, że dla utrzymania odczynu na poziomie nie niższym niż pH 5,5, udział wywaru gorzelnianego we wsadzie do reaktora nie może przekraczać 20%.

Charakterystykę warunków operacyjnych procesu w serii 2 przedstawiono w tabeli 3.5.

Tabela 3.5. Charakterystyka warunków operacyjnych procesu w serii 2

Nazwa serii	Reaktor	Rodzaj wsadu	Objętość wsadu	Objętościowa proporcja komponentów	Obciążenie hydrauliczne reaktora	Czas fermentacji
			dm ³		d ⁻¹	d
Seria 2.1	R1	osady ściekowe	2,0	100	0,05	20
Seria 2.2	R2	osady ściekowe + wywar gorzelniany	2,2 (2,0 + 0,2)	91:9	0,055	18
Seria 2.3	R3	osady ściekowe + wywar gorzelniany	2,5 (2,0 + 0,5)	80:20	0,063	16

3.3.4. Współfermentacja osadów ściekowych z biofrakcją i wywarem gorzelnianym (serie 3.1-3.5)

W serii 3 przeprowadzono współfermentację osadów ściekowych z biofrakcją w proporcji 75:25 v/v (seria 3.2) oraz eksperymenty dla dwóch proporcji osadów ściekowych, biofrakcji i wywaru gorzelnianego, odpowiednio 68:23:9 v/v oraz 60:20:20 v/v (seria 3.3 i 3.5). Przyjęto, że proces współfermentacji mieszaniny dwuskładnikowej z udziałem biofrakcji prowadzony będzie, jak w serii 1, a proces współfermentacji mieszaniny trójskładnikowej z udziałem biofrakcji i wywaru, jak w serii 2. Wyodrębniono następujące serie pomiarowe:

- seria 3.1 – fermentacja osadów ściekowych (próba kontrolna 1);
- seria 3.2 – współfermentacja osadów ściekowych i biofrakcji 2 w proporcji 75:25 v/v, założono wykorzystanie biofrakcji o niekorzystnie niskiej proporcji ChZT_{rozp}/ChZT i dużym stężeniu LKT;
- seria 3.3 – współfermentacja osadów ściekowych, biofrakcji 2 i wywaru 2 w proporcji 68:23:9 v/v, ze względu na brak wywaru gorzelnianego na bazie żyta, do badań użyto wywaru na bazie jęczmienia;
- seria 3.4 – fermentacja osadów ściekowych (próba kontrolna 2);
- seria 3.5 – współfermentacja osadów ściekowych, biofrakcji 3 i wywaru 2 w proporcji 60:20:20 v/v.

W tym przypadku kryterium doboru proporcji stanowiło:

- utrzymanie proporcji osadów ściekowych i biofrakcji, jak w serii 1.2;
- utrzymanie obciążenia hydraulicznego i czasu fermentacji mieszaniny trójskładnikowej, jak w serii 2;
- utrzymanie odczynu we wsadzie do reaktora, jak w serii 2.

Szczegółową charakterystykę warunków operacyjnych procesu dla serii 3 przedstawiono w tabeli 3.6.

Tabela 3.6. Charakterystyka warunków operacyjnych procesu w serii 3

Nazwa serii	Reaktor	Rodzaj wsadu	Objętość wsadu	Objętościowa proporcja komponentów	Obciążenie hydrauliczne reaktora	Czas fermentacji
			dm ³		d ⁻¹	d
Seria 3.1	R1	osady ściekowe	2,0	100	0,05	20
Seria 3.2	R2	osady ściekowe + biofrakcja	2,0 (1,5 + 0,5)	75:25	0,05	20
Seria 3.3	R3	osady ściekowe + biofrakcja + wywar gorzelniany	2,2 (1,5 + 0,5 + 0,2)	68:23:9	0,055	18
Seria 3.4	R1	osady ściekowe	2,0	100	0,05	20
Seria 3.5	R3	osady ściekowe + biofrakcja + wywar gorzelniany	2,5 (1,5 + 0,5 + 0,5)	60:20:20	0,063	16

3.4. Metody analityczne

Analiza właściwości komponentów wsadu oraz odpadów pofermentacyjnych

Skład osadów mieszanych badano raz w tygodniu, bezpośrednio po dostarczeniu osadów do laboratorium. Analizowano następujące wskaźniki: chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), zawartość suchej masy osadów (sm), zawartość substancji organicznych (smo) oraz azot ogólny (N_{og}). W supernatancie określano stężenie rozpuszczonych związków organicznych (jako $ChZT_{rozp}$), lotne kwasy tłuszczowe (LKT), azot amonowy ($N-NH_4^+$), azot azotanowy ($N-NO_3^-$) i fosfor fosforanowy ($P-PO_4^{3-}$), oznaczano także zasadowość i odczyn. Próbkę supernatantu otrzymywano poddając osady odwirowaniu z prędkością 4000 obr. min⁻¹ w czasie 30 minut. Wynik oznaczenia podawano jako średnią z trzech powtórzeń.

Skład biofrakcji i wywaru gorzelnianego określano jednorazowo, dla każdej serii odrębnie, bezpośrednio po dostarczeniu komponentów do laboratorium. Analizowano wskaźniki przyjęte uprzednio w metodyce dla próbek osadów.

Skład odpadów pofermentacyjnych oznaczano z wykorzystaniem procedury, jak dla osadów surowych. Badania odpadów wykonywano trzy razy w tygodniu.

Większość analiz wykonywano zgodnie z procedurami podanymi w Polskich Normach:

- zawartość suchej masy, substancji organicznych i substancji mineralnych w poszczególnych komponentach oznaczano jak dla osadów ściekowych, zgodnie z normą PN-75/C-04616/01,
- chemiczne zapotrzebowanie tlenu określano zgodnie z PN-74/C-04578/03,
- zawartość lotnych kwasów tłuszczowych oznaczano zgodnie z PN-75/C-04616/04,
- zasadowość ustalano zgodnie z PN-EN ISO 9963-1,
- odczyn określano na podstawie PN-EN 12176.

Do oznaczania azotu amonowego, azotu azotanowego oraz fosforu fosforanowego wykorzystano metody analityczne firmy FOSS. Zastosowano trójkanałowy system wstrzykowej analizy przepływowej FIA-star 5000 wyposażony w automatyczny podajnik próbek 5027.

Jednostka do oznaczania azotu amonowego wyposażona była w kasetę metodyczną NH_4^+ z komorą dyfuzyjną i membraną dyfuzyjną oraz w filtry interferencyjne $M=590$ nm i $R=720$ nm. Zasada oznaczenia polegała na tym, że roztwór wodny zawierający jony amonowe wstrzykiwany był w strumień roztworu nośnika, a następnie mieszany ze strumieniem wodorotlenku sodu. W powstałym strumieniu alkalicznym wydzielal się gazowy amoniak, który przenikał przez membranę przepuszczalną do strumienia roztworu odbiornika. Strumień ten zawierał mieszaninę wskaźników kwasowo-zasadowych, które reagowały z gazowym amoniakiem. W rezultacie powyższej reakcji zachodziła zmiana barwy, mierzona fotometrycznie w celi przepływowej. Oznaczenie wykonywano zgodnie z normą EN ISO 11732: 1997.

Przy oznaczaniu azotanów (III) i (V) wykorzystano jednostkę z kasetą metodyczną NO_2/NO_3 oraz filtry interferencyjne $M=540$ nm i $R=720$ nm. Zasada oznaczenia polegała na tym, że próbka zawierająca azotany mieszana była z roztworem buforu. Azotany (V) obecne w próbce ulegały redukcji na kolumnie kadmowej do azotanów (III). Po dodaniu kwaśnego roztworu sulfanilamidu, azotany (III) obecne pierwotnie oraz azotany (III) powstałe po redukcji, tworzyły związek diazowy. Związek ten sprzęgany był z dichlorowodorkiem N-(1-naftylo)-etylenodiaminy, z którym tworzył purpurowy barwnik azowy. Intensywność powstałego zabarwienia mierzono się przy 540 nm. Oznaczenia wykonywano zgodnie z normą ISO 13395.

Jednostka do oznaczania fosforanów wyposażona była w kasetę metodyczną P oraz filtry interferencyjne $M=720$ nm i $R=1000$ nm. Zasada oznaczania polegała na tym, że fosforany z próbki reagowały z molibdenianem amonu tworząc kwas heteropolimolibdenofosforowy. Powstały kwas był następnie redukowany

za pomocą chlorku cyny (II) w środowisku kwasu siarkowego do błękitu heteropolifosforomolibdenowego. Intensywność powstałego koloru niebieskiego mierzono fotometrycznie przy 720 nm. Oznaczenia wykonywano zgodnie z normą ISO/CD 15681.

Oznaczenie azotu całkowitego polegało na mineralizacji próbki w alkalicznym roztworze disiarczanów (VI) w temperaturze 105°C. W tych warunkach wszystkie związki zawierające azot ulegały przekształceniu do azotanów (V). Azotany (V) reagowały z kwasem chromotropowym w silnie kwaśnym środowisku tworząc żółty kompleks z maksimum absorpcji ~420 nm. Dla eliminacji interferencji związanych z obecnością fluorowców, w metodzie wykorzystywano metadiarszerek sodu. Oznaczenia wykonywano zgodnie z normą ISO 11905-1:1997. Stężenie azotu całkowitego przyjmowano jako równe stężeniu azotu ogólnego Kjeldahla ze względu na brak azotanów w analizowanych próbach.

Analiza ilości i składu biogazu

Objętość wytworzonego biogazu oraz jego skład, charakteryzowany udziałami CH₄, CO₂, N₂ i H₂S, określano w oparciu o codzienne pomiary. Objętość mierzono za pomocą gazometrów Rittera typu TG połączonych z modułem cyfrowym, który przekazywał dane pomiarowe do jednostki komputerowej. Wyniki pomiarów zapisywane były automatycznie w odstępach półminutowych dzięki zastosowaniu specjalistycznego oprogramowania Rigamo 24 v 1.0. Skład biogazu oznaczano wykorzystując chromatograf gazowy Shimadzu GC 14B, wyposażony w detektor konduktometryczny i szklane kolumny pakowane. Do oznaczania stężeń poszczególnych gazów używano kolumny Porapak Q. Parametry pomiarowe obejmowały następujące wartości temperatur: dozownik – 40°C, kolumna – 40°C, detektor – 60°C. Gazem nośnym był hel, natężenie przepływu gazu wynosiło 40 cm³ min⁻¹. Powierzchnie pików określano za pomocą komputerowego programu do integracji (CHROMA X). Każdorazowo oznaczenie wykonywano w trzech powtórzeniach.

3.5. Interpretacja wyników badań

Efektywność stabilizacji beztlenowej oceniano na podstawie stopnia usuwania związków organicznych, zwanego dalej stopniem przefermentowania, a także w oparciu o jednostkową szybkość wytwarzania biogazu/metanu i wydajność produkcji biogazu. Ponadto wyznaczano stopień usuwania poszczególnych wskaźników charakteryzujących jakość wsadu oraz współczynnik amonifikacji i współczynnik uwalniania fosforanów.

Stopień przefermentowania i stopień usuwania poszczególnych wskaźników

Stopień przefermentowania (sprawność procesu stabilizacji beztlenowej), czyli wyrażony w procentach stosunek ładunku suchej masy organicznej usuniętej

w reaktorze do ładunku suchej masy organicznej wprowadzonej do reaktora, obliczano z równania 3.1:

$$\eta_F = \frac{smo_{dop} \cdot \rho_{dop} \cdot Q_{dop} - smo_{odp} \cdot \rho_{odp} \cdot Q_{odp}}{smo_{dop} \cdot \rho_{dop} \cdot Q_{dop}} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

gdzie:

- η_F – stopień przefermentowania, %;
- smo_{dop} – stężenie substancji organicznych we wsadzie do reaktora, g kg⁻¹;
- smo_{odp} – stężenie substancji organicznych w odpadach pofermentacyjnych, g kg⁻¹;
- ρ_{dop} – gęstość wsadu, kg m⁻³;
- ρ_{odp} – gęstość odpadów pofermentacyjnych, kg m⁻³;
- Q_{dop} – dobową objętość wsadu zasilającego reaktor, m³ d⁻¹;
- Q_{odp} – dobową objętość osadu odprowadzanego z reaktora, m³ d⁻¹.

Stopień usuwania suchej masy (sprawność) wyznaczano wykorzystując równanie (3.1) z tą różnicą, że w miejsce stężenia suchej masy organicznej (smo) wprowadzano stężenie suchej masy (sm).

Stopień usuwania (sprawność) w odniesieniu do pozostałych wskaźników (ChZT, ChZT_{rozp}, LKT) wyznaczano z równania 3.2:

$$\eta = \frac{s_{dop} \cdot Q_{dop} - s_{odp} \cdot Q_{odp}}{s_{dop} \cdot Q_{dop}} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

gdzie:

- η – stopień usuwania, %;
- s_{dop} – stężenie danego wskaźnika we wsadzie zasilającym reaktor, g m⁻³;
- s_{odp} – stężenie danego wskaźnika w odpadach pofermentacyjnych, g m⁻³.

Współczynnik amonifikacji i współczynnik uwalniania fosforanów

Współczynnik amonifikacji wyznaczano jako stosunek ładunku azotu amonowego zawartego w supernatancie odpadów pofermentacyjnych do ładunku N-NH₄⁺ w supernatancie wsadu zasilającego reaktor:

$$f_{N-NH4} = \frac{s_{odp}^{N-NH4} \cdot Q_{odp}}{s_{dop}^{N-NH4} \cdot Q_{dop}} \quad (3.3)$$

gdzie:

- f_{N-NH4} – współczynnik amonifikacji, –;
- s_{dop}^{N-NH4} – stężenie azotu amonowego w supernatancie wsadu, g m⁻³;
- s_{odp}^{N-NH4} – stężenie azotu amonowego w supernatancie odpadów pofermentacyjnych, g m⁻³.

Współczynnik uwalniania fosforanów zdefiniowano jako stosunek ładunku fosforu fosforanowego zawartego w supernatancie odpadów pofermentacyjnych do ładunku $P-PO_4^{3-}$ w supernatancie wsadu i obliczano z równania:

$$f_{P-PO4} = \frac{S_{odp}^{P-PO4} \cdot Q_{odp}}{S_{dop}^{P-PO4} \cdot Q_{dop}} \quad (3.4)$$

gdzie:

- f_{P-PO4} – współczynnik uwalniania fosforanów, –;
- S_{dop}^{P-PO4} – stężenie fosforu fosforanowego w supernatancie wsadu, $g\ m^{-3}$;
- S_{odp}^{P-PO4} – stężenie fosforu fosforanowego w supernatancie odpadów pofermentacyjnych, $g\ m^{-3}$.

Dobowa produkcja biogazu – kinetyka reakcji

Objętość biogazu wydzielanego między okresem wprowadzenia wsadu do reaktora i odbioru odpadów pofermentacyjnych analizowano w oparciu o założenie, że szybkość wytwarzania biogazu była zgodna z reakcją pierwszego rzędu (*Gavala i in.*, 2002). Równanie krzywej produkcji, przedstawiające zależność pomiędzy objętością wydzielanego biogazu i czasem, ma postać:

$$V = V_{max} \cdot (1 - \exp(-k \cdot t)) \quad (3.5)$$

gdzie:

- V – objętość biogazu w czasie (t), dm^3 ;
- V_{max} – stała odpowiadająca maksymalnej produkcji biogazu, dm^3 ;
- k – stała szybkości produkcji biogazu; h^{-1} ;
- t – czas, h .

Wielkości k oraz V_{max} wyznaczano metodą regresji nieliniowej stosując program Statistica 9.

Krzywe produkcji biogazu sporządzono w oparciu o dane eksperymentalne. Objętość biogazu po czasie t (24h) wyznaczano bazując na wartościach średnich z 30 dni pomiarowych stanowiących końcową fazę każdej serii.

Wydajność produkcji biogazu/metanu

Wydajność produkcji biogazu/metanu wyznaczono jako stosunek objętości gazu wytworzonego z porcji wsadu do ładunku substratów usuniętych w procesie fermentacji (wyrażonych jako $ChZT_{us}$, sucha masa (sm_{us}) oraz sucha masa organiczna (smo_{us})). Obliczono również wydajność odniesioną do ładunku substratów wprowadzonych wraz z wsadem do reaktora (sm_{dop} oraz smo_{dop}). Podejście takie przyjęto uwzględniając zróżnicowaną podatność osadów ściekowych, biofrakcji i wywaru gorzelnianego na biodegradację.

Wydajność produkcji biogazu w odniesieniu do ładunku usuniętych związków organicznych wyrażonych jako ChZT wyznaczono z równania:

$$Y_b^{ChZT\ us} = \frac{V_b}{s_{dop}^{ChZT} \cdot Q_{dop} - s_{odp}^{ChZT} \cdot Q_{odp}} \quad (3.6)$$

gdzie:

- $Y_b^{ChZT\ us}$ – wydajność produkcji biogazu w odniesieniu do ChZT_{us}, m³ kg⁻¹ ChZT_{us};
- V_b – objętość biogazu wytworzonego z porcji wsadu, m³;
- s_{dop}^{ChZT} – wartość ChZT we wsadzie zasilającym reaktor, kg m⁻³;
- s_{odp}^{ChZT} – wartość ChZT w odpadach pofermentacyjnych po czasie fermentacji odpowiednio 16,18 lub 20 d, kg m⁻³;
- Q_{dop} – objętość wsadu wprowadzona jednorazowo do reaktora, m³;
- Q_{odp} – objętość odpadów pofermentacyjnych odprowadzona jednorazowo z reaktora po czasie fermentacji odpowiednio 16,18 lub 20 d, m³.

Wydajność produkcji biogazu w odniesieniu do ładunku usuniętej suchej masy oraz suchej masy organicznej obliczano jako:

$$Y_b^{sm / smo\ us} = \frac{V_b}{(s_{dop}^{sm / smo} \cdot \rho_{dop} \cdot Q_{dop} - s_{odp}^{sm / smo} \cdot \rho_{odp} \cdot Q_{odp}) / 1000} \quad (3.7)$$

gdzie:

- $Y_b^{sm / smo\ us}$ – wydajność produkcji biogazu w odniesieniu do sm_{us} lub smo_{us}, m³ kg⁻¹ sm_{us} lub m³ kg⁻¹ smo_{us};
- $s_{dop}^{sm / smo}$ – stężenie suchej masy lub suchej masy organicznej we wsadzie, g kg⁻¹;
- $s_{odp}^{sm / smo}$ – stężenie suchej masy lub suchej masy organicznej w odpadach pofermentacyjnych po czasie fermentacji (odpowiednio 16,18 lub 20 d), g kg⁻¹;
- ρ_{dop} – gęstość wsadu, kg m⁻³;
- ρ_{odp} – gęstość odpadów pofermentacyjnych, kg m⁻³.

Wydajność produkcji biogazu w odniesieniu ładunku do suchej masy lub suchej masy organicznej wprowadzanej ze wsadem do reaktora wyznaczano ze wzoru:

$$Y_b^{sm / smo\ dop} = \frac{V_b}{s_{dop}^{sm / smo} \cdot \rho_{dop} \cdot Q_{dop} / 1000} \quad (3.8)$$

gdzie:

- $Y_b^{sm / smo\ dop}$ – wydajność produkcji biogazu w odniesieniu do suchej masy lub suchej masy organicznej we wsadzie, m³ kg⁻¹ sm_{dop} lub m³ kg⁻¹ smo_{dop}.

Bilans zysków energii

Energia z biogazu wytwarzanego w procesie beztlenowej stabilizacji osadów ściekowych może być wykorzystana w oczyszczalni ścieków komunalnych na pokrycie zapotrzebowania na ciepło i energię elektryczną. Skojarzona gospodarka biogazem (kogeneracja) przynosi szczególnie korzystne efekty w przypadku systemów o wysokiej wydajności biogazu/metanu, ponieważ umożliwia pokrycie potrzeb własnych oczyszczalni oraz uzyskanie dodatkowych korzyści finansowych ze sprzedaży nadmiaru wytworzonej energii innym podmiotom. W celu oszacowania ewentualnych zysków energii, sporządzono bilans energetyczny procesu fermentacji dla osadów ściekowych oraz ich mieszanin z biofrakcją i/lub wywarem gorzelnianym, na przykładzie komunalnej oczyszczalni ścieków w Puławach. Bilans opracowano w oparciu o przyjęte w badaniach proporcje kosubstratów i wyznaczone wartości wydajności biogazu/metanu. Za podstawę do wyznaczenia teoretycznej ilości energii cieplnej uzyskanej ze spalania metanu przyjęto wydajność produkcji metanu Y_m w odniesieniu do masy związków organicznych smo_{dop} wprowadzonych do reaktora wraz ze wsadem.

Dobową produkcję metanu wyznaczono z równania:

$$Q_{CH_4} = Y_m \cdot L_{smo\ dop} \quad (3.9)$$

gdzie:

- Q_{CH_4} – dobową produkcję metanu, $m^3 CH_4 d^{-1}$;
- Y_m – wydajność produkcji metanu w odniesieniu do masy związków organicznych smo_{dop} we wsadzie, $m^3 CH_4 kg^{-1} smo_{dop}$;
- $L_{smo\ dop}$ – ładunek związków organicznych smo_{dop} we wsadzie do reaktora, $kg smo_{dop} d^{-1}$.

Teoretyczną ilość energii cieplnej uzyskanej ze spalania metanu obliczono z zależności:

$$Q_t = Q_{CH_4} \cdot Q_i \quad (3.10)$$

gdzie:

- Q_t – teoretyczna ilość energii cieplnej uzyskanej ze spalania metanu, $MJ d^{-1}$;
- Q_i – wartość opałowa metanu, $MJ m^{-3}$.

Wartość opałową metanu przyjęto jako $Q_i = 35,8 MJ Nm^{-3}$ (Józwiak, 2010).

Zapotrzebowanie na energię cieplną (ciepło procesowe) niezbędną do podgrzania osadów ściekowych lub ich mieszanin z kosubstratami wyznaczono przy założeniu temperatury fermentacji $t_f = 35^\circ C$. Do obliczeń wykorzystano wzór:

$$Q_1 = V_{os} \cdot (t_f - t_{os}) \cdot c_w \quad (3.11)$$

gdzie:

- Q_1 – energia cieplna niezbędna do podgrzania wsadu, kJ d^{-1} ;
- V_{os} – dobową objętość wsadu, $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$;
- t_f – temperatura fermentacji, K;
- t_{os} – temperatura wsadu, K;
- c_w – ciepło właściwe osadów ściekowych, $\text{kJ m}^{-3} \text{K}^{-1}$.

Ciepło właściwe osadów ściekowych przyjęto jako $c_w = 4200 \text{ kJ m}^{-3} \text{K}^{-1}$. Temperaturę wsadu w okresie zimowym przyjęto na poziomie $t_{os} = 8^\circ\text{C}$ (Heidrich, 2005).

Zapotrzebowanie na energię cieplną na pokrycie strat w wyniku przenikania ciepła przez ściany komór fermentacyjnych wyznaczano ze wzoru:

$$Q_2 = 24 \cdot (t_f - t_z) \cdot k \cdot F \quad (3.12)$$

gdzie:

- Q_2 – energia cieplna na pokrycie strat ciepła przez ściany komory fermentacyjnej, kJ d^{-1} ;
- t_z – temperatura powietrza zewnętrznego, K;
- k – współczynnik strat ciepła w wyniku przenikania przez ściany komory, $\text{kJ m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{K}^{-1}$;
- F – całkowita powierzchnia ścian komory fermentacyjnej, m^2 .

Wartość strat w wyniku przenikania przez ściany komory fermentacji przyjęto na poziomie $k = 4,0 \text{ kJ m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{K}^{-1}$ (Bień, 2007). Temperaturę powietrza zewnętrznego w okresie zimowym przyjęto jak dla III strefy klimatycznej $t_z = -20^\circ\text{C}$.

Powierzchnię ścian komory fermentacyjnej obliczano z zależności:

$$F \approx 3,17 \cdot D^2 \quad (3.13)$$

gdzie:

- D – średnica walcowej części komory fermentacyjnej, m.

Zapotrzebowanie na energię cieplną (ciepło procesowe) wyznaczano ze wzoru:

$$Q_c = \beta \cdot (Q_1 + Q_2) \quad (3.14)$$

gdzie:

- β – współczynnik zapasu, –.

Wartość współczynnika β przyjęto jako 1,1.

Zysk energii cieplnej oszacowano w stosunku do zapotrzebowania na ciepło procesowe. Do tego celu wykorzystano wzór:

$$Z = \frac{Q_t - Q_c}{Q_c} \cdot 100\% \quad (3.15)$$

gdzie:

Z – zysk energii cieplnej, %.

Dobową produkcję energii wyznaczano korzystając z zależności:

$$E_d = Q_{CH_4} \cdot Q_{ie} \quad (3.16)$$

gdzie:

E_d – dobową produkcja energii, kWh d⁻¹;

Q_{ie} – wartość kaloryczna metanu, kWh m⁻³.

Wartość kaloryczną metanu przyjęto na poziomie $Q_{ie} = 10 \text{ kWh Nm}^{-3}$ (Bień, 2007).

Teoretyczną moc cieplną/elektryczną wyznaczano ze wzoru:

$$N_{c/e} = \frac{Q_{CH_4}}{24} \cdot Q_{ie} \cdot \eta_{c/e} \quad (3.17)$$

gdzie:

$N_{c/e}$ – moc cieplna/elektryczna, kW;

$\eta_{c/e}$ – sprawność cieplna/elektryczna w kogeneracji, –.

Sprawność cieplną w procesie kogeneracji przyjęto na poziomie $\eta_c = 0,43$, sprawność elektryczną jako $\eta_e = 0,38$ (Jóźwiak, 2010).

Metody statystyczne wykorzystane w pracy

Wskaźniki opisujące komponenty wsadu oraz odpady pofermentacyjne charakteryzowano wyznaczając średnią arytmetyczną, odchylenie standardowe oraz przedział ufności, umożliwiające ocenę ilościowej różnicy między oznaczeniami. Granice przedziału ufności ustalano z prób o liczebności odpowiadającej ilości serii dokonanych pomiarów, przyjmując poziom istotności $\alpha = 0,05$.

W celu porównania jednorodności wariancji wydajności produkcji biogazu/metanu w poszczególnych seriach badań wykorzystano test Fishera-Snedecora. Wartość F (iloraz wariancji) wyznaczano za pomocą programu Statistica 9, a następnie porównywano z wartością F_{kr} odczytaną z tablic rozkładu Fishera dla $\alpha = 0,05$ i odpowiedniej liczby stopni swobody licznika oraz mianownika. W przypadku, gdy $F < F_{kr}$, wariancje porównywanych szeregów statystycznych uznawano za podobne, co umożliwiało ocenę istotności różnic średnich.

Do oceny istotności różnic średnich wartości wydajności produkcji biogazu/metanu w poszczególnych seriach badań wykorzystywano test T-Studenta. Wartość t wyznaczano za pomocą programu Statistica 9, a następnie porównywano z wartością t_{kr} odczytaną z tablic rozkładu T-Studenta dla $\alpha = 0,05$ i odpowiedniej liczby stopni swobody. W przypadku, gdy $t > t_{kr}$, wartości średnie produkcji biogazu uznawano za istotnie różne (występowała statystycznie znamienna różnica średnich przy danym poziomie istotności).

4. Wyniki badań

4.1. Współfermentacja osadów ściekowych i biofrakcji (serie 1.1-1.4)

Analizę wpływu biofrakcji 1 na fermentację metanową osadów ściekowych prowadzono dla dwóch stężeń, tj. 25% v/v oraz 30% v/v (serie 1.2 i 1.4). Próby kontrolne (serie 1.1 i 1.3) stanowiły osady ściekowe.

Przeprowadzone badania umożliwiły:

- określenie obciążenia objętości komory ładunkiem związków organicznych (OLR), stopnia przefermentowania (η_F), stopnia usuwania ChZT, ChZT_{rozp}, sm (η) oraz wskaźników zanieczyszczeń w odpadach pofermentacyjnych,
- ocenę stabilności procesu na podstawie odczynu, zasadowości oraz stężenia kwasów lotnych,
- wyznaczenie współczynników amonifikacji (f_{N-NH_4}) oraz uwalniania fosforanów (f_{P-PO_4}) do wód pofermentacyjnych,
- oszacowanie dobowego potencjału biogazowego w bioreaktorach (V) oraz wydajności produkcji biogazu i metanu (Y_b/Y_m).

Wpływ biofrakcji na obciążenie objętości reaktora ładunkiem związków organicznych OLR oraz efektywność współfermentacji

Charakterystykę wsadu zasilającego reaktory i odpadów pofermentacyjnych oraz stopień usuwania analizowanych wskaźników przedstawiono na rysunku 4.1. W tabeli 4.1 podano obciążenie objętości reaktorów ładunkiem związków organicznych (OLR).

Z uzyskanych danych wynika, że osady ściekowe (serie 1.1 i 1.3) wykazywały zbliżoną charakterystykę chemiczną. Niewielkie różnice odnotowano jedynie w przypadku stężenia rozpuszczonych związków organicznych (ChZT_{rozp}).

Wprowadzenie biofrakcji 1 jako kosubstratu spowodowało natomiast zmiany stężeń wszystkich wskaźników we wsadzie zasilającym reaktory. W seriach 1.2 i 1.4 stężenie rozpuszczonych substancji organicznych (ChZT_{rozp}) wyniosło odpowiednio 4,3 oraz 4,9 g dm⁻³ i było ok. 1,6-krotnie wyższe w porównaniu z osadami ściekowymi (serie 1.1 i 1.3). Dla pozostałych wskaźników odnotowano kilkunastoprocentowy spadek: ChZT z 42 g dm⁻³ do ok. 36 g dm⁻³, stężenia substancji organicznych (smo) z 27,4 g kg⁻¹ odpowiednio do 23,3 i 21,5 g kg⁻¹ oraz suchej masy (sm) z 36,6 i 36,8 g kg⁻¹ odpowiednio do 32,0 i 29,9 g kg⁻¹. W porównaniu z próbami kontrolnymi spadek stężeń ww. wskaźników był tym większy, im wyższy był udział biofrakcji w mieszaninie (rys. 4.1).

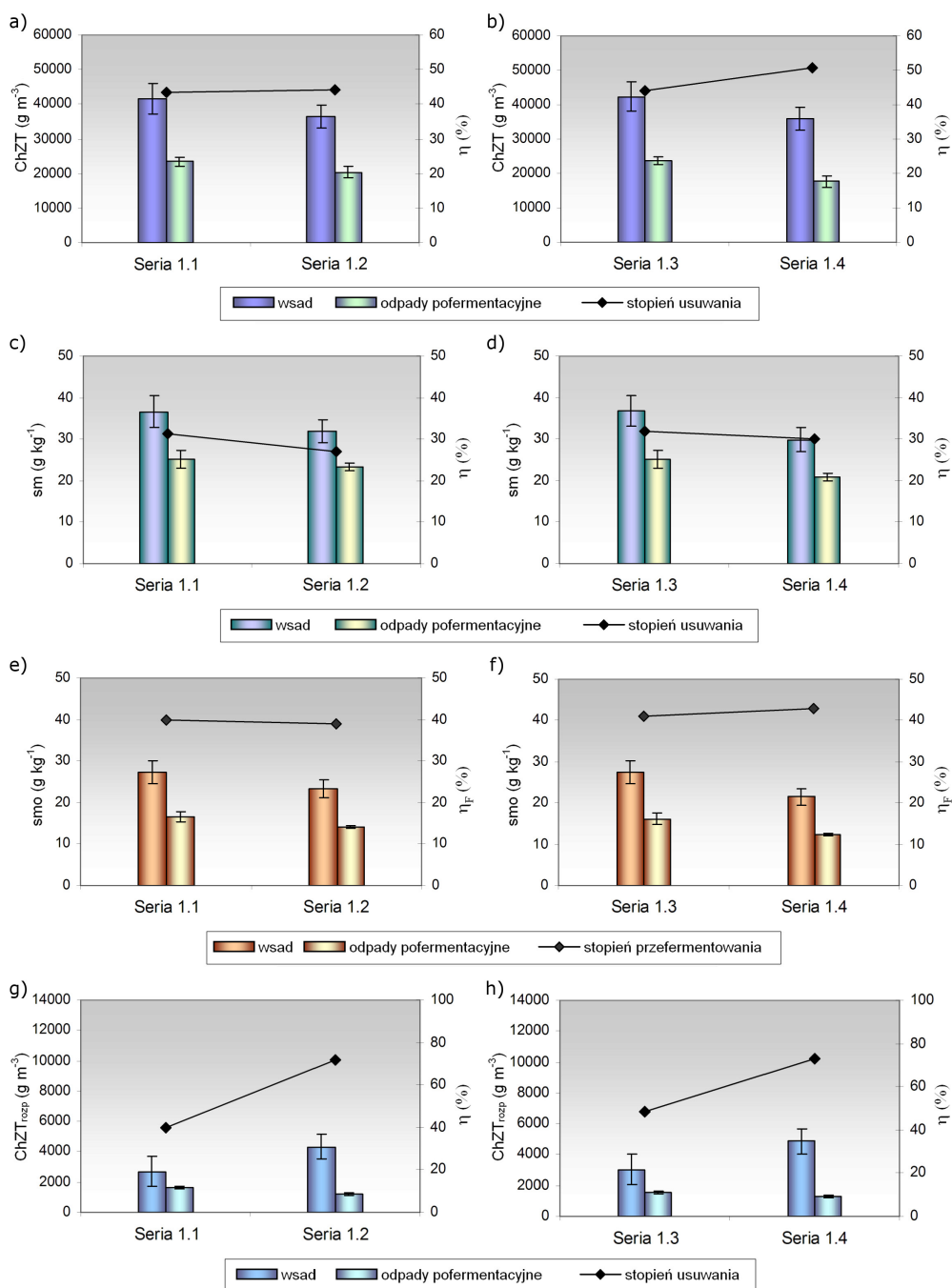
Zgodnie z przyjętymi założeniami obciążenie hydrauliczne było stałe we wszystkich eksperymentach i wynosiło $0,05 \text{ d}^{-1}$ (czas zatrzymania osadów w komorach fermentacji $\text{HRT} = 20 \text{ d}$). Niższe stężenie analizowanych wskaźników (z wyjątkiem $\text{ChZT}_{\text{rozp}}$) w osadach wzbogaconych biofrakcją było powodem spadku obciążenia OLR w stosunku do prób kontrolnych. W seriach 1.2 i 1.4 w przeliczeniu na suchą masę organiczną OLR zmniejszył się o 17% i 27%, a w odniesieniu do ChZT o 18% i 23%. Odnotowano natomiast statystycznie istotny wzrost obciążenia objętości reaktora ładunkiem związków organicznych występujących w formie rozpuszczonej ($\text{ChZT}_{\text{rozp}}$), odpowiednio o 69,2% i 60% (tabela 4.1).

Tabela 4.1. Obciążenie objętości reaktorów ładunkiem związków organicznych
– serie 1.1-1.4

Seria badań	Wartość	Obciążenie objętości reaktora ładunkiem związków organicznych (OLR)		
		smo	ChZT	ChZT _{rozp}
		$\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$		
Seria 1.1 próba kontrolna 1	średnia	1,37	2,09	0,13
	przedział ufności, $\alpha=0,05$	1,23/1,51	1,87/2,31	0,08/0,18
Seria 1.2 osady + biofrakcja 75:25 v/v	średnia	1,17	1,77	0,22
	przedział ufności, $\alpha=0,05$	1,07/1,27	1,60/1,94	0,18/0,26
Seria 1.3 próba kontrolna 2	średnia	1,37	2,12	0,15
	przedział ufności, $\alpha=0,05$	1,30/1,44	2,03/2,21	0,12/0,18
Seria 1.4 osady + biofrakcja 70:30 v/v	średnia	1,08	1,73	0,24
	przedział ufności, $\alpha=0,05$	1,03/1,13	1,66/1,80	0,20/0,28

Efektywność procesu oceniano na podstawie stopnia przefermentowania (η_F) liczonego z równania 3.1 oraz stopnia usuwania poszczególnych wskaźników (η) – z równania 3.2. Badania wykazały, że średni stopień przefermentowania dla udziału biofrakcji 25 i 30% v/v wyniósł 39,1% oraz 42,8% (rys 4.1). Dla osadów ściekowych w serii 1.1 był nieznacznie niższy (39,8%) w porównaniu z serią 1.3 (41,1%).

W procesie współfermentacji osadu z biofrakcją stopień usuwania suchej masy wyniósł 26,9% (seria 1.2) oraz 30,1% (seria 1.4), podczas gdy dla osadów ściekowych przekroczył 31%. W przypadku usuwania substancji organicznych mierzonych wskaźnikiem ChZT, wartość η zwiększyła się wraz ze wzrostem udziału biofrakcji z 44,1% (seria 1.2) do 50,7% (seria 1.4) i była wyższa w porównaniu z osadami ściekowymi 43,6% i 44,1% (rys. 4.1). Największy wzrost sprawności odnotowano dla organicznych substancji rozpuszczonych. W seriach z udziałem biofrakcji usunięto ponad 70% $\text{ChZT}_{\text{rozp}}$ zawartego we wsadzie, podczas gdy dla osadów ściekowych było to jedynie 39,8% oraz 48,6% (seria 1.1 i 1.3). Osad wzbogacony biofrakcją zawierał więcej organicznych substancji rozpuszczonych,



Rys. 4.1. Stężenie analizowanych wskaźników we wsadzie zasilającym i odpadach pofermentacyjnych (wartości średnie) oraz stopień ich usuwania η i η_F : a), b) ChZT; c), d) sucha masa; e), f) stężenie związków organicznych smo; g), h) ChZT_{rozp} (granice przedziału ufności $\alpha=0,05$)

co potwierdziły wyższe wartości ilorazu $\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT}$ wynoszące 0,12 (seria 1.2) i 0,14 (seria 1.4) w porównaniu z próbami kontrolnymi (0,06 i 0,07).

Podsumowując można stwierdzić, że obniżenie obciążenia objętości reaktora ładunkiem smo i ChZT spowodowane wprowadzeniem biofrakcji 1 miało niewielki wpływ na stopień przefermentowania (η_F) i stopień usunięcia suchej masy (η_{sm}). Wyraźny wzrost sprawności względem $\text{ChZT}_{\text{rozp}}$ oraz ChZT (seria 1.4) można tłumaczyć obecnością w biofrakcji przyswajalnych przez mikroorganizmy związków organicznych (wyrażonych jako $\text{ChZT}_{\text{rozp}}$).

Stabilność procesu

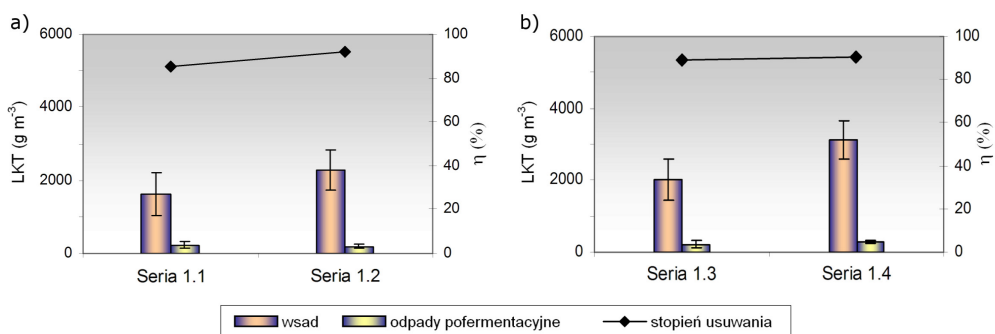
Miarą stabilności fermentacji metanowej są takie wskaźniki jak odczyn, zasadowość oraz stężenie lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) w wodach pofermentacyjnych. Średnie wartości pH oraz zasadowości w supernatancie dla wsadu zasilającego i odpadów pofermentacyjnych podano w tabeli 4.2. Stężenie lotnych kwasów tłuszczowych oraz stopień usunięcia LKT pokazano na rysunku 4.2.

Tabela 4.2. Odczyn pH i zasadowość wsadu zasilającego (osadów ściekowych i osadów z biofrakcją) oraz odpadów pofermentacyjnych – serie 1.1-1.4

Seria badań	Wartość	Odczyn		Zasadowość	
		wsad zasilający	odpady pofermentacyjne	wsad zasilający	odpady pofermentacyjne
		pH		g m ⁻³	
Seria 1.1	Średnia	6,38	7,70	995	3528
	przedział ufności $\alpha=0,05$	6,16/6,60	7,60/7,80	1159/831	3497/3559
Seria 1.2	Średnia	6,30	7,75	1759	3828
	przedział ufności $\alpha=0,05$	6,13/6,47	7,65/7,85	1942/1576	3737/3919
Seria 1.3	Średnia	6,27	7,79	1070	3338
	przedział ufności $\alpha=0,05$	6,09/6,45	7,69/7,89	1230/910	3043/3633
Seria 1.4	Średnia	6,21	7,83	1964	4010
	przedział ufności $\alpha=0,05$	6,06/6,36	7,71/7,95	2109/1819	3797/4223

Z uzyskanych danych wynika, że we wszystkich eksperymentach odczyn wód osadowych wsadu zasilającego kształtował się na porównywalnym poziomie. Wprowadzenie biofrakcji spowodowało natomiast statystycznie istotny wzrost zasadowości. Zasadowość w mieszaninie osadów z biofrakcją była ok. 1,8-krotnie wyższa w porównaniu z samymi osadami. Wysoka zasadowość jest korzystna dla fermentacji, ponieważ zapewnia większą pojemność buforową związaną z obecnością wodorowęglanów.

W wodach pofermentacyjnych odnotowano wzrost odczynu, który mieścił się w zakresie od pH 7,75 do pH 7,83. Analogicznie, w wyniku fermentacji zwiększyła się zasadowość, dla osadów z biofrakcją ponad 2-krotnie, natomiast ponad 3-krotnie dla osadów ściekowych.



Rys 4.2. Stężenie LKT we wsadzie zasilającym i odpadach pofermentacyjnych (wartości średnie) oraz stopień usuwania lotnych kwasów tłuszczowych η : a) seria 1.1 i 1.2, b) seria 1.3 i 1.4 (granice przedziału ufności $\alpha=0,05$)

Wprowadzenie biofrakcji do osadów spowodowało wzrost stężenia LKT (rys. 4.2), odpowiednio o 41% i 54%, przy czym jedynie w seriach 1.3 i 1.4 różnica była statystycznie istotna. Podczas fermentacji kwasy lotne były zużywane z dużą efektywnością, czego potwierdzeniem był ponad 85% spadek ich stężenia. Wyższy stopień usunięcia LKT odnotowano w przypadku fermentacji osadów wzbogaconych biofrakcją: 91,8% – w serii 1.2 i 90,7% – w serii 1.4. Dla osadów ściekowych wartości te kształtowały się na poziomie 85,5% (seria 1.1) i 88,9% (seria 1.3).

Podsumowując można stwierdzić, że zarówno fermentacja osadów ściekowych, jak również ich współfermentacja z biofrakcją 1 przebiegały stabilnie.

Współczynniki amonifikacji i uwalniania ortofosforanów

Jednym z istotnych parametrów charakteryzujących skład wsadu surowcowego zasilającego komory fermentacji jest proporcja pomiędzy stężeniem substancji organicznych, a pierwiastkami strukturalnymi, takimi jak azot i fosfor. W niniejszych badaniach analizowano wartość proporcji $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og}}$ oraz $\text{ChZT}/\text{N}-\text{NH}_4^+/\text{P}-\text{PO}_4^{3-}$ (tabela 4.3).

Tabela 4.3. Wartość proporcji $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og}}$ oraz $\text{ChZT}/\text{N}-\text{NH}_4^+/\text{P}-\text{PO}_4^{3-}$ – serie 1.1-1.4

Proporcja	Seria 1.1	Seria 1.2	Seria 1.3	Seria 1.4
$\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og}}$	214:5 (100:2,34)	195:5 (100:2,57)	209:5 (100:2,39)	193:5 (100:2,59)
$\text{ChZT}/\text{N}-\text{NH}_4^+/\text{P}-\text{PO}_4^{3-}$	100:0,20:0,27	100:0,38:0,25	100:0,21:0,27	100:0,44:0,25

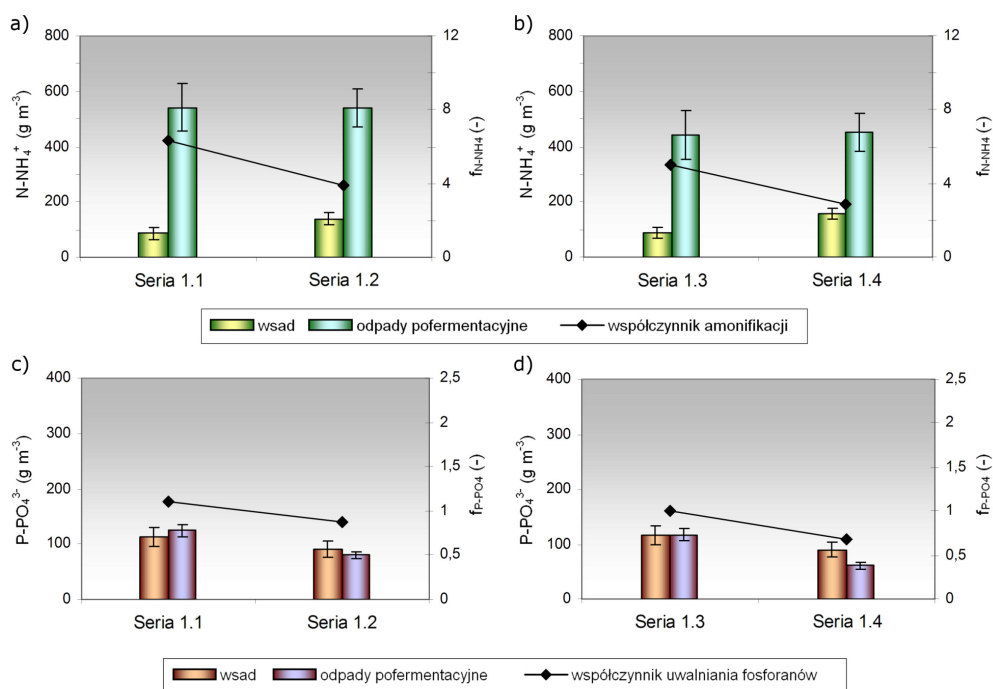
Wyniki badań pozwalają stwierdzić, że po wprowadzeniu biofrakcji 1 do osadów ściekowych odnotowano zwiększenie udziału azotu ogólnego i amonowego w przeliczeniu na jednostkową wartość ChZT. Proporcja $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og}}$ w osadach z biofrakcją kształtowała się na poziomie 38,6-38,9, czyli znacznie poniżej wartości

uznawanej za optymalną (80) (Henze i Harremoës, 1983; *Water pollution control*, 1994; Mata-Alvarez, 2003). W niesprzyjających warunkach, np. przy wzroście odczynu, azot amonowy przechodzi w niezdysocjowaną, bardziej toksyczną dla mikroorganizmów formę NH_3 . Niskie stężenie fosforu w mieszaninie osadów i biofrakcji 1 spowodowało wzrost proporcji ChZT/P-PO_4^{3-} do poziomu mieszczącego się w zakresie uznawanym za optymalny (400-600). Dla osadów ściekowych wartość proporcji (370) nie mieściła się w rekomendowanym zakresie.

W wyniku fermentacji związki organiczne zawierające azot i fosfor ulegają hydrolizie i rozkładowi, co prowadzi do uwalniania azotu amonowego oraz ortofosforanów do wód pofermentacyjnych. W oczyszczalniach ścieków komunalnych stosujących fermentację metanową do stabilizacji osadów, wody te są zawracane i kierowane do głównego ciągu technologicznego celem dalszego oczyszczenia. W systemach ze zintegrowanym usuwaniem związków węgla, azotu i fosforu, wprowadzenie do ścieków wysokich ładunków N i P z wodami pofermentacyjnymi niesie ryzyko obniżenia sprawności usuwania tych pierwiastków w osadzie czynnym. W niniejszych badaniach do oceny zdolności uwalniania azotu amonowego i fosforu fosforanowego do wód pofermentacyjnych (z osadów lub mieszanin poddanych stabilizacji) wykorzystano współczynniki amonifikacji $f_{\text{N-NH}_4}$ i uwalniania fosforanów $f_{\text{P-PO}_4}$ (rys. 4.3).

Z analizy wsadu surowcowego wynika, że dla udziału biofrakcji 1 na poziomie odpowiednio 25 i 30% v/v (serie 1.2 i 1.4) średnie stężenie azotu amonowego wyniosło 139 i 158 g m^{-3} , podczas gdy dla osadów ściekowych było mniejsze 86 i 88 g m^{-3} (serie 1.1 i 1.3), a różnica stężeń była statystycznie istotna (rys. 4.3). Natomiast stężenie azotu ogólnego nie różniło się znacząco i wyniosło 976 i 934 g m^{-3} (serie 1.1 i 1.2), oraz 1014 i 929 g m^{-3} (serie 1.3 i 1.4). Wprowadzenie biofrakcji skutkowało obniżeniem średniego stężenia fosforu fosforanowego o 20 i 29% w porównaniu z osadami ściekowymi.

W wyniku fermentacji odnotowano statystycznie istotny wzrost stężenia azotu amonowego. Zwiększenie stężenia fosforu fosforanowego obserwowano jedynie w próbach kontrolnych (rys 4.3). Dla osadów z udziałem biofrakcji (1.2 i 1.4) stężenie azotu amonowego w wodach pofermentacyjnych kształtowało się na poziomie odpowiednio 541 g m^{-3} i 451 g m^{-3} , a dla osadów ściekowych wyniosło 542 g m^{-3} i 442 g m^{-3} (serie 1.1 i 1.3). W obecności biofrakcji (serie 1.2 i 1.4) odnotowano spadek stężenia fosforu z poziomu 90-91 g m^{-3} (we wsadzie) do 61-80 g m^{-3} (w wodach pofermentacyjnych).



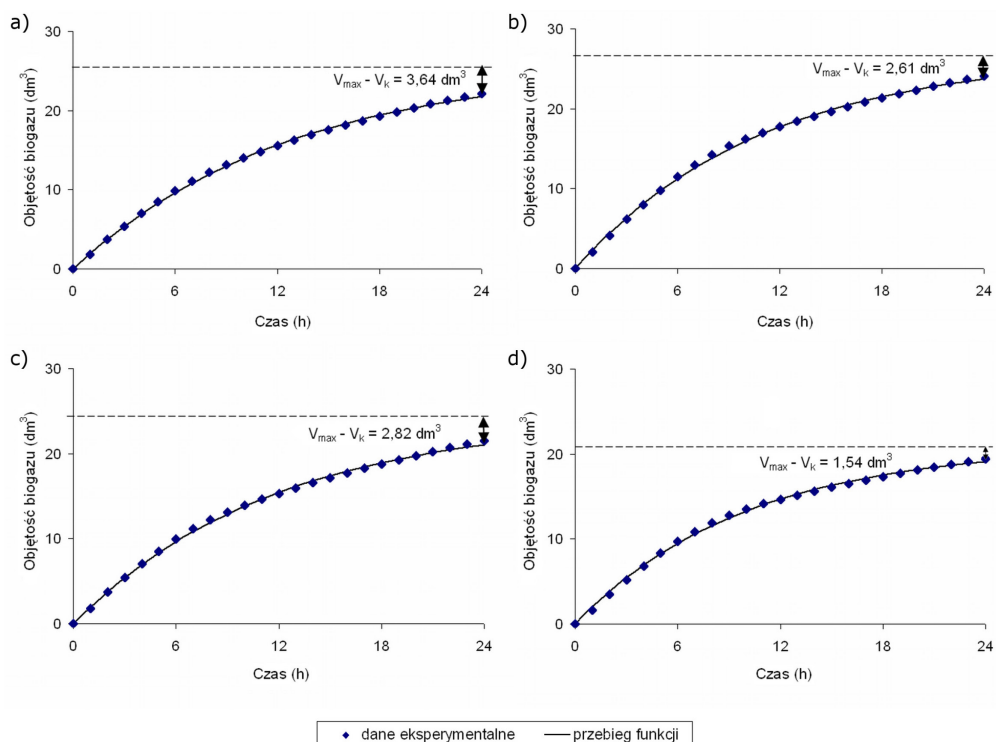
Rys. 4.3. Stężenie biogenów we wsadzie zasilającym i odpadach pofermentacyjnych (wartości średnie) oraz współczynnik amonifikacji f_{N-NH_4} i współczynnik uwalniania fosforanów f_{P-PO_4} : a), b) $N-NH_4^+$, f_{N-NH_4} ; c), d) $P-PO_4^{3-}$, f_{P-PO_4} (granice przedziału ufności $\alpha=0,05$)

Wzrost stężenia azotu amonowego, jaki odnotowano we wszystkich eksperymentach, był skutkiem amonifikacji. Dla osadów wzbogaconych biofrakcją współczynniki amonifikacji f_{N-NH_4} wyniosły 3,9 oraz 2,9 (odpowiednio przy 25% i 30% udziale biofrakcji) i były niższe w porównaniu z osadami ściekowymi (6,3 - seria 1.1; 5,0 - seria 1.3). Wartości f_{P-PO_4} w eksperymentach z biofrakcją kształtowały się na poziomie 0,89 oraz 0,68, co oznacza, że ortofosforany nie były uwalniane do wód pofermentacyjnych. Dla osadów ściekowych (próby kontrolne) współczynnik f_{P-PO_4} wyniósł odpowiednio 1,1 oraz 1,0, co wskazuje na niewielkie różnice (lub ich brak) pomiędzy stężeniem ortofosforanów w wodach osadowych i pofermentacyjnych.

Podsumowując można stwierdzić, że wzbogacenie osadów biofrakcją nie spowodowało wzrostu stężenia pierwiastków biogennych w wodach pofermentacyjnych w stosunku do osadów ściekowych. Uzyskane wartości stężeń azotu amonowego były porównywalne, a w przypadku fosforu fosforanowego niższe (rys. 4.3), co jest korzystne pod względem technologicznym oraz pozwala ograniczyć koszt ewentualnego podczyszczania wód osadowych.

Dobowa produkcja biogazu – kinetyka reakcji

Zasilanie quasi-przepływowe polegało na jednorazowym (w ciągu doby) wprowadzeniu do reaktora porcji wsadu, poprzedzonym odbiorem identycznej objętości odpadów pofermentacyjnych. Z tego powodu wytwarzanie biogazu pomiędzy kolejnymi zasileniami reaktora dotyczyło przedziału czasowego obejmującego 0-24 h. Objętość biogazu wytworzonego w czasie doby pokazano na rysunku 4.4.



Parametr	Jednostka	Seria 1.1	Seria 1.2	Seria 1.3	Seria 1.4
Stała szybkości k	h^{-1}	0,078	0,091	0,084	0,1007
Maksymalna produkcja biogazu $V_{\max}$	dm^3	25,76	26,71	24,29	20,95
Współczynnik determinacji R^2	—	0,9997	0,9995	0,9994	0,9993

Rys. 4.4. Produkcja biogazu w czasie (dm^3) (jako średnia z 30 dni eksperymentu) oraz wartości stałych kinetycznych i współczynników determinacji: a) seria 1.1 – osady ściekowe, b) seria 1.2 – osady + biofrakcja 75:25 v/v, c) seria 1.3 – osady ściekowe, d) seria 1.4 – osady + biofrakcja 70:30 v/v

Do matematycznego opisu zmian objętości wytworzonego biogazu w czasie, najbardziej odpowiednie okazało się równanie reakcji pierwszego rzędu (3.5), co potwierdziły wartości współczynników determinacji. Wykorzystując dane eksperymentalne, wyznaczono stałe szybkości reakcji k oraz maksymalną objętość gazu

(V_{max}), jaka teoretycznie może być uzyskana z porcji wsadu zasilającego reaktor w czasie doby.

Uzyskane dane wskazują, że dla osadów ściekowych stałe szybkości wytwarzania biogazu wyniosły $0,078 \text{ h}^{-1}$ i $0,084 \text{ h}^{-1}$ (seria 1.1 i 1.3), a w obecności biofrakcji były wyższe $0,091 \text{ h}^{-1}$ oraz $0,1007 \text{ h}^{-1}$, co wynikało prawdopodobnie z większego stężenia rozpuszczonych związków organicznych ($\text{ChZT}_{\text{rozp}}$) wprowadzanych z biofrakcją. Spośród wszystkich eksperymentów najwyższą szybkość wytwarzania biogazu uzyskano przy 30% udziale biofrakcji (seria 1.4), dla której odnotowano również największą sprawność usuwania rozpuszczonych związków organicznych mierzonych wskaźnikiem ChZT.

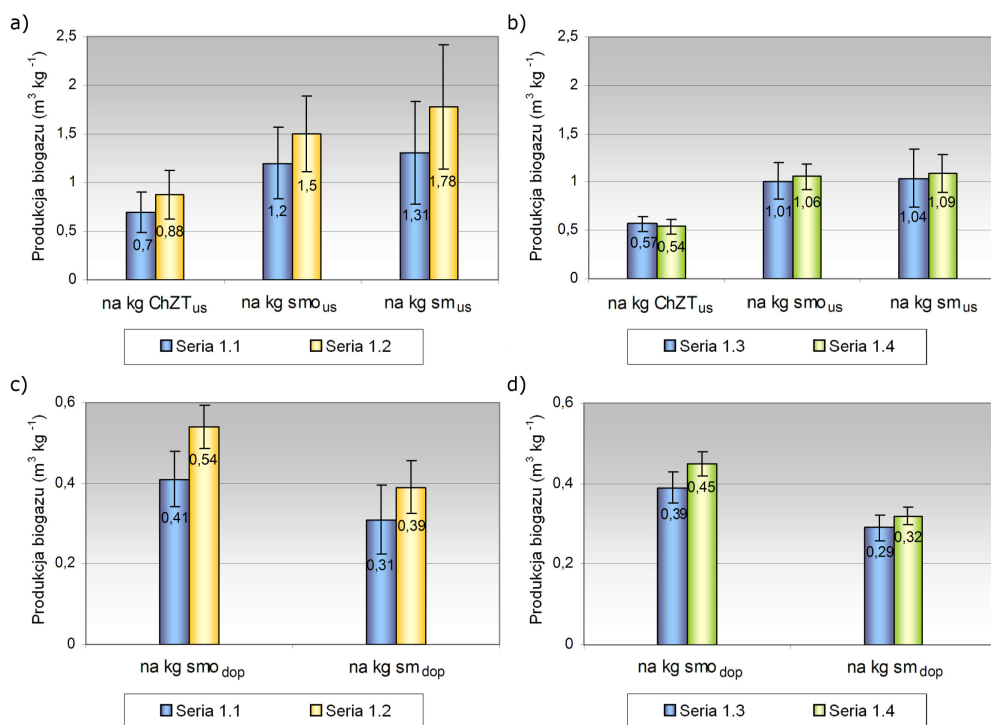
Dla każdego z eksperymentów wyznaczono różnicę między maksymalną produkcją biogazu ze wsadu zasilającego reaktor (V_{max}), a rzeczywistą wartością produkcji uzyskaną po czasie 24 h (rys. 4.4). Jej wartość odpowiadała liczbowo wartości potencjału biogazu, jaki pozostał w odpadach pofermentacyjnych i zmieniała się w zakresie $1,54\text{--}3,64 \text{ dm}^3$. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano w eksperymentach z udziałem biofrakcji, gdzie niewykorzystany potencjał biogazowy stanowił jedynie 7,4% (seria 1.4) oraz 9,8% (seria 1.2). Świadczy to o właściwie przyjętym obciążeniu objętości reaktora ładunkiem związków organicznych. W próbach kontrolnych (osady ściekowe) niewykorzystany potencjał biogazowy był wyższy (11,6–14,1%).

Wpływ udziału biofrakcji na wydajność produkcji biogazu

Miarą zdolności wytwarzania biogazu/metanu z różnego rodzaju odpadów jest wydajność w odniesieniu do doprowadzonego lub usuniętego substratu (równania 3.6–3.8). W niniejszych badaniach jako podstawę oszacowania wydajności przyjęto ładunki obliczone dla wskaźników takich jak ChZT, smo oraz sm (rys. 4.5). Od wielu lat, powszechnie wykorzystywanym wskaźnikiem dla osadów ściekowych jest sucha masa organiczna, jednak w przypadku wprowadzenia jako kosubstratu biofrakcji wzbogaconej odciekami, za istotny uznano także wskaźnik ChZT z uwagi na znaczący udział rozpuszczonych substancji organicznych w obciążeniu objętości komory ładunkiem związków organicznych. Uwzględniono także wskaźnik sm. W przypadku biofrakcji nie odnotowano jego wzrostu we wsadzie zasilającym reaktory, ale miało to miejsce w innych seriach (np. w serii z wywarem gorzelnianym jako kosubstratem). Wydajność produkcji biogazu dla osadów ściekowych oraz ich mieszaniny z biofrakcją 1 w różnych proporcjach przedstawiono na rysunku 4.5.

Badania wykazały, że niezależnie od rodzaju wsadu, najniższą wydajność produkcji biogazu w odniesieniu do ładunku usuniętego podczas fermentacji odnotowano w przypadku ChZT_{us} , a najwyższą dla suchej masy (sm_{us}). W przeliczeniu na ładunek wprowadzony do reaktora wyższą wydajność produkcji biogazu odnotowano w przypadku smo_{dop} , a niższą dla sm_{dop} .

W eksperymentach kontrolnych średnia wydajność produkcji biogazu była zróżnicowana (seria 1.1 i 1.3), jakkolwiek różnice nie były statystycznie istotne. Niższe wartości uzyskano każdorazowo w serii 1.3. Badania wykazały ponadto, że w seriach 1.1 i 1.2 rozpiętość wyników wydajności biogazu była znacząco większa aniżeli w seriach 1.3 i 1.4 (rys. 4.5 a, c). Jednym z powodów mógł być zmienny udział ścieków przemysłowych w strumieniu ścieków komunalnych w okresie badawczym, który wpływał na skład osadów ściekowych i w konsekwencji na wahania wydajności produkcji biogazu. Proporcja poszczególnych komponentów osadów, to jest białek, polisacharydów i lipidów jest podstawowym czynnikiem decydującym zarówno o wydajności biogazu, jak i udziale metanu w powstającym biogazie.



Rys. 4.5. Wydajność produkcji biogazu Y_b ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) w odniesieniu do ładunku związków organicznych: a), b) usuniętych w procesie i wyrażonych jako ChZT_{us}, smo_{us} oraz sm_{us}; c), d) wprowadzonych do reaktora wraz ze wsadem i wyrażonych jako smo_{dop} oraz sm_{dop} (granice przedziału ufności $\alpha=0,05$)

Zastosowanie biofrakcji 1 w stężeniu 25% v/v spowodowało wzrost wydajności produkcji biogazu w porównaniu z osadami ściekowymi. Wydajność biogazu w przeliczeniu na usunięty ładunek substancji organicznych ChZT i smo zwiększyła się odpowiednio o 26 i 25% (rys. 4.5 a). W odniesieniu do usuniętego ładunku suchej masy wzrost Y_b wyniósł 36%. W tym przypadku korzystny wpływ biofrakcji

mógł wynikać z podwyższonego poziomu rozpuszczonych związków organicznych $ChZT_{rozp}$ oraz wysokiego stężenia LKT we wsadzie surowcowym.

Wprowadzenie biofrakcji w stężeniu 30% v/v pozostało bez wyraźnego wpływu na wydajność produkcji biogazu, czego potwierdzeniem są porównywalne wyniki Y_b uzyskane dla osadów ściekowych oraz osadów wzbogaconych biofrakcją (rys. 4.5 b). Wiadomo, że odcieki mogą zawierać substancje chemiczne działające toksycznie na metanogeny. Ich negatywny wpływ ujawnia się po przekroczeniu określonego poziomu stężeń. Spadek wydajności biogazu przy udziale biofrakcji wynoszącym 30% pozwala przyjąć, że 25% udział biofrakcji w tym przypadku można uznać za wartość graniczną.

W badaniach analizowano również wydajność produkcji biogazu w przeliczeniu na jednostkowy ładunek substratu we wsadzie zasilającym reaktor (rys. 4.5 c, d). Uzyskane wyniki wskazują, że wprowadzenie biofrakcji 1 w stężeniu 25% v/v (seria 1.2) spowodowało wzrost wartości Y_b odpowiednio o 32 i 26% w odniesieniu do smo_{dop} i sm_{dop} . Po zwiększeniu udziału biofrakcji do 30% v/v również odnotowano wzrost wydajności na poziomie 15 oraz 10%.

W podsumowaniu dokonano statystycznej oceny istotności różnic średnich wartości wydajności biogazu. Wyniki analizy przeprowadzonej zgodnie z procedurą opisaną w metodyce zamieszczono w tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Statystyczna ocena istotności różnic dla średnich wartości wydajności biogazu – serie 1.1-1.4, $\alpha=0,05$

Wyszczególnienie		Seria 1.1	Seria 1.2	Seria 1.3	Seria 1.4
Wydajność produkcji biogazu	liczebność próby	8	8	10	10
$Y_b^{ChZT\ us}$	wartość średnia	0,704	0,877	0,574	0,536
	F/F_{kr}	$F = 1,440 < F_{kr} = 3,95$		$F = 1,163 < F_{kr} = 3,25$	
	t/t_{kr}	$t = 1,048 < t_{kr} = 2,14$		$t = 0,681 < t_{kr} = 2,10$	
$Y_b^{smo\ us}$	wartość średnia	1,204	1,503	1,010	1,055
	F/F_{kr}	$F = 1,107 < F_{kr} = 3,95$		$F = 1,951 < F_{kr} = 3,25$	
	t/t_{kr}	$t = 1,085 < t_{kr} = 2,14$		$t = 0,380 < t_{kr} = 2,10$	
$Y_b^{sm\ us}$	wartość średnia	1,308	1,780	1,041	1,088
	F/F_{kr}	$F = 1,519 < F_{kr} = 3,95$		$F = 2,451 < F_{kr} = 3,25$	
	t/t_{kr}	$t = 2,002 < t_{kr} = 2,14$		$t = 0,259 < t_{kr} = 2,10$	
$Y_b^{smo\ dop}$	wartość średnia	0,410	0,540	0,392	0,449
	F/F_{kr}	$F = 1,659 < F_{kr} = 3,95$		$F = 1,696 < F_{kr} = 3,25$	
	t/t_{kr}	$t = 2,310 > t_{kr} = 2,14^*$		$t = 2,264 > t_{kr} = 2,10$	
$Y_b^{sm\ dop}$	wartość średnia	0,307	0,393	0,291	0,323
	F/F_{kr}	$F = 1,482 < F_{kr} = 3,95$		$F = 1,885 < F_{kr} = 3,25$	
	t/t_{kr}	$t = 1,117 < t_{kr} = 2,14$		$t = 1,598 < t_{kr} = 2,10$	

* wyróżniono przypadki, dla których różnica średnich była statystycznie istotna

Badania wykazały, że statystycznie istotne różnice wydajności produkcji biogazu odnotowano tylko dla jednego wskaźnika. Dotyczyło to wydajności względem suchej masy organicznej we wsadzie zasilającym reaktor. W pozostałych przypadkach różnice średnich nie były statystycznie istotne.

Charakterystyka biogazu

Charakterystykę biogazu zamieszczono w tabeli 4.5. Z analizy danych wynika, że w przypadku prób kontrolnych (seria 1.1 i 1.3) udział metanu oraz pozostałych składników kształtował się na porównywalnym poziomie, przy czym zawartość metanu wynosiła blisko 57%.

Tabela 4.5. Charakterystyka jakościowa biogazu, wartości średnie – serie 1.1-1.4

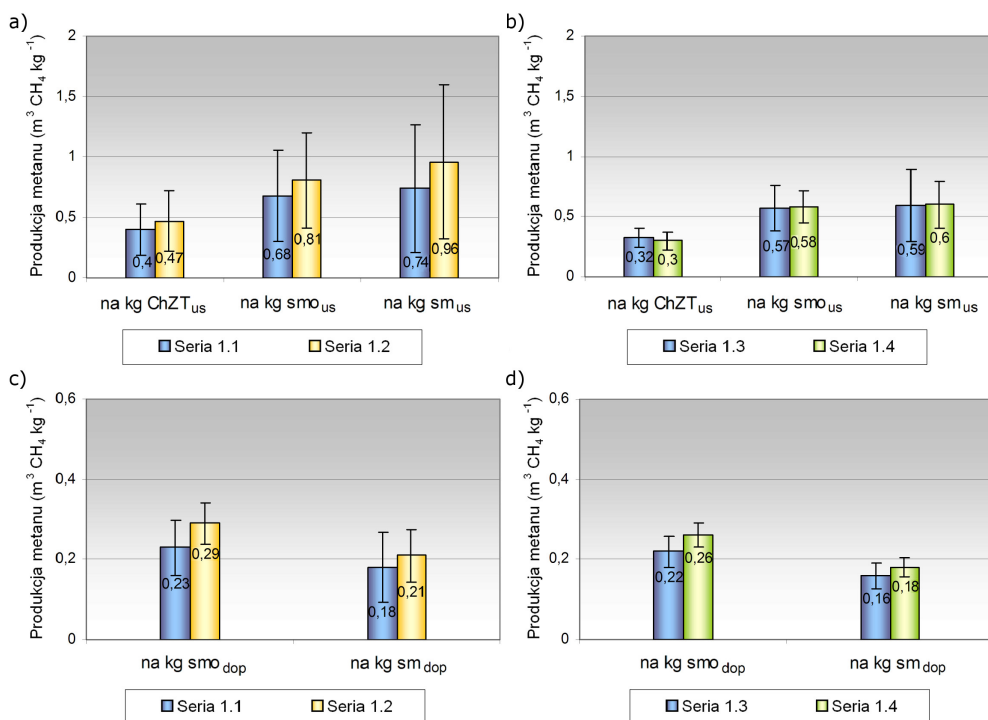
Skład biogazu	Jednostka	Seria 1.1	Seria 1.2	Seria 1.3	Seria 1.4
CH ₄	%	56,8	53,8	56,7	54,7
CO ₂	%	40,9	40,6	40,4	38,8
N ₂	%	2,2	5,5	2,8	6,3
H ₂ S	%	nd	nd	nd	0,1
inne gazy	%	0,1	0,1	0,1	0,1

nd – nie wykryto

W obecności 25% biofrakcji 1, średni udział metanu w biogazie wyniósł 53,8% (seria 1.2) i był ok. 3% niższy w porównaniu z próbą kontrolną (seria 1.1). Dla mieszaniny osadów i biofrakcji w stężeniu 30%, udział metanu wyniósł 54,7% (seria 1.4), ale pozostał niższy w porównaniu ze stężeniem metanu uzyskanym podczas fermentacji osadów ściekowych (seria 1.3). W biogazie odnotowano natomiast ponad 2-krotny wzrost procentowego udziału azotu. W serii z 30% udziałem biofrakcji stwierdzono obecność siarkowodoru na poziomie 0,1%. W pozostałych eksperymentach siarkowodor nie był wykrywany.

Wpływ udziału biofrakcji na wydajność produkcji metanu

Badania wykazały, że w seriach 1.1 i 1.2 dla wszystkich wskaźników zachowany był korzystny wpływ biofrakcji 1 na wydajność produkcji metanu (rys. 4.6). Po zwiększeniu udziału biofrakcji do 30% wydajność produkcji metanu w przeliczeniu na usunięty ładunek $ChZT_{us}$, smo_{us} i sm_{us} była porównywalna z osadami ściekowymi. Różnice wykazano natomiast w odniesieniu do ładunku związków organicznych we wsadzie smo_{dop} i sm_{dop} (wzrost o około 18 oraz 13%).



Rys. 4.6. Wydajność produkcji metanu Y_m ($\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{ kg}^{-1}$) w odniesieniu do ładunku związków organicznych: a), b) usuniętych w procesie i wyrażonych jako ChZT_{us}, smo_{us} oraz sm_{us}; c), d) wprowadzonych do reaktora wraz ze wsadem i wyrażonych jako smo_{dop} oraz sm_{dop} (granice przedziału ufności $\alpha=0,05$)

Podsumowując można stwierdzić, że wprowadzenie biofrakcji 1 do osadów ściekowych w proporcji 25:75 % v/v miało korzystny wpływ na fermentację, co potwierdza statystycznie istotny wzrost wydajności produkcji biogazu, a także porównywalny stopień przefermentowania przy stałym HRT = 20 d. Obecność biofrakcji 1 spowodowała zwiększenie dostępności rozpuszczonych związków organicznych, co przekładało się na wzrost szybkości wytwarzania biogazu w cyklu dobowym. Współfermentacja przebiegała stabilnie i pozwoliła utrzymać odczyn, zasadowość oraz stężenie LKT na odpowiednim poziomie. Wzbogacenie wsadu biofrakcją nie przyczyniło się do zwiększenia stężeń substancji biogennej w wodach osadowych. Stężenie suchej masy i suchej masy organicznej w odpadach pofermentacyjnych kształtowało się na poziomie porównywalnym, jakkolwiek nieco niższym aniżeli dla osadów ściekowych. Zwiększenie udziału biofrakcji 1 w osadach do 30% spowodowało wzrost wydajności biogazu o 15% względem smo, ale pozostało bez wyraźnego wpływu na wydajność metanu. Z praktycznego punktu widzenia oznacza to, że w takim przypadku współfermentacja może być uzasadniona jedynie, gdy nie ma innej możliwości przetworzenia biofrakcji.

4.2. Współfermentacja osadów ściekowych i wywaru gorzelnianego (serie 2.1-2.3)

Wpływ wywaru gorzelnianego na obciążenie objętości reaktora ładunkiem związków organicznych OLR oraz efektywność współfermentacji

W badaniach jako substraty stosowano osady ściekowe, które stanowiły próbę kontrolną (serie 2.1) oraz mieszaniny osadów z wywarem gorzelnianym 1 w dwóch proporcjach 91:9 v/v (serie 2.2) i 80:20 v/v (serie 2.3). W eksperymencie z wykorzystaniem osadów HRT wynosił 20 dni, podczas gdy dla mieszanin dwuskładnikowych był zmienny i w serii 2.2 osiągał 18 d, a w serii 2.3 – 16 d. Szczegółowe warunki operacyjne oraz charakterystykę chemiczną wywaru gorzelnianego 1 podano w metodyce badań p. 3.1 i 3.3.3. Wskaźniki charakteryzujące stężenie związków organicznych (ChZT , $\text{ChZT}_{\text{rozp}}$, smo) oraz stężenie suchej masy we wsadzie zasilającym i odpadach pofermentacyjnych dla serii 2.1-2.3 pokazano na rysunku 4.7, na którym zaznaczono również stopień usuwania analizowanych wskaźników.

Z uzyskanych danych wynika, że wprowadzenie wywaru gorzelnianego 1 jako kosubstratu spowodowało zmianę stężeń wszystkich wskaźników we wsadzie, a zwłaszcza stężenia rozpuszczonych substancji organicznych ($\text{ChZT}_{\text{rozp}}$), które w seriach 2.2 i 2.3 było ok. 4-krotnie oraz 7-krotnie wyższe w porównaniu z osadami ściekowymi (serie 2.1). Dla pozostałych wskaźników odnotowano kilkunastoprocentowy wzrost: ChZT z 42 g dm^{-3} odpowiednio do 47 i 52 g dm^{-3} , stężenia substancji organicznych (smo) z $28,5 \text{ g kg}^{-1}$ odpowiednio do 32,3 i $35,7 \text{ g kg}^{-1}$ oraz suchej masy (sm) z $37,2 \text{ g kg}^{-1}$ odpowiednio do 40,6 i $43,5 \text{ g kg}^{-1}$. W porównaniu z próbą kontrolną wzrost stężeń ww. wskaźników był statystycznie istotny i tym większy, im wyższy był udział wywaru w mieszaninie (rys. 4.7). W konsekwencji, wsad wzbogacony wywarem charakteryzowała 4-krotnie i 6-krotnie większa wartość proporcji $\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT}$, odpowiednio 0,139 i 0,222 (w serii 2.2 i 2.3) w porównaniu z próbą kontrolną (wartość 0,037 w serii 2.1). Analogicznie, udział związków organicznych w suchej masie wsadu wzrastał z poziomu 0,77 (dla osadów ściekowych) odpowiednio do 0,80 oraz 0,82.

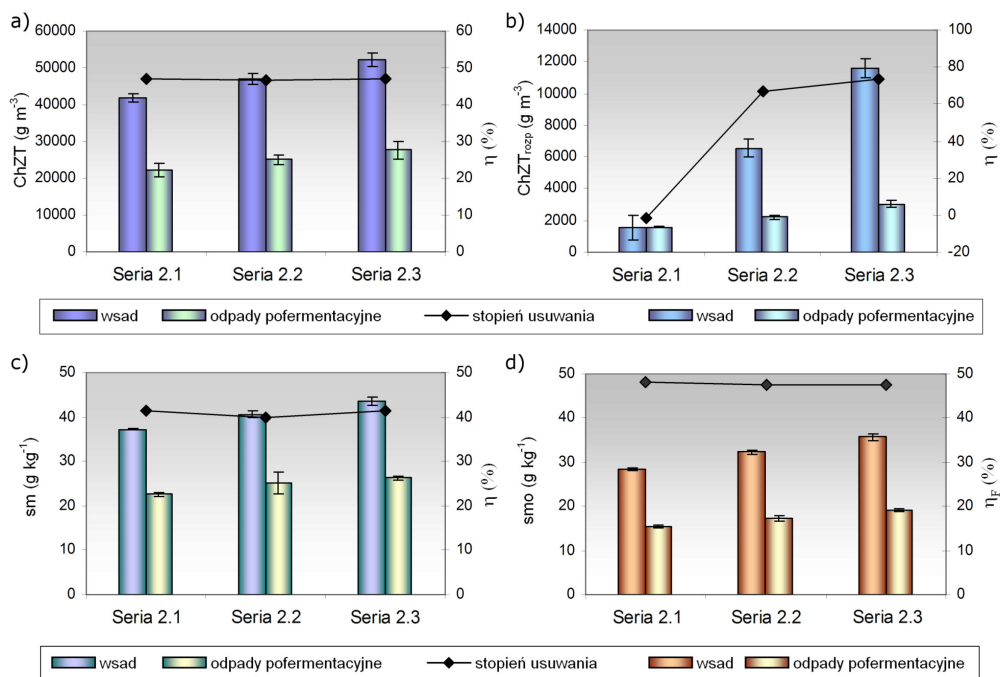
W analizowanych eksperymentach, wprowadzenie kosubstratu spowodowało statystycznie istotny wzrost średniego obciążenia objętości reaktora ładunkiem związków organicznych OLR (tabela 4.7), co wynikało ze zwiększenia stężeń wskaźników zanieczyszczeń we wsadzie zasilającym oraz krótszego HRT. W odniesieniu do suchej masy organicznej, w seriach dwuskładnikowych 2.2 i 2.3 odnotowano wzrost OLR odpowiednio o 24,5% i 55,9%, a dla ChZT o 23,3% i 55,2%. Średnie obciążenie OLR w odniesieniu do $\text{ChZT}_{\text{rozp}}$ było 4,5-krotnie wyższe w obecności mniejszej dawki wywaru (serie 2.2) oraz 9-krotnie wyższe przy większej z dawek (serie 2.3) w porównaniu z osadami ściekowymi.

Tabela 4.7. Obciążenie objętości reaktorów ładunkiem związków organicznych – serie 2.1-2.3

Seria badań	Wartość	Obciążenie objętości reaktora ładunkiem związków organicznych (OLR)		
		smo	ChZT	ChZT _{rozp}
		kg m ⁻³ d ⁻¹		
Seria 2.1 próba kontrolna	średnia	1,43	2,10	0,08
	<i>przedział ufności, $\alpha=0,05$</i>	<i>1,42/1,44</i>	<i>2,04/2,16</i>	<i>0,04/0,12</i>
Seria 2.2 osady + wywar gorzelniany 91:9 v/v	średnia	1,78	2,59	0,36
	<i>przedział ufności, $\alpha=0,05$</i>	<i>1,75/1,81</i>	<i>2,52/2,66</i>	<i>0,33/0,39</i>
Seria 2.3 osady + wywar gorzelniany 80:20 v/v	średnia	2,23	3,26	0,72
	<i>przedział ufności, $\alpha=0,05$</i>	<i>2,18/2,28</i>	<i>3,14/3,38</i>	<i>0,68/0,76</i>

Efektywność procesu oceniano na podstawie stopnia przefermentowania (η_F) oraz stopnia usuwania analizowanych wskaźników (η) (rys. 4.7). Z uzyskanych danych wynika, że pomimo wyższego obciążenia objętości reaktora ładunkiem związków organicznych (smo i ChZT) stopień usuwania tych wskaźników był porównywalny z próbą kontrolną (rys. 4.7 a, d). W obecności wywaru wyniósł 47,5% dla smo oraz 46,7% i 47,0% dla ChZT, podczas gdy w osadzie – 48,3% (smo) oraz 47,2% (ChZT). Znaczące różnice odnotowano natomiast dla organicznych substancji rozpuszczonych (rys. 4.7 b). W serii 2.1 nie obserwowano spadku wartości wskaźnika ChZT_{rozp} w wodach pofermentacyjnych, podczas gdy w obecności wywaru spadek ten był znaczący i wyniósł 66,5% (seria 2.2) oraz 73,8% (seria 2.3).

Podsumowując można stwierdzić, że wprowadzenie wywaru gorzelnianego 1 jako kosubstratu do osadów ściekowych pozostało bez wyraźnego wpływu na stopień przefermentowania η_F i sprawność usuwania większości analizowanych wskaźników (rys. 4.7). Odnotowano natomiast wzrost stopnia usuwania rozpuszczonych związków organicznych ChZT_{rozp}. Wzbogacenie osadów ściekowych wywarem pozwoliło, pomimo znaczącego zwiększenia obciążenia OLR i skrócenia czasu fermentacji, na utrzymanie stopnia przefermentowania, a stężenia analizowanych wskaźników w odpadach pofermentacyjnych (ChZT, smo, sm) były jedynie w niewielkim stopniu większe w porównaniu z próbami kontrolnymi.



Rys. 4.7. Stężenie analizowanych wskaźników we wsadzie zasilającym i odpadach pofermentacyjnych (wartości średnie) oraz stopień ich usuwania η i η_F : a) ChZT, b) $\text{ChZT}_{\text{rozp}}$, c) sucha masa, d) sucha masa organiczna (granice przedziału ufności $\alpha=0,05$)

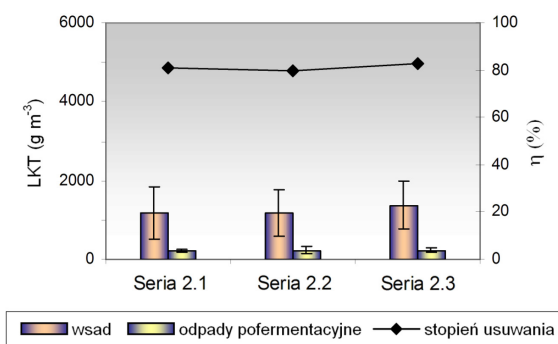
Stabilność procesu

W kolejnym etapie analizowano wskaźniki decydujące o stabilności fermentacji, takie jak odczyn, zasadowość oraz stężenie LKT. Wartości odczynu pH i zasadowości, charakteryzujące wsad zasilający reaktory oraz odpady pofermentacyjne, przedstawiono w tabeli 4.8. Stężenie LKT i stopień ich usunięcia pokazano na rysunku 4.8.

Tabela 4.8. Odczyn pH i zasadowość wsadu zasilającego (osadów ściekowych i osadów z wywarem gorzelnianym) oraz odpadów pofermentacyjnych – serie 2.1-2.3

Seria badań	Wartość	Odczyn		Zasadowość	
		wsad zasilający	odpady pofermentacyjne	wsad zasilający	odpady pofermentacyjne
		pH		g m^{-3}	
Seria 2.1	średnia	6,65	8,07	829	3285
	przedział ufności $\alpha=0,05$	6,44/6,86	8,00/8,14	701/957	3213/3357
Seria 2.2	średnia	5,93	8,00	583	3010
	przedział ufności $\alpha=0,05$	5,74/6,12	7,90/8,10	550/616	2936/3084
Seria 2.3	średnia	5,47	7,87	471	3137
	przedział ufności $\alpha=0,05$	5,36/5,58	7,80/7,94	281/661	3051/3223

Z przedstawionych danych wynika, że we wsadzie stanowiącym mieszaninę dwuskładnikową (seria 2.2 i 2.3) zasadowość była o 30% i 43% niższa aniżeli w osadach ściekowych. Obserwowano również statystycznie istotny spadek średniej wartości odczynu, tym większy, im wyższy był udział wywaru w mieszaninie. Natomiast wartości średniego stężenia LKT we wszystkich eksperymentach kształtowały się na porównywalnym poziomie i wynosiły 1166-1370 g m³ (rys. 4.8).



Rys 4.8. Stężenie LKT we wsadzie zasilającym i odpadach pofermentacyjnych (wartości średnie) oraz stopień usuwania lotnych kwasów tłuszczowych η (granice przedziału ufności $\alpha=0,05$)

Podczas fermentacji, we wszystkich eksperymentach odnotowano zarówno wzrost odczynu, jak i zasadowości (tabela 4.8). Wody pofermentacyjne osadów wzbogaconych wywarem gorzelnianym 1 w dawce 20% charakteryzowały się jednak najniższym odczynem pH 7,87, w pozostałych eksperymentach odczyn kształtował się na poziomie ok. pH 8,0. Zasadowość w eksperymentach z wywarem zwiększyła się 5-krotnie oraz ponad 6-krotnie (odpowiednio w serii 2.2 i 2.3), a najniższy ok. 4-krotny wzrost zasadowości podczas fermentacji obserwowano dla osadów ściekowych.

W wodach pofermentacyjnych odnotowano porównywalne, niskie stężenie LKT 221-238 g m⁻³, przy czym w wyniku fermentacji osadów (seria 2.1) spadek średniego stężenia LKT wyniósł 81,2%, a dla mieszaniny osadów z wywarem – 79,6% (seria 2.2) oraz 82,5% (seria 2.3).

Fermentacja mieszanin dwuskładnikowych przebiegała stabilnie, czego potwierdzeniem była wysoka zasadowość, odczyn sprzyjający metanogenezie i niski poziom stężenia lotnych kwasów tłuszczowych.

Współczynniki amonifikacji i uwalniania ortofosforanów

Kolejne analizy dotyczyły ustalenia proporcji pomiędzy stężeniem substancji organicznych i biogennych. Wartość proporcji ChZT/N_{og} oraz ChZT/N-NH₄⁺/P-PO₄³⁻ w seriach 2.1-2.3 przedstawiono w tabeli 4.9.

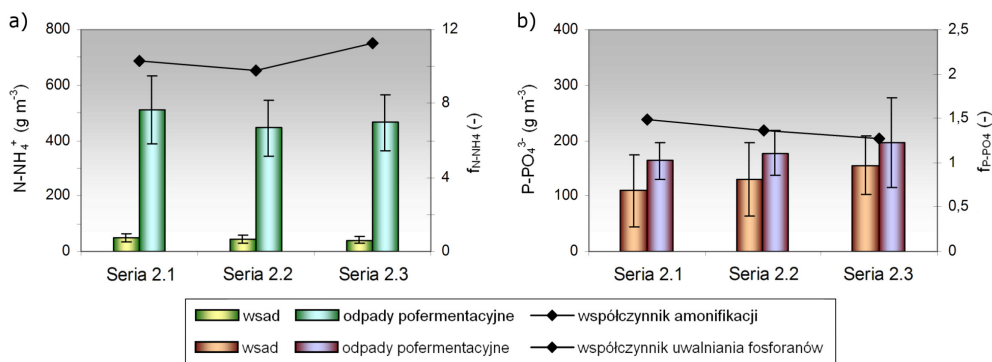
Tabela 4.9. Wartość proporcji ChZT/N_{og} oraz ChZT/N-NH₄⁺/P-PO₄³⁻ – serie 2.1-2.3

Proporcja	Seria 2.1	Seria 2.2	Seria 2.3
ChZT/N _{og}	286:5 (100:1,75)	309:5 (100:1,62)	329:5 (100:1,52)
ChZT/N-NH ₄ ⁺ /P-PO ₄ ³⁻	100:0,12:0,26	100:0,10:0,28	100:0,08:0,30

Wyniki badań pozwalają stwierdzić, że po wprowadzeniu wywaru gorzelnianego 1 do osadów ściekowych nastąpiło zmniejszenie udziału azotu ogólnego i amonowego w przeliczeniu na jednostkową wartość ChZT. Proporcja ChZT/N_{og} w osadach z dodatkiem 9 i 20% v/v wywaru wzrosła odpowiednio do 61,8 oraz 65,8, osiągając poziom niewiele niższy od uznawanego za optymalny (80), natomiast dla osadów ściekowych wyniosła 57,2.

W mieszaniu osadów ściekowych z wywarem w stężeniach 9 i 20% v/v wysokie stężenie fosforu spowodowało spadek proporcji ChZT/P-PO₄³⁻ do 357 (seria 2.2) oraz 333 (seria 2.3), przy czym uzyskane wartości kształtowały się na poziomie poniżej rekomendowanego zakresu (400-600). Bardziej korzystną proporcję, choć nadal poniżej poziomu optymalnego, odnotowano dla osadów ściekowych (385).

W dalszym etapie przeanalizowano stopień uwalniania azotu amonowego i fosforu fosforanowego do wód pofermentacyjnych. Do tego celu wykorzystano współczynnik amonifikacji f_{N-NH_4} i uwalniania fosforanów f_{P-PO_4} (rys. 4.9).



Rys. 4.9. Stężenie biogenów we wsadzie zasilającym i odpadach pofermentacyjnych (wartości średnie) oraz współczynnik amonifikacji f_{N-NH_4} i współczynnik uwalniania fosforanów f_{P-PO_4} : a) N-NH₄⁺, f_{N-NH_4} ; b) P-PO₄³⁻, f_{P-PO_4} (granice przedziału ufności $\alpha=0,05$)

Z analizy składu wsadu zasilającego reaktory wynika, że po wprowadzeniu wywaru gorzelnianego 1 nastąpił spadek stężenia azotu amonowego w porównaniu z próbą kontrolną (seria 2.1). W obecności 9% i 20% v/v wywaru średnie stężenie N-NH₄⁺ wyniosło odpowiednio 45,7 i 41,3 g m⁻³ (serie 2.2 i 2.3), natomiast

dla osadów ściekowych było wyższe $49,4 \text{ g m}^{-3}$ (rys 4.9 a). W odróżnieniu, stężenie azotu ogólnego w mieszaninach dwuskładnikowych wzrosło do poziomu 762 g m^{-3} oraz 794 g m^{-3} , podczas gdy dla osadów ściekowych wyniosło 735 g m^{-3} . Obserwowano również wzrost średniego stężenia fosforu fosforanowego, które w eksperymentach z dodatkiem wywaru osiągnęło wartość 130 i 155 g m^{-3} , a dla osadów ściekowych kształtowało się na poziomie 109 g m^{-3} (rys. 4.9 b).

W wyniku fermentacji odnotowano statystycznie istotny wzrost stężenia azotu amonowego oraz wzrost stężenia fosforu fosforanowego (rys. 4.9). Dla osadów z udziałem wywaru gorzelnianego średnie stężenie N-NH_4^+ w wodach pofermentacyjnych zwiększyło się do 446 g m^{-3} (seria 2.2) oraz 464 g m^{-3} (seria 2.3), a w przypadku osadów ściekowych osiągnęło najwyższą wartość 510 g m^{-3} . Stężenie P-PO_4^{3-} w supernatancie wzrastało ze wzrostem udziału wywaru w mieszaninie i wyniosło 178 g m^{-3} oraz 197 g m^{-3} , podczas gdy w próbie kontrolnej było najniższe 163 g m^{-3} .

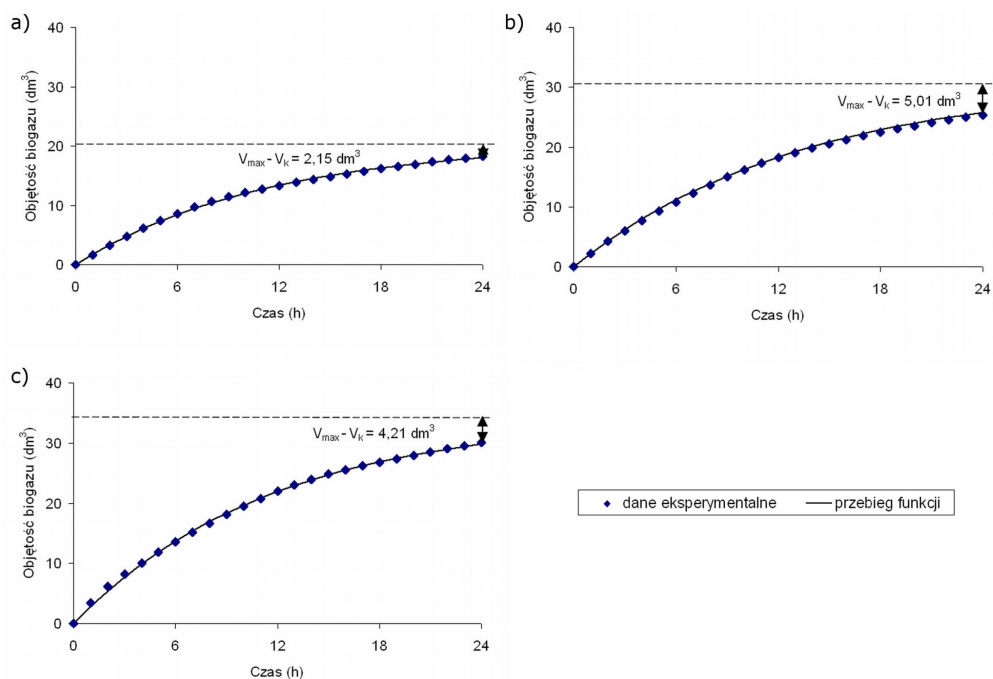
Zwiększenie stężenia azotu amonowego oraz fosforu fosforanowego w wodach pofermentacyjnych, jakie odnotowano we wszystkich eksperymentach, było skutkiem amonifikacji i uwalniania fosforanów. Dla mieszaniny osadów z wywarem gorzelnianym 1 współczynnik amonifikacji $f_{\text{N-NH}_4}$ wzrastał wraz z dawką kosubstratu i wyniósł $9,8$ oraz $11,2$ (seria 2.2 i 2.3). Wartość pośrednią ($10,3$) uzyskano dla osadów ściekowych (seria 2.1). Współczynnik uwalniania fosforanów w obecności wywaru wyniósł $1,4$ oraz $1,3$ (dla 9 i $20\% \text{ v/v}$), natomiast w przypadku osadów ściekowych osiągnął wartość nieco wyższą $f_{\text{P-PO}_4}=1,5$.

Podsumowując można stwierdzić, że po wzbogaceniu osadów wywarem gorzelnianym 1 stężenie azotu amonowego w wodach pofermentacyjnych było niższe, a stężenie fosforu fosforanowego nieco wyższe, jednak w obu przypadkach nie odnotowano różnic statystycznie istotnych w porównaniu z kontrolą.

Dobowa produkcja biogazu – kinetyka reakcji

Wytwarzanie biogazu pomiędzy kolejnymi zasileniami reaktorów wsadem dotyczyło przedziału czasowego obejmującego $0-24 \text{ h}$. Objętość biogazu wytworzonego w czasie doby pokazano na rysunku 4.10.

Do opisu zmian objętości biogazu w czasie wykorzystano równanie pierwszego rzędu (3.5). Wartości stałych kinetycznych oraz współczynników determinacji podano na rysunku 4.10.



Parametr	Jednostka	Seria 2.1	Seria 2.2	Seria 2.3
Stała szybkości k	h^{-1}	0,0887	0,0749	0,0853
Maksymalna produkcja biogazu $V_{\max}$	dm^3	20,42	30,39	34,24
Współczynnik determinacji R^2	—	0,9996	0,9999	0,9996

Rys. 4.10. Produkcja biogazu w czasie (dm^3) (jako średnia z 30 dni eksperymentu) oraz wartości stałych kinetycznych i współczynnika determinacji: a) seria 2.1 – osady ściekowe, b) seria 2.2 – osady + wywar gorzelniany 91:9 v/v, c) seria 3.3 – osady + wywar gorzelniany 80:20 v/v

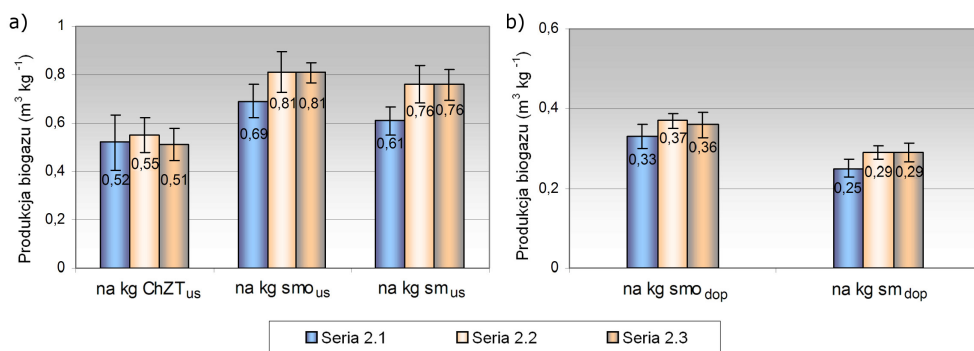
Uzyskane dane wskazują, że stała szybkości wytwarzania biogazu dla osadów ściekowych kształtowała się na poziomie $0,0887 \text{ h}^{-1}$. W obecności mniejszej dawki wywaru (9% v/v) odnotowano niższą wartość stałej $0,0749 \text{ h}^{-1}$, natomiast w mieszaninie z 20% udziałem kosubstratu stała szybkości była porównywalna z osadami ściekowymi $0,0853 \text{ h}^{-1}$.

Dla każdego z eksperymentów wyznaczono różnicę między maksymalną produkcją biogazu możliwą do uzyskania ze wsadu zasilającego reaktor ($V_{\max}$), a rzeczywistą wartością produkcji po czasie 24 h (rys. 4.10). Jej wartość zmieniała się w zakresie $2,15\text{--}5,01 \text{ dm}^3$. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla osadów ściekowych, gdzie niewykorzystany potencjał biogazowy stanowił 10,5% wartości maksymalnej (seria 2.1). Świadczy to o właściwie przyjętym obciążeniu objętości reaktora ładunkiem związków organicznych. W eksperymentach z wywarem gorzelnianym niewykorzystany potencjał biogazowy był wyższy i wynosił 16,5%

(seria 2.2) oraz 12,3% (seria 2.3). Warto podkreślić, że eksperymenty prowadzone były przy zróżnicowanym obciążeniu hydraulicznym reaktorów, co mogło wpływać na wielkość niewykorzystanego potencjału biogazowego.

Wpływ udziału wywaru gorzelnianego na wydajność produkcji biogazu

Wydajność produkcji biogazu dla osadów ściekowych oraz ich mieszaniny z wywarem gorzelnianym 1 w różnych proporcjach przedstawiono na rysunku 4.11.



Rys. 4.11. Wydajność produkcji biogazu Y_b ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) w odniesieniu do ładunku związków organicznych: a) usuniętych w procesie i wyrażonych jako ChZT_{us}, smo_{us} oraz sm_{us}; b) wprowadzonych do reaktora wraz ze wsadem i wyrażonych jako smo_{dop} oraz sm_{dop} (granice przedziału ufności $\alpha=0,05$)

Badania wykazały, że niezależnie od rodzaju wsadu zasilającego, najniższą wydajność produkcji biogazu w odniesieniu do ładunku substratów usuniętych podczas fermentacji uzyskano dla wskaźnika ChZT_{us}, a najwyższą dla suchej masy organicznej (smo_{us}). W przeliczeniu na ładunek substratów wprowadzonych do reaktora wyższą wydajność biogazu odnotowano w przypadku smo_{dop}, a niższą dla sm_{dop}.

Zastosowanie wywaru gorzelnianego 1 w stężeniu 9% v/v (seria 2.2) miało korzystny wpływ na produkcję biogazu, czego potwierdzeniem jest wzrost Y_b w porównaniu z osadami ściekowymi. Wydajność produkcji biogazu w przeliczeniu na usunięty ładunek ChZT_{us} i smo_{us} zwiększyła się odpowiednio o 6 i 17 % (rys. 4.11 a). W odniesieniu do usuniętej suchej masy była wyższa o 24,5%. W tym przypadku wzrost wydajności biogazu mógł wynikać nie tylko ze zmian składu chemicznego wsadu, ale również ze zwiększenia obciążenia objętości reaktora ładunkiem związków organicznych oraz skrócenia czasu fermentacji HRT.

Zwiększenie dawki wywaru z 9% do 20% v/v pozostało bez wyraźnego wpływu na wydajność biogazu. Uzyskane wartości Y_b w przeliczeniu na ChZT_{us}, smo_{us} i sm_{us} były porównywalne (rys. 4.11). Wydajność produkcji biogazu była jednak większa aniżeli w serii kontrolnej.

W badaniach analizowano również wydajność produkcji biogazu w przeliczeniu na jednostkowy ładunek substratu doprowadzonego do reaktora (rys. 4.11 b). Uzyskane wyniki wskazują, że wprowadzenie wywaru gorzelnianego 1 w stężeniu 9% v/v (seria 2.2) spowodowało wzrost wartości Y_b odpowiednio o 12 i 16% w przeliczeniu na smo_{dop} i sm_{dop} . Po zwiększeniu udziału kosubstratu, uzyskane wartości Y_b były porównywalne z eksperymentem o 9% stężeniu wywaru.

Z prezentowanych danych wynika, że wprowadzenie wywaru gorzelnianego w stężeniu 9% v/v spowodowało wzrost wydajności biogazu. Natomiast po zwiększeniu dawki wywaru do 20% v/v wydajność produkcji biogazu pozostała bez większych zmian w porównaniu z eksperymentem o mniejszej dawce.

W podsumowaniu dokonano statystycznej oceny istotności różnic średnich wartości wydajności biogazu. Wyniki analizy przeprowadzonej zgodnie z procedurą opisaną w metodyce zamieszczono w tabeli 4.10.

Badania wykazały statystycznie istotne różnice wydajności produkcji biogazu w odniesieniu do smo_{us} , sm_{us} oraz sm_{dop} (wartości wyróżnione w tabeli 4.10). W eksperymentach ze wsadem dwuskładnikowym (serie 2.2 i 2.3) różnica średnich wydajności biogazu w odniesieniu do rozpatrywanych wskaźników nie była statystycznie istotna, a więc odnotowane wydajności można uznać za podobne.

Tabela 4.10. Statystyczna ocena istotności różnic dla średnich wartości wydajności biogazu – serie 2.1-2.3, $\alpha=0,05$

Wyszczególnienie		Seria 2.1	Seria 2.2	Seria 2.1	Seria 2.3	Seria 2.2	Seria 2.3
Wydajność produkcji biogazu	Liczebność próby	12	11	12	13	11	13
$Y_b^{ChZT\ us}$	średnia	0,516	0,545	0,516	0,506	0,545	0,506
	F/F_{kr}	$F = 1,009 < F_{kr} = 2,90$		$F = 1,385 < F_{kr} = 2,80$		$F = 1,390 < F_{kr} = 2,90$	
	t/t_{kr}	$t = 1,281 < t_{kr} = 2,08$		$t = 0,402 < t_{kr} = 2,07$		$t = 0,793 < t_{kr} = 2,07$	
$Y_b^{smo\ us}$	średnia	0,689	0,814	0,689	0,808	0,814	0,808
	F/F_{kr}	$F = 2,853 < F_{kr} = 2,90$		$F = 1,632 < F_{kr} = 2,80$		$F = 4,822 > F_{kr} = 2,90$	
	t/t_{kr}	$t = 2,969 > t_{kr} = 2,08$		$t = 2,111 > t_{kr} = 2,07$		-	
$Y_b^{sm\ us}$	średnia	0,612	0,764	0,612	0,757	0,764	0,757
	F/F_{kr}	$F = 1,073 < F_{kr} = 2,90$		$F = 1,875 < F_{kr} = 2,80$		$F = 1,746 < F_{kr} = 2,90$	
	t/t_{kr}	$t = 3,472 > t_{kr} =$		$t = 2,896 > t_{kr} = 2,07$		$t = 0,149 < t_{kr} = 2,07$	
$Y_b^{smo\ dop}$	średnia	0,332	0,368	0,332	0,364	0,368	0,364
	F/F_{kr}	$F = 1,659 < F_{kr} = 2,90$		$F = 1,696 < F_{kr} = 2,80$		$F = 1,696 < F_{kr} = 2,90$	
	t/t_{kr}	$t = 1,934 < t_{kr} = 2,08$		$t = 1,437 < t_{kr} = 2,07$		$t = 0,176 < t_{kr} = 2,07$	
$Y_b^{sm\ dop}$	średnia	0,254	0,289	0,254	0,294	0,289	0,294
	F/F_{kr}	$F = 1,482 < F_{kr} = 2,90$		$F = 1,885 < F_{kr} = 2,80$		$F = 1,885 < F_{kr} = 2,90$	
	t/t_{kr}	$t = 2,482 > t_{kr} = 2,08$		$t = 2,357 > t_{kr} = 2,07$		$t = 0,320 < t_{kr} = 2,07$	

* wyróżniono przypadek, dla którego średnie nie mogą być porównywane

** wyróżniono przypadki, dla których różnica średnich była statystycznie istotna

Charakterystyka biogazu

Charakterystykę biogazu zamieszczono w tabeli 4.11. Z analizy danych wynika, że w przypadku próby kontrolnej (seria 2.1) zawartość metanu wynosiła około 57,5%.

Tabela 4.11. Charakterystyka jakościowa biogazu, wartości średnie – serie 2.1-2.3

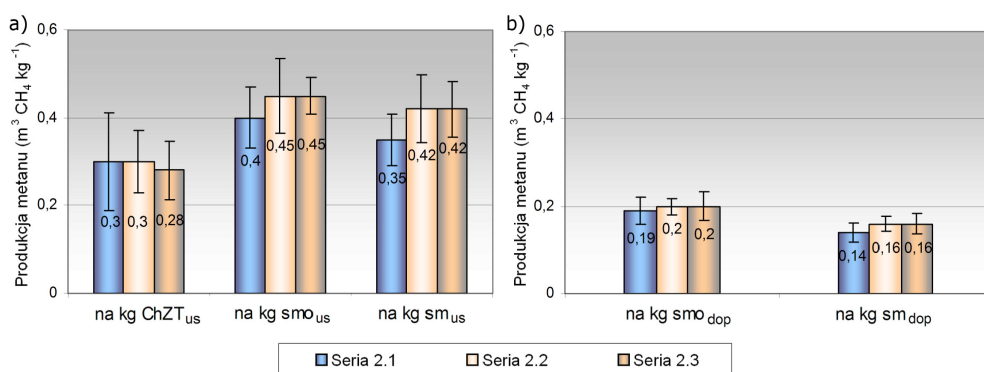
Skład biogazu	Jednostka	Seria 2.1	Seria 2.2	Seria 2.3
CH ₄	%	57,5	54,9	54,9
CO ₂	%	41,1	43,0	43,4
N ₂	%	1,3	2,0	1,6
H ₂ S	%	nd	nd	nd
inne gazy	%	0,1	0,1	0,1

nd – nie wykryto

Po wprowadzeniu 9 i 20% v/v wywaru gorzelnianego 1 (seria 2.2 i 2.3) uzyskano biogaz o niższym stężeniu metanu 54,9%. Odnotowano natomiast niewielki wzrost procentowego udziału ditlenku węgla i azotu w porównaniu z biogazem z osadów ściekowych.

Wpływ udziału wywaru gorzelnianego na wydajność produkcji metanu

Badania wykazały, że w seriach 2.2 i 2.3 zachowany był korzystny wpływ wywaru na wydajność produkcji metanu dla wszystkich wskaźników z wyjątkiem ChZT_{us} (rys. 4.12). Odnotowano wzrost Y_m na poziomie 12,5-20% w odniesieniu do ładunków usuniętych w procesie fermentacji oraz 5-14% w przeliczeniu na ładunki we wsadzie zasilającym reaktory. Nie stwierdzono różnic wydajności metanu w przypadku eksperymentów o różnym stężeniu wywaru (seria 2.2 i 2.3).



Rys. 4.12. Wydajność produkcji metanu Y_m (m³ CH₄ kg⁻¹) w odniesieniu do ładunku związków organicznych: a) usuniętych w procesie i wyrażonych jako ChZT_{us}, smo_{us} oraz sm_{us}; b) wprowadzonych do reaktora wraz ze wsadem i wyrażonych jako smo_{dop} oraz sm_{dop} (granice przedziału ufności $\alpha=0,05$)

Podsumowując można stwierdzić, że wprowadzenie do osadów ściekowych wywaru gorzelnianego 1 w stężeniu 9% v/v miało korzystny wpływ na fermentację, co potwierdza statystycznie istotny wzrost wydajności produkcji biogazu, a także utrzymanie porównywalnego stopnia przefermentowania mimo wyższego OLR i krótszego HRT (18 d) w stosunku do osadów ściekowych.

W obecności wywaru gorzelnianego stężenie rozpuszczonych związków organicznych było wyższe, co jednak nie przełożyło się na wzrost szybkości produkcji biogazu w cyklu dobowym. Współfermentacja osadów ściekowych i wywaru przebiegała stabilnie i pozwoliła utrzymać odczyn, zasadowość oraz stężenie LKT na odpowiednim poziomie. Wprowadzenie wywaru w stężeniu 9% v/v przyczyniło się do spadku stężenia azotu amonowego w wodach osadowych, natomiast spowodowało niewielki wzrost stężenia fosforu fosforanowego. Stężenie suchej masy i suchej masy organicznej w odpadach pofermentacyjnych kształtowało się na poziomie nieco wyższym aniżeli dla osadów ściekowych.

Zwiększenie stężenia wywaru do 20% v/v zapewniło efekty porównywalne z eksperymentem o mniejszej dawce, mimo wysokiej wartości OLR i stosunkowo krótkiego HRT (16 d).

4.3. Współfermentacja osadów ściekowych z biofrakcją i wywarem gorzelnianym (serie 3.1-3.5)

Wpływ biofrakcji i wywaru gorzelnianego na obciążenie objętości reaktora ładunkiem związków organicznych OLR oraz efektywność współfermentacji

W badaniach jako substraty wykorzystano osady ściekowe, które stanowiły próby kontrolne (serie 3.1 i 3.4) oraz mieszaniny osadów z jednym lub dwoma kosubstratami. Mieszanina dwuskładnikowa zawierała osady ściekowe i biofrakcję 2 (seria 3.2) w proporcji 75:25 v/v, a trzyskładnikowa – osady, biofrakcję 2 oraz wywar gorzelniany 2 w proporcji 68:23:9 v/v (seria 3.3) lub osady, biofrakcję 3 oraz wywar 2 w proporcji 60:20:20 v/v. W eksperymentach z wykorzystaniem osadów oraz ich mieszaniny z biofrakcją, HRT wynosił 20 dni, podczas gdy dla mieszanin trójskładnikowych był zmienny i w serii 3.3 osiągał 18 d, a w serii 3.5 – 16 d. Szczegółowe warunki operacyjne oraz charakterystykę chemiczną biofrakcji 2 i 3 oraz wywaru gorzelnianego 2 podano w metodyce badań p. 3.1 i 3.3.4. Wskaźniki charakteryzujące stężenie związków organicznych ($ChZT$, $ChZT_{rozp}$, smo) oraz stężenie suchej masy we wsadzie zasilającym reaktory oraz odpadach pofermentacyjnych w seriach 3.1-3.5 pokazano na rysunku 4.13, na którym zaznaczono również stopień usuwania analizowanych wskaźników.

Z przeprowadzonych badań wynika, że osady ściekowe stanowiące próby kontrolne wykazywały podobny skład chemiczny, zwłaszcza w odniesieniu do takich wskaźników, jak $ChZT$ i smo . Bardziej zróżnicowane wartości odnotowano

w przypadku suchej masy oraz rozpuszczonych związków organicznych. Przykładowo, w seriach 3.1 i 3.4 sucha masa wyniosła 36,7 i 39 g kg⁻¹, a substancje rozpuszczone 1,9 i 1,1 g ChZT_{rozp} dm⁻³.

Wprowadzenie 25% biofrakcji 2 jako pojedynczego kosubstratu (seria 3.2) nie miało znaczącego wpływu na wartości ChZT we wsadzie w porównaniu z próbą kontrolną. Niewielkie różnice odnotowano również dla stężenia suchej masy organicznej 28,7 g kg⁻¹ (seria 3.1) i 27,2 g kg⁻¹ (seria 3.2) oraz suchej masy - odpowiednio 36,7 i 36,0 g kg⁻¹. Zaobserwowano natomiast ponad 2-krotny wzrost średniego stężenia rozpuszczonych związków organicznych (ChZT_{rozp}), które w obecności biofrakcji wyniosło 4,4 g dm⁻³, a w przypadku osadów ściekowych – 1,9 g dm⁻³. W konsekwencji, wsad wzbogacony biofrakcją charakteryzował się 2-krotnie wyższą wartością proporcji ChZT_{rozp}/ChZT (0,096) w porównaniu z próbą kontrolną (0,042), podczas gdy proporcja smo/sm kształtowała się na podobnie (0,76 w obecności biofrakcji i 0,78 w osadach ściekowych).

Wprowadzenie drugiego kosubstratu (serie 3.3 i 3.5) w postaci wywaru 2 prowadziło do niewielkiego spadku ChZT oraz suchej masy w porównaniu z osadami ściekowymi, natomiast stężenie suchej masy organicznej kształtowało się na porównywalnym poziomie (rys. 4.13). W odróżnieniu, średnie stężenie rozpuszczonych związków organicznych w mieszaninie trójskładnikowej było znacząco wyższe i wynosiło 6,6 g dm⁻³ (w serii 3.3) oraz 7,4 g dm⁻³ (w serii 3.5). W konsekwencji, wsad wzbogacony biofrakcją i wywarem gorzelnianym charakteryzował się 3,5-krotnie oraz 7-krotnie wyższą wartością proporcji ChZT_{rozp}/ChZT w porównaniu z osadami ściekowymi. Proporcja smo/sm w eksperymentach z mieszaniną trójskładnikową i osadami ściekowymi kształtowała się na porównywalnym poziomie. W obecności mniejszej dawki wywaru 2 uzyskano wartość 0,77, a w osadach ściekowych – 0,78 (serie 3.3 i 3.1), natomiast przy 20% udziale wywaru proporcja wyniosła 0,75, podczas gdy w eksperymencie kontrolnym – 0,73 (serie 3.5 i 3.4).

W mieszaninie dwuskładnikowej obciążenie objętości reaktora ładunkiem związków organicznych OLR (tabela 4.13) zależało tylko od składu chemicznego osadów i biofrakcji 2, ponieważ HRT był stały. Ze względu na porównywalny skład chemiczny osadów ściekowych i ich mieszaniny z biofrakcją (z wyjątkiem ChZT_{rozp}), nie wykazano statystycznie istotnych różnic średniego obciążenia OLR w stosunku do takich wskaźników jak smo i ChZT.

Dla mieszanin trójskładnikowych, analogicznie jak dla mieszaniny dwuskładnikowej, wskaźniki takie jak smo, sm i ChZT nie różniły się znacząco w porównaniu z osadami ściekowymi. W tym przypadku, powodem statystycznie istotnego wzrostu średniego obciążenia objętości reaktora ładunkiem związków organicznych było skrócenie HRT. W odniesieniu do suchej masy organicznej w seriach 3.3 i 3.5 odnotowano wzrost OLR odpowiednio o 9,7% i 26,0%, a w odniesieniu do ChZT o 9,7% i 20,3%.

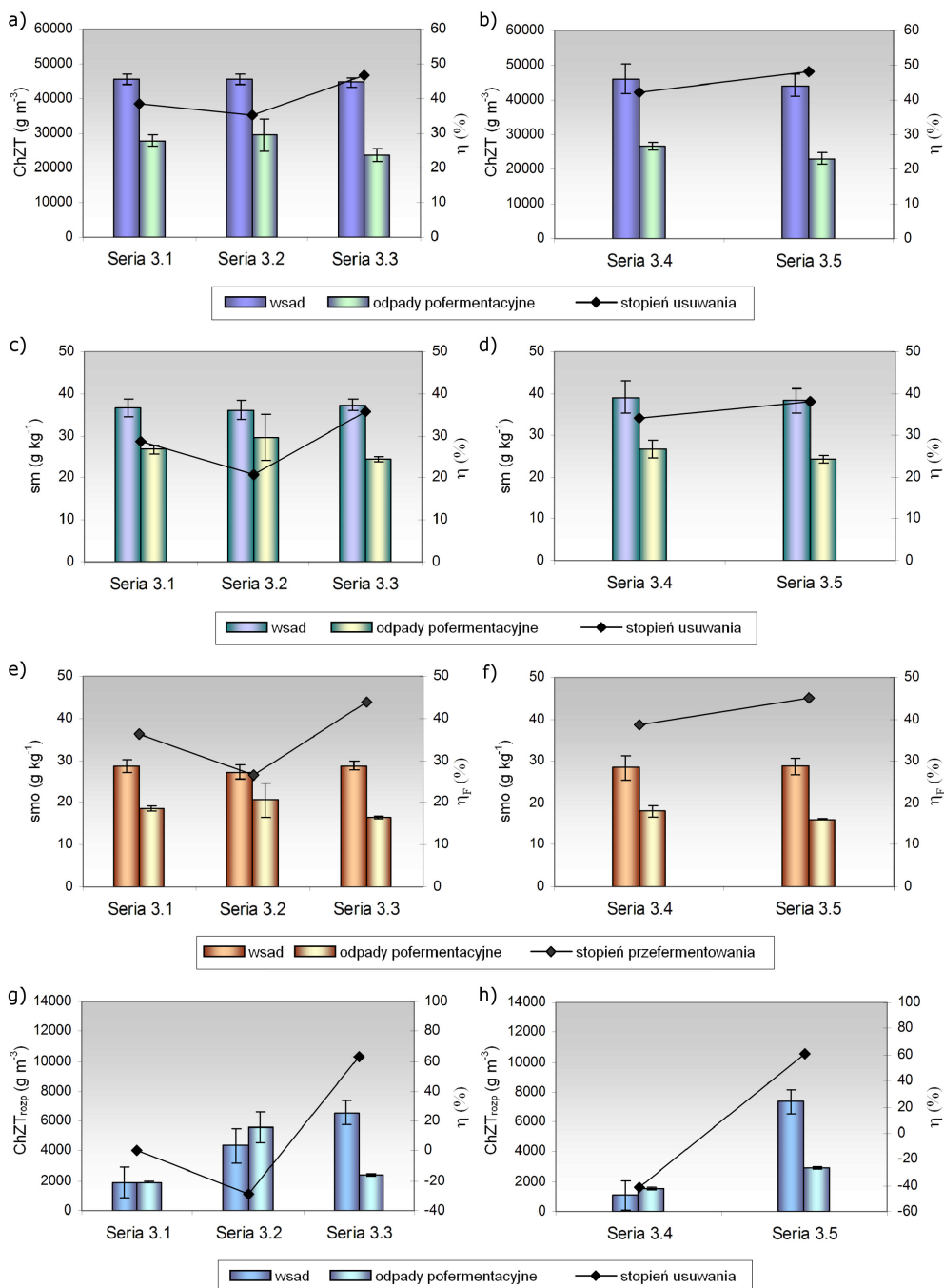
Tabela 4.13. Obciążenie objętości reaktorów ładunkiem związków organicznych – serie 3.1-3.5

Seria badań	Wartość	Obciążenie objętości reaktora ładunkiem związków organicznych (OLR)		
		smo	ChZT	ChZT _{rozp}
		kg m ⁻³ d ⁻¹		
Seria 3.1 próba kontrolna 1	średnia	1,44	2,27	0,10
	przedział ufności, $\alpha=0,05$	1,36/1,52	2,20/2,34	0,05/0,15
Seria 3.2 osady + biofrakcja 75:25 v/v	średnia	1,36	2,31	0,22
	przedział ufności, $\alpha=0,05$	1,28/1,44	2,23/2,39	0,16/0,28
Seria 3.3 osady + biofrakcja + wywar gorzelniany 68:23:9 v/v	średnia	1,58	2,49	0,36
	przedział ufności, $\alpha=0,05$	1,52/1,64	2,42/2,56	0,32/0,40
Seria 3.4 próba kontrolna 2	średnia	1,42	2,31	0,055
	przedział ufności, $\alpha=0,05$	1,31/1,53	2,08/2,54	0,045/0,065
Seria 3.5 osady + biofrakcja + wywar gorzelniany 60:20:20 v/v	średnia	1,79	2,78	0,46
	przedział ufności, $\alpha=0,05$	1,68/1,90	2,55/3,01	0,45/0,47

Jak wspomniano wcześniej, zarówno dla mieszaniny dwuskładnikowej, jak i trójskładnikowej, odnotowano statystycznie istotny wzrost średniego obciążenia OLR w odniesieniu do ChZT_{rozp} w porównaniu z próbą kontrolną. Dla osadów z biofrakcją 2 obciążenie to było ponad 2-krotnie wyższe w porównaniu z osadami ściekowymi, a dla osadów z biofrakcją i wywarem – 3,6-krotnie (seria 3.3) oraz 8,4-krotnie (seria 3.5) wyższe.

Efektywność procesu oceniano w analogiczny sposób jak w poprzednich seriach, tj. na podstawie stopnia przefermentowania (η_F) oraz stopnia usuwania poszczególnych wskaźników (η) (rys. 4.13). Z uzyskanych danych wynika, że w serii 3.2 pomimo porównywalnego obciążenia objętości reaktora ładunkiem związków organicznych (smo i ChZT) stopień usuwania tych wskaźników był niższy aniżeli w próbie kontrolnej (rys. 4.13 a, e). W obecności biofrakcji 2 wyniósł zaledwie 26,4% dla smo oraz 35,2% dla ChZT, podczas gdy w osadzie odpowiednio 36,4% (smo) i 38,6% (ChZT). Szczególnie duże różnice odnotowano w przypadku organicznych substancji rozpuszczonych (rys. 4.13 g). W serii 3.1 nie odnotowano spadku wartości wskaźnika ChZT_{rozp} w wodach pofermentacyjnych. W obecności biofrakcji 2 stężenie organicznych substancji rozpuszczonych wzrosło z 4,4 g m⁻³ do 5,6 g m⁻³.

Wprowadzenie drugiego kosubstratu okazało się korzystne, ponieważ pomimo krótszego HRT i większego OLR stopień przefermentowania był wyraźnie wyższy aniżeli w próbach kontrolnych. Wartości η_F osiągnęły poziom 43,9% (seria 3.3) oraz 45,2% (seria 3.5), a w przypadku osadów ściekowych wyniosły 36,4% (w serii 3.1) i 38,6% (w serii 3.4). W obecności dwóch kosubstratów uzyskano również wyższe wartości η_{ChZT} , odpowiednio 46,7% i 48% (w serii 3.3 i 3.5), w porównaniu



Rys. 4.13. Stężenie analizowanych wskaźników we wsadzie zasilającym i odpadach pofermentacyjnych (wartości średnie) oraz stopień ich usuwania η i η_F : a), b) ChZT; c), d) sucha masa; e), f) stężenie związków organicznych smo; g), h) ChZT_{rop} (granice przedziału ufności $\alpha=0,05$)

z osadami ściekowymi 38,6% i 42,2%. Najwyższy stopień usuwania odnotowano dla rozpuszczonych związków organicznych, dla których ubytek $\text{ChZT}_{\text{rozp}}$ wyniósł 63,0% i 60,5%, podczas gdy dla osadów ściekowych η_{ChZTrozp} był bliski zera (seria 3.1) lub osiągał wartość ujemną (seria 3.4).

Podsumowując można stwierdzić, że wprowadzenie biofrakcji 2 jako kosubstratu do osadów ściekowych miało niekorzystny wpływ na stopień przefermentowania η_F i sprawność usuwania analizowanych wskaźników (rys. 4.13). Wprowadzenie drugiego kosubstratu w postaci wywaru gorzelnianego pozwoliło, pomimo zwiększenia obciążenia reaktora i skrócenia czasu fermentacji, na wzrost stopnia przefermentowania i uzyskanie mniejszego stężenia wszystkich wskaźników w wodach pofermentacyjnych w porównaniu z próbami kontrolnymi.

Stabilność procesu

Wartości odczynu pH i zasadowości, charakteryzujące wsad zasilający reaktory oraz odpady pofermentacyjne, przedstawiono w tabeli 4.14. Stężenie LKT i stopień ich usunięcia pokazano na rysunku 4.14.

Tabela 4.14. Odczyn pH i zasadowość wsadu zasilającego (osadów ściekowych i osadów z biofrakcją oraz biofrakcją i wywarem) oraz odpadów pofermentacyjnych – serie 3.1-3.5

Seria badań	Wartość	Odczyn		Zasadowość	
		wsad zasilający	odpady pofermentacyjne	wsad zasilający	odpady pofermentacyjne
		pH		g m ⁻³	
Seria 3.1	średnia	6,47	7,87	725	3175
	przedział ufności $\alpha=0,05$	6,15/6,79	7,81/7,93	601/849	3043/3307
Seria 3.2	średnia	6,57	7,36	1367	3284
	przedział ufności $\alpha=0,05$	6,46/6,68	7,17/7,55	1235/1499	3135/3433
Seria 3.3	średnia	6,08	7,84	1016	3578
	przedział ufności $\alpha=0,05$	5,91/6,25	7,79/7,89	944/1088	3476/3680
Seria 3.4	średnia	6,84	7,65	621	2543
	przedział ufności $\alpha=0,05$	6,80/6,88	7,58/7,72	601/641	2451/2635
Seria 3.5	średnia	5,80	7,60	673	2869
	przedział ufności $\alpha=0,05$	5,65/5,95	7,53/7,67	648/698	2776/2962

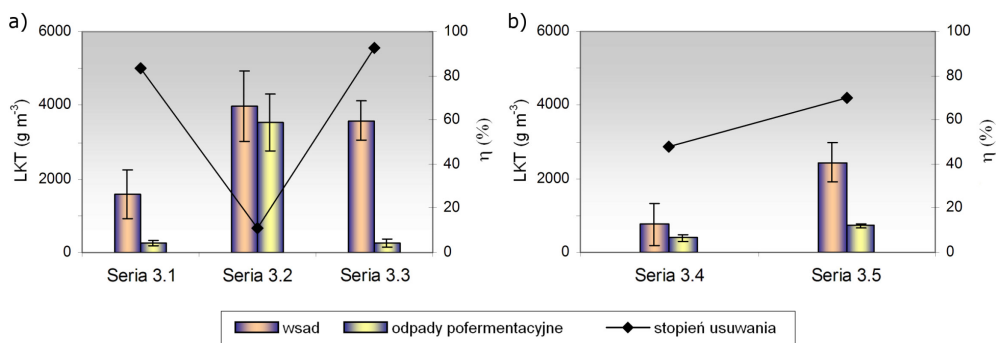
Z przedstawionych danych wynika, że we wsadzie stanowiącym mieszaninę dwuskładnikową średnia zasadowość wzrosła i była 1,9-krotnie wyższa w porównaniu z osadami ściekowymi, natomiast w obecności dwóch kosubstratów odnotowano wzrost 1,4-krotny oraz 1,1-krotny (serie 3.3 i 3.5).

Po wprowadzeniu biofrakcji 2 obserwowano statystycznie istotny, 2,5-krotny wzrost średniego stężenia LKT w porównaniu z osadami ściekowymi (rys. 4.14 a). Podobny wynik uzyskano w serii 3.3 po wprowadzeniu drugiego kosubstratu. Wysoki 3,5-krotny wzrost LKT w serii 3.5 wynikał z różnej proporcji

kosubstratów. Należy podkreślić, że średnie wartości stężeń LKT w wsadzie wzbogaconym kosubstratami kształtowały się na bardzo wysokim poziomie i wynosiły 3970 g m^{-3} (w obecności biofrakcji) oraz 3582 g m^{-3} i 2438 g m^{-3} (po dodaniu biofrakcji i wywaru gorzelnianego).

Wprowadzenie biofrakcji 2 spowodowało wzrost odczynu we wsadzie zasila-
jącym, natomiast dwóch kosubstratów – jego spadek. Większy spadek odczynu
obserwowano w serii 3.5 w porównaniu z serią 3.3.

Podczas fermentacji nastąpił wzrost zarówno odczynu, jak i zasadowości
(tabela 4.14). Wody pofermentacyjne osadów z biofrakcją 2 charakteryzowały się
najniższym odczynem pH 7,36. Zasadowość w eksperymencie z biofrakcją 2
zwiększyła się ponad 2-krotnie, a z biofrakcją i wywarem ponad 3-krotnie. Jednak
najwyższy ok. 4-krotny wzrost zasadowości odnotowano podczas fermentacji
osadów ściekowych (próby kontrolne).



Rys 4.14. Stężenie LKT we wsadzie zasila-
jącym i odpadach pofermentacyjnych (wartości
średnie) oraz stopień usuwania lotnych kwasów
tuszczowych η : a) serie 3.1-3.3,
b) serie 3.4-3.5 (granice przedziału ufności $\alpha=0,05$)

W serii 3.1 i 3.3 wody pofermentacyjne charakteryzowały się niskim stężeniem
LKT. W wyniku fermentacji osadów (seria 3.1) odnotowano spadek średniego
stężenia LKT, który wyniósł 83,3%, a dla mieszaniny osadów z biofrakcją i wywa-
rem (seria 3.3) – 92,9%. W serii 3.2 podczas fermentacji mieszaniny osadów
i biofrakcji 2 stężenie LKT w supernatancie kształtowało się na poziomie 3539 g m^{-3} ,
a stopień ich usuwania nie przekroczył 11%. W serii 3.4 stężenie LKT w wodach
pofermentacyjnych wyniosło 765 g m^{-3} , natomiast sprawność – 48,1%. W wyniku
fermentacji mieszaniny trójskładnikowej z biofrakcją 3 i większą dawką wywaru
(seria 3.5) stężenie LKT zmniejszyło się z 2438 g m^{-3} do 729 g m^{-3} , co odpowiadało
sprawności 70,1% (rys. 4.14).

Wysokie stężenie LKT odnotowane dla wód pofermentacyjnych w serii 3.2
może świadczyć o zaburzeniach procesu współfermentacji osadów ściekowych
z biofrakcją 2, ponieważ poziom LKT w supernatancie znacznie przekraczał

wartości powszechnie uznawane za bezpieczne dla procesów beztlenowych. Natomiast fermentacja mieszanin trójskładnikowych przebiegała stabilnie, przy czym szczególnie korzystnie w serii 3.3, w której uzyskano odpowiednio wysoką zasadowość i najniższy poziom stężenia lotnych kwasów tłuszczowych.

Współczynniki amonifikacji i uwalniania ortofosforanów

Jak wcześniej wspomniano, proporcja pomiędzy stężeniem substancji organicznych i biogennych jest istotnym parametrem charakteryzującym skład wsadu zasilającego komory fermentacji. Wartość proporcji $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og}}$ oraz $\text{ChZT}/\text{N}-\text{NH}_4^+/\text{P}-\text{PO}_4^{3-}$ odnotowaną w seriach 3.1-3.5 przedstawiono w tabeli 4.15.

Tabela 4.15. Wartość proporcji $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og}}$ oraz $\text{ChZT}/\text{N}-\text{NH}_4^+/\text{P}-\text{PO}_4^{3-}$ – serie 3.1-3.5

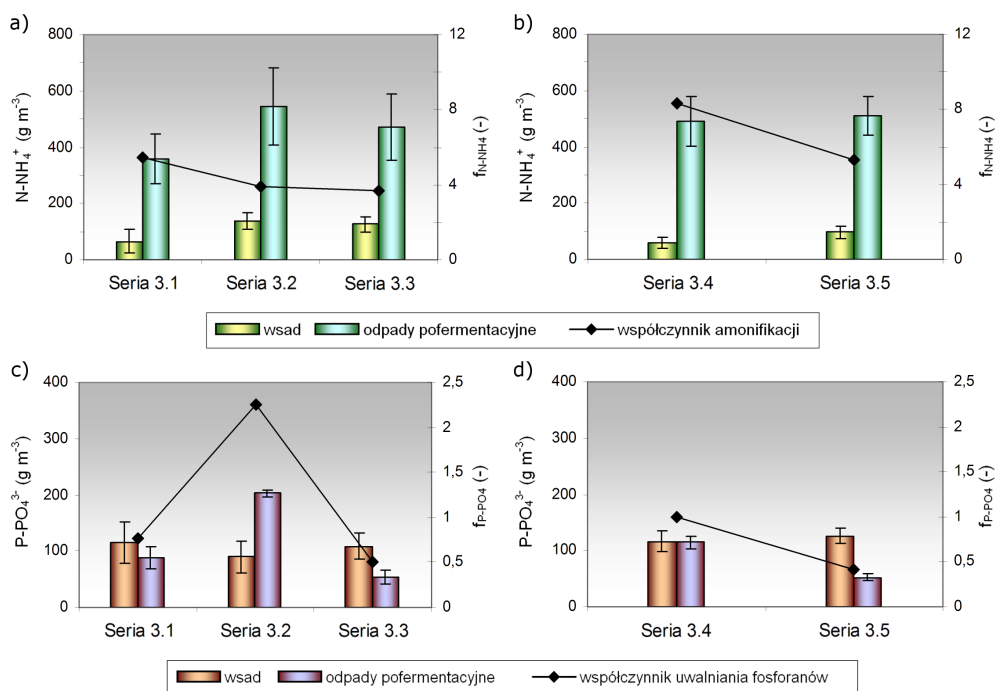
Proporcja	Seria 3.1	Seria 3.2	Seria 3.3	Seria 3.4	Seria 3.5
$\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og}}$	315:5 (100:1,59)	227:5 (100:2,20)	182:5 (100:2,75)	301:5 (100:1,66)	151:5 (100:3,31)
$\text{ChZT}/\text{N}-\text{NH}_4^+/\text{P}-\text{PO}_4^{3-}$	100:0,15:0,25	100:0,30:0,20	100:0,29:0,24	100:0,13:0,25	100:0,22:0,29

Wyniki badań pozwalają stwierdzić, że wprowadzenie biofrakcji 2 do osadów ściekowych spowodowało wzrost udziału azotu ogólnego i amonowego w przeliczeniu na jednostkową wartość ChZT . Analogiczny wynik odnotowano dla mieszanin trójskładnikowych. Proporcja $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og}}$ w osadach z udziałem biofrakcji wyniosła 45,4, czyli znacznie poniżej wartości uznawanej za optymalną (80), podczas gdy dla osadów ściekowych była niższa 63. Po wprowadzeniu drugiego kosubstratu (wywaru gorzelnianego 2) proporcja $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og}}$ obniżyła się do 36,4 i 30,2 (odpowiednio w obecności 9 i 20% v/v wywaru).

W mieszaninie dwuskładnikowej (seria 3.2) niższe stężenie fosforu w kosubstracie spowodowało wzrost proporcji $\text{ChZT}/\text{P}-\text{PO}_4^{3-}$ do poziomu 500 mieszczącego się w zakresie uznawanym za optymalny (400-600) (Henze i Harremoës, 1983; Water pollution control, 1994; Mata-Alvarez, 2003). Analogicznie, w rekomendowanym zakresie mieściła się wartość proporcji dla osadów ściekowych (400). Wprowadzenie wywaru gorzelnianego w dawce 9% v/v (seria 3.3) pozwoliło na utrzymanie korzystnej proporcji $\text{ChZT}/\text{P}-\text{PO}_4^{3-}$ (417), jednak zwiększenie udziału tego kosubstratu (seria 3.5) spowodowało spadek wartości poniżej poziomu rekomendowanego (345).

W dalszym etapie przeanalizowano stopień uwalniania azotu amonowego i fosforu fosforanowego do wód pofermentacyjnych. Do tego celu wykorzystano współczynnik amonifikacji $f_{\text{N}-\text{NH}_4}$ i uwalniania fosforanów $f_{\text{P}-\text{PO}_4}$ (rys. 4.15). Z analizy wsadu zasilającego komory wynika, że wprowadzenie kosubstratów spowodowało wzrost stężenia azotu w porównaniu z próbami kontrolnymi (serie 3.1 i 3.4). W mieszaninie dwuskładnikowej (seria 3.2) średnie stężenie $\text{N}-\text{NH}_4^+$ wyniosło 139 g m^{-3} ,

w trójskładnikowej – 127 i 96 g m⁻³ (serie 3.3 i 3.5), natomiast dla osadów ściekowych było mniejsze 66 i 59 g m⁻³ (Rys 6.15 a, b). Analogicznie, stężenie azotu ogólnego w obecności biofrakcji osiągnęło 1008 g m⁻³, dla mieszanin trójskładnikowych wyniosło 1226 i 1468 g m⁻³, podczas gdy dla osadów ściekowych – 724 i 767 g m⁻³. Wprowadzenie biofrakcji skutkowało obniżeniem średniego stężenia fosforu fosforanowego o 22% w porównaniu z osadami ściekowymi, natomiast w eksperymentach z biofrakcją i wywarem wartości stężeń były porównywalne z próbami kontrolnymi (rys. 4.15 c, d).



Rys. 4.15. Stężenie biogenów we wsadzie zasilającym i odpadach pofermentacyjnych (wartości średnie) oraz współczynnik amonifikacji f_{N-NH_4} i współczynnik uwalniania fosforanów f_{P-PO_4} : a), b) N-NH₄⁺, f_{N-NH_4} ; c), d) P-PO₄³⁻, f_{P-PO_4} (granice przedziału ufności $\alpha=0,05$)

W wyniku fermentacji odnotowano statystycznie istotny wzrost stężenia azotu amonowego. Zwiększenie stężenia fosforu fosforanowego obserwowano jedynie w eksperymencie z biofrakcją (serie 3.2). Dla osadów z udziałem biofrakcji średnie stężenie azotu amonowego w wodach pofermentacyjnych kształtowało się na poziomie 544 g m⁻³, dla mieszaniny trójskładnikowej wyniosło 471 i 510 g m⁻³, natomiast w przypadku osadów ściekowych było najniższe 359 g m⁻³ i 490 g m⁻³ (serie 3.1 i 3.4). W obecności biofrakcji (serie 3.2) odnotowano wzrost stężenia fosforu z poziomu 90 g m⁻³ (we wsadzie) do 203 g m⁻³ (w wodach pofermentacyjnych), podczas gdy fermentacja mieszaniny trójskładnikowej spowodowała spadek stężenia P-PO₄³⁻ o 50-59%.

Zwiększenie stężenia azotu amonowego w wodach pofermentacyjnych, jakie odnotowano we wszystkich eksperymentach, było skutkiem amonifikacji. Dla mieszaniny osadów z biofrakcją współczynnik amonifikacji f_{N-NH_4} wyniósł 3,9. Podobną wartość (3,7) uzyskano w przypadku mieszaniny trójskładnikowej z 9% udziałem wywaru, natomiast wyższą – 5,3 przy dawce wywaru na poziomie 20%. W obecności kosubstratów współczynniki amonifikacji były znacząco niższe w porównaniu z osadami ściekowymi (5,4 - seria 3.1; 8,3 - seria 3.4). W większości eksperymentów nie występowało uwalnianie fosforanów do wód pofermentacyjnych. Zjawisko to obserwowano jedynie w przypadku mieszaniny osadów z biofrakcją, dla której współczynnik f_{P-PO_4} wyniósł 2,26. W obecności biofrakcji i wywaru gorzelnianego wartości f_{P-PO_4} kształtowały się na poziomie 0,51 oraz 0,41, natomiast dla osadów ściekowych były nieco wyższe i wyniosły 0,77 oraz 0,79.

Podsumowując można stwierdzić, że wzbogacenie osadów biofrakcją spowodowało znaczący wzrost stężenia pierwiastków biogennych w wodach pofermentacyjnych w stosunku do osadów ściekowych, co jest niekorzystne zarówno pod względem technologicznym, jak i ekonomicznym. Natomiast po wprowadzeniu drugiego kosubstratu odnotowano niewielki wzrost stężenia azotu amonowego oraz znaczący spadek stężenia fosforu fosforanowego, co pozwoliło na utrzymanie składu wód pofermentacyjnych na poziomie porównywalnym z osadami ściekowymi.

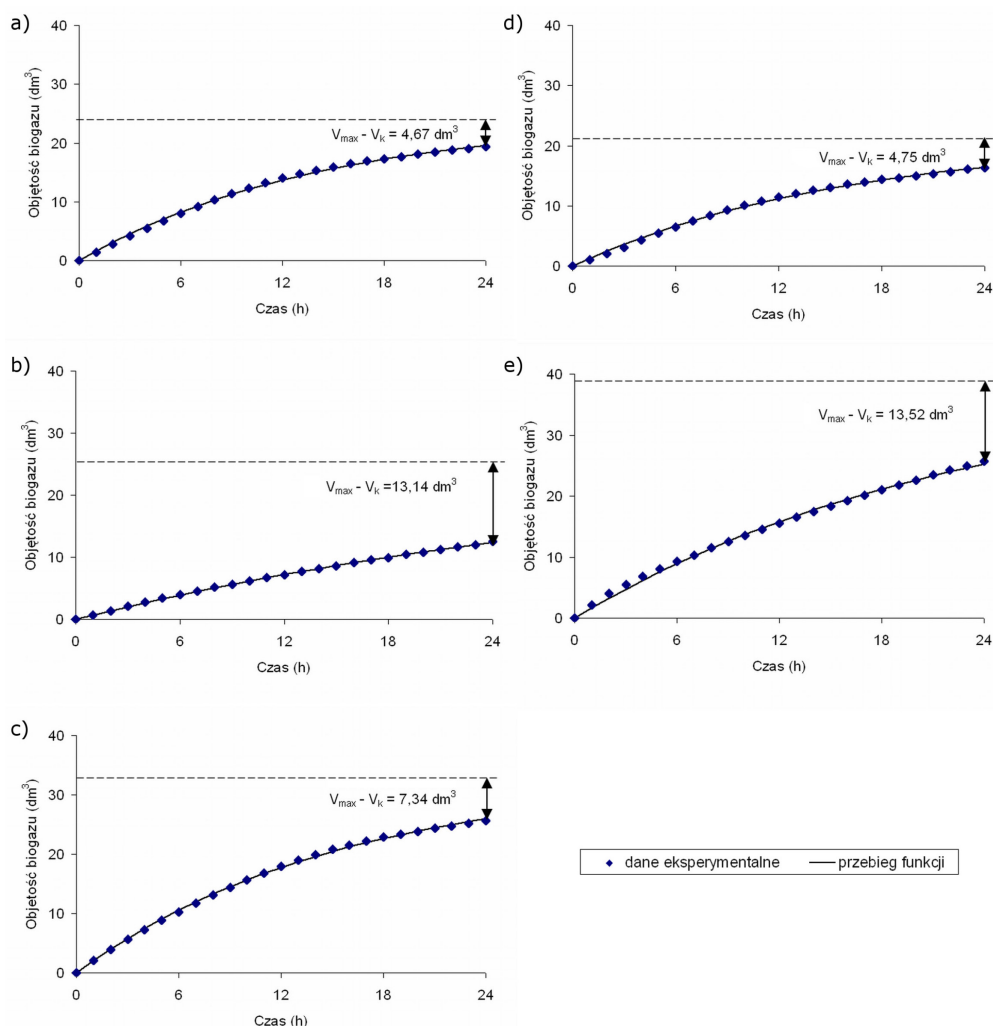
Dobowa produkcja biogazu – kinetyka reakcji

Objętość biogazu wytworzonego w czasie doby pomiędzy kolejnymi zasileniami reaktorów wsadem pokazano na rysunku 4.16. Do opisu zmian objętości biogazu w czasie wykorzystano równanie reakcji pierwszego rzędu (3.5). Wartości stałych kinetycznych oraz współczynników determinacji podano na rysunku 4.16.

Uzyskane dane wskazują, że dla osadów ściekowych stałe szybkości wytwarzania biogazu wyniosły $0,070\text{ h}^{-1}$ i $0,063\text{ h}^{-1}$ (serie 3.1 i 3.4). W obecności biofrakcji odnotowano wartość znacznie niższą $0,0275\text{ h}^{-1}$, prawdopodobnie ze względu na inhibicję wywołaną wysokim stężeniem LKT. W eksperymentach z mieszaninami trójskładnikowymi stała szybkości wytwarzania biogazu wyniosła $0,0646\text{ h}^{-1}$ oraz $0,043\text{ h}^{-1}$ (serie 3.3 i 3.5) i była niższa w porównaniu z osadami ściekowymi. Spośród wszystkich eksperymentów najwyższą stałą szybkości wytwarzania biogazu uzyskano dla osadów ściekowych (seria 3.1), natomiast najwolniej biogaz wytwarzany był w eksperymencie z mieszaniną dwuskładnikową (seria 3.2), co potwierdza stała szybkości.

Dla każdego z eksperymentów wyznaczono różnicę między maksymalną produkcją biogazu możliwą do uzyskania ze wsadu zasilającego reaktor (V_{max}), a rzeczywistą wartością produkcji po czasie 24 h (rys. 4.16). Jej wartość odpowiadała liczbowo wartości potencjału biogazu, jaki pozostał w odpadach pofermentacyjnych i zmieniała się w zakresie $4,67\text{--}13,52\text{ dm}^3$. Najkorzystniejsze wyniki

uzyskano dla osadów ściekowych oraz mieszaniny trójskładnikowej z 9% udziałem wywaru, gdzie niewykorzystany potencjał biogazowy stanowił odpowiednio 19,4% i 22,5% (serie 3.1 i 3.4) oraz 22,3% (seria 3.3).



Parametr	Jednostka	Seria 3.1	Seria 3.2	Seria 3.3	Seria 3.4	Seria 3.5
Stała szybkości k	h^{-1}	0,070	0,0275	0,0646	0,063	0,043
Maksymalna produkcja biogazu $V_{\max}$	dm^3	24,07	25,61	32,92	21,09	39,18
Współczynnik determinacji R^2	—	0,9992	0,9999	0,9996	0,9989	0,9989

Rys. 4.16. Produkcja biogazu w czasie (dm^3) (jako średnia z 30 dni eksperymentu) oraz wartości stałych kinetycznych i współczynników determinacji: a) seria 3.1 – osady ściekowe, b) seria 3.2 – osady + biofrakcja 75:25 v/v, c) seria 3.3 – osady ściekowe + biofrakcja + wywar gorzelniany 68:23:9 v/v, d) seria 3.4 – osady ściekowe, e) seria 3.5 – osady ściekowe + biofrakcja + wywar gorzelniany 60:20:20 v/v

W obecności biofrakcji i 20% wywaru niewykorzystany potencjał biogazowy był wyższy 34,5% (seria 3.5), a najwyższy 51,3% dla mieszaniny osadów z biofrakcją (seria 3.2). Warto podkreślić, że w serii 3.3 i 3.5 eksperymenty prowadzone były przy zróżnicowanym obciążeniu hydraulicznym reaktorów, co mogło wpływać na wielkość niewykorzystanego potencjału biogazowego.

Wpływ udziału kosubstratów na wydajność produkcji biogazu

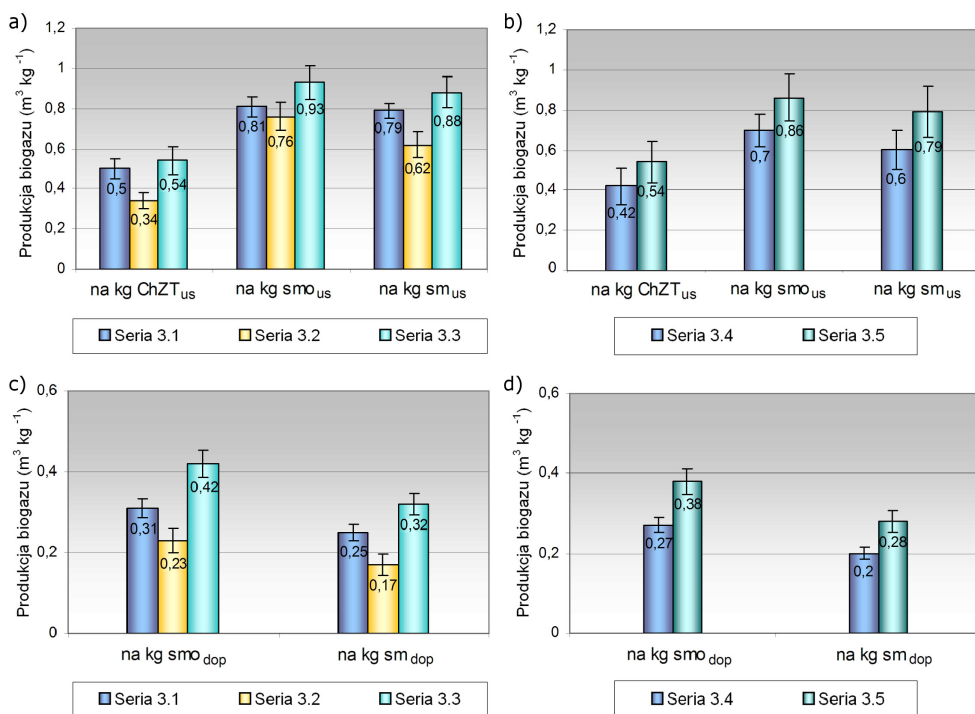
Wydajność produkcji biogazu dla osadów ściekowych oraz ich mieszaniny z kosubstratami w różnych proporcjach przedstawiono na rysunku 4.17.

Badania wykazały, że niezależnie od rodzaju wsadu zasilającego, najniższą wydajność produkcji biogazu w odniesieniu do ładunku usuniętego podczas fermentacji uzyskano dla ChZT_{us} , a najwyższą dla suchej masy organicznej (smo_{us}). W przeliczeniu na ładunki wprowadzone do reaktora wyższą wydajność produkcji biogazu odnotowano w przypadku smo_{dop} , a niższą dla sm_{dop} .

W eksperymentach kontrolnych średnia wydajność produkcji biogazu była zróżnicowana (serie 3.1 i 3.4), jakkolwiek różnice nie były statystycznie istotne. Niższe wartości dla wszystkich wskaźników uzyskano w serii 3.4.

Zastosowanie biofrakcji 2 w stężeniu 25% v/v spowodowało spadek wydajności biogazu w porównaniu z osadami ściekowymi. Wydajność produkcji biogazu w przeliczeniu na usunięty ładunek ChZT_{us} i smo_{us} zmniejszyła się odpowiednio o 32 i 6 % (rys. 4.17 a). W odniesieniu do usuniętej suchej masy spadek wyniósł 21,5%. W tym przypadku niekorzystny wpływ biofrakcji 2 mógł wynikać z niskiej proporcji $\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT}$ oraz wysokiego stężenia LKT we wsadzie zasilającym reaktor.

Wprowadzenie drugiego kosubstratu w postaci wywaru gorzelnianego 2 w dawce 9% v/v (seria 3.3) miało korzystny wpływ na produkcję biogazu, czego potwierdzeniem był wzrost wydajności Y_b w odniesieniu do ChZT_{us} i smo_{us} odpowiednio o 8 oraz 15% w porównaniu z osadami ściekowymi. W przeliczeniu na usuniętą suchą masę wzrost ten wyniósł 11% (rys. 4.17 a). W tym przypadku niekorzystny wpływ biofrakcji 2 mógł być kompensowany poprzez dodatek wywaru gorzelnianego 2, a wzrost wydajności biogazu mógł być skutkiem podwyższonego stężenia rozpuszczonych związków organicznych $\text{ChZT}_{\text{rozp}}$ i LKT (niższego jednak, aniżeli w przypadku współfermentacji mieszaniny dwuskładnikowej). Zwiększenie produkcji biogazu mogło wynikać nie tylko ze zmian składu chemicznego wsadu. Istotnym czynnikiem było również zwiększenie obciążenia objętości reaktora ładunkiem związków organicznych oraz skrócenie czasu fermentacji.



Rys. 4.17. Wydajność produkcji biogazu Y_b ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) w odniesieniu do ładunku związków organicznych: a), b) usuniętych w procesie i wyrażonych jako ChZT_{us}, smo_{us} oraz sm_{us}; c), d) wprowadzonych do reaktora wraz ze wsadem i wyrażonych jako smo_{dop} oraz sm_{dop} (granice przedziału ufności $\alpha=0,05$)

Zastosowanie biofrakcji 3 i wywaru gorzelnianego 2 w dawce 20% v/v (seria 3.5) również spowodowało wzrost wydajności produkcji biogazu w porównaniu z próbą kontrolną, ale wzrost ten w przeliczeniu na ChZT_{us} i smo_{us} wyniósł 28,5% i 23% i był większy niż w eksperymencie z biofrakcją 2 i wywarem w stężeniu 9% v/v. Analogicznie, odnotowano zwiększoną o 32% wydajność biogazu w przeliczeniu na sm_{us} (rys. 6.17 b). Większa wydajność Y_b wynikała prawdopodobnie ze zwiększonego w stosunku do serii 3.3, obciążenia objętości reaktora ładunkiem związków organicznych i skrócenia czasu fermentacji.

W badaniach analizowano również wydajność produkcji biogazu w przeliczeniu na ładunek doprowadzony do reaktora (rys. 4.17 b, d). Uzyskane wyniki wskazują, że wprowadzenie biofrakcji 2 w stężeniu 25% v/v (seria 3.2) spowodowało obniżenie wartości Y_b odpowiednio o 26 i 32% w przeliczeniu na smo_{dop} i sm_{dop}. Dodatkowe wzbogacenie wsadu wywarem gorzelnianym w stężeniu 9% v/v skutkowało zwiększeniem wydajności biogazu odpowiednio o 35,5 i 28% (rys. 4.17 b) w porównaniu z próbą kontrolną. Najwyższy wzrost Y_b odnotowano w eksperymencie z biofrakcją 3 i wywarem gorzelnianym 2 w stężeniu 20%, w przeliczeniu na smo_{dop} i sm_{dop} wyniósł on odpowiednio 41 i 40%.

Z prezentowanych danych wynika, że zastosowanie biofrakcji 2 jako jedyne go kosubstratu wpłynęło niekorzystnie na wydajność produkcji biogazu. Natomiast wprowadzenie drugiego kosubstratu w postaci wywaru gorzelnianego 2, w sposób statystycznie istotny zwiększyło wydajność Y_b .

W podsumowaniu dokonano statystycznej oceny istotności różnic średnich wartości wydajności biogazu. Wyniki analizy przeprowadzonej zgodnie z procedurą opisaną w metodyce zamieszczono w tabeli 4.16. Przedstawiono rezultaty dotyczące przypadków wzrostu wydajności biogazu w eksperymentach ze wsadem trójskładnikowym, rezultaty dla mieszanin dwuskładnikowych jako niekorzystne pominięto.

Tabela 4.16. Statystyczna ocena istotności różnic dla średnich wartości wydajności biogazu – serie 3.1-3.5, $\alpha=0,05$ (przypadki wzrostu wydajności)

Wyszczególnienie		Seria 3.1	Seria 3.3	Seria 3.4	Seria 3.5
Wydajność produkcji biogazu	liczebność próby	7	7	11	12
$Y_b^{ChZT\ us}$	wartość średnia	0,497	0,538	0,423	0,538
	F/F_{kr}	$F = 1,334 < F_{kr} = 4,3$		$F = 1,309 < F_{kr} = 2,95$	
	t/t_{kr}	$t = 1,216 < t_{kr} = 2,18$		$t = 1,620 < t_{kr} = 2,08$	
$Y_b^{smo\ us}$	wartość średnia	0,814	0,929	0,700	0,857
	F/F_{kr}	$F = 2,038 < F_{kr} = 4,30$		$F = 2,156 < F_{kr} = 2,95$	
	t/t_{kr}	$t = 2,375 > t_{kr} = 2,18^*$		$t = 2,108 > t_{kr} = 2,08$	
$Y_b^{sm\ us}$	wartość średnia	0,789	0,884	0,599	0,785
	F/F_{kr}	$F = 3,534 < F_{kr} = 4,3$		$F = 1,801 < F_{kr} = 2,95$	
	t/t_{kr}	$t = 2,331 > t_{kr} = 2,18$		$t = 2,204 > t_{kr} = 2,08$	
$Y_b^{smo\ dop}$	wartość średnia	0,314	0,416	0,268	0,377
	F/F_{kr}	$F = 1,944 < F_{kr} = 4,3$		$F = 2,863 < F_{kr} = 2,95$	
	t/t_{kr}	$t = 4,840 > t_{kr} = 2,18$		$t = 5,601 > t_{kr} = 2,08$	
$Y_b^{sm\ dop}$	wartość średnia	0,245	0,321	0,196	0,284
	F/F_{kr}	$F = 1,772 < F_{kr} = 4,3$		$F = 3,410 > F_{kr} = 2,95$	
	t/t_{kr}	$t = 4,440 > t_{kr} = 2,18$		-**	

* wyróżniono przypadki, dla których różnica średnich była statystycznie istotna

** wyróżniono przypadek, dla którego średnie nie mogą być porównywane

Badania wykazały statystycznie istotne różnice wydajności produkcji biogazu w odniesieniu do smo_{us} , sm_{us} oraz smo_{dop} (wartości wyróżnione w tabeli 4.16). W przypadku serii 3.1 i 3.5 dotyczyło to również wskaźnika sm_{dop} .

Charakterystyka biogazu

Charakterystykę biogazu zamieszczono w tabeli 4.17. Z analizy danych wynika że w przypadku prób kontrolnych (seria 3.1 i 3.4) udział metanu oraz pozostałych składników biogazu kształtował się na porównywalnym poziomie, przy czym zawartość metanu wynosiła około 55%.

Tabela 4.17. Charakterystyka jakościowa biogazu, wartości średnie – serie 3.1-3.5

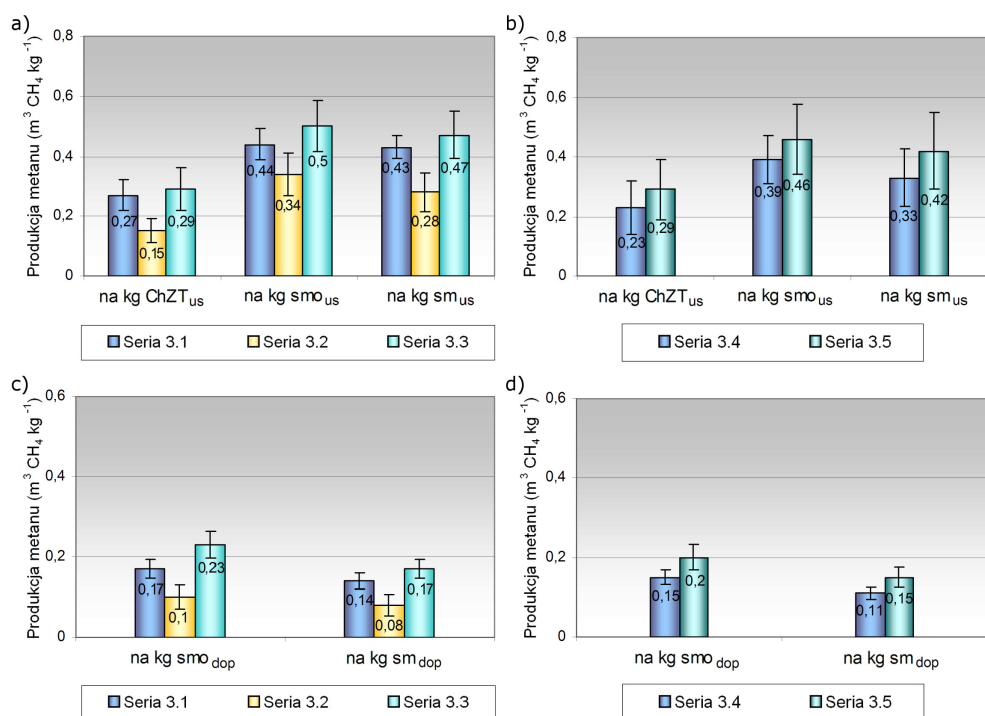
Skład biogazu	Jednostka	Seria 3.1	Seria 3.2	Seria 3.3	Seria 3.4	Seria 3.5
CH ₄	%	54,7	45,0	53,9	55,3	53,5
CO ₂	%	42,5	47,5	43,5	43,3	45,0
N ₂	%	2,7	6,4	2,5	1,3	1,4
H ₂ S	%	nd	1,0	nd	nd	nd
inne gazy	%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

nd – nie wykryto

W obecności 25% biofrakcji 2 (seria 3.2) średni udział metanu w biogazie (45%) był o 10% niższy w porównaniu z próbą kontrolną (seria 3.1). W biogazie odnotowano natomiast ponad 2-krotny wzrost procentowego udziału azotu. Dla mieszaniny osadów ściekowych z biofrakcją i wywarem gorzelnianym udział metanu wyniósł 53,9 i 53,5% (serie 3.3 i 3.5), ale pozostał niższy w porównaniu ze stężeniem metanu uzyskanym podczas fermentacji osadów ściekowych (serie 3.1 i 3.4). W przypadku mieszanin trójskładnikowych stężenie azotu w biogazie było porównywalne z próbami kontrolnymi. W eksperymencie z biofrakcją stwierdzono obecność siarkowodoru na poziomie 1%, w pozostałych eksperymentach siarkowodor nie był wykrywany.

Wpływ udziału kosubstratów na wydajność produkcji metanu

Badania wykazały, że w seriach 3.3 oraz 3.5 dla wszystkich wskaźników zachowany był korzystny wpływ biofrakcji i wywaru gorzelnianego na wydajność produkcji metanu w porównaniu z kontrolą (rys. 4.18), co przejawiało się wzrostem Y_m na poziomie 7,5-35% oraz 18-36%, odpowiednio dla mieszaniny z mniejszą i większą dawką wywaru. W odróżnieniu, wyniki uzyskane w seriach 3.1 i 3.2 świadczą o negatywnym wpływie biofrakcji 2 na wydajność produkcji metanu, co potwierdza spadek wartości Y_m w odniesieniu do wszystkich analizowanych wskaźników.



Rys. 4.18. Wydajność produkcji metanu Y_m ($\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{ kg}^{-1}$) w odniesieniu do ładunku związków organicznych: a), b) usuniętych w procesie i wyrażonych jako ChZT_{us}, smo_{us} oraz sm_{us}; c), d) wprowadzonych do reaktora wraz ze wsadem i wyrażonych jako smo_{dop} oraz sm_{dop} (granice przedziału ufności $\alpha=0,05$)

Podsumowując można stwierdzić, że wprowadzenie do osadów ściekowych biofrakcji 2 w proporcji 25:75 % v/v miało niekorzystny wpływ na fermentację, co potwierdza statystycznie istotny spadek wydajności produkcji biogazu, a także niski stopień przefermentowania przy stałym HRT = 20 d. Wysokie stężenie LKT w reaktorze (przekraczające 13-krotnie poziom dla osadów ściekowych) było przyczyną zaburzeń procesowych, co przekładało się na spadek szybkości produkcji biogazu w cyklu dobowym. Współfermentacja przebiegała niestabilnie. Obecność biofrakcji była powodem wzrostu stężenia substancji biogennej w wodach osadowych. Skład odpadów pofermentacyjnych kształtował się niekorzystnie, ponieważ prawie wszystkie wskaźniki wykazywały wartości wyższe w porównaniu z przefermentowanymi osadami. Szczególnie wysokie było stężenie LKT (3539 g m^{-3}) oraz stężenie rozpuszczonych związków organicznych wyrażonych jako ChZT_{rozp} (5622 g m^{-3}). Z praktycznego punktu widzenia oznacza to, że wprowadzenie biofrakcji o niskiej proporcji ChZT_{rozp}/ChZT i dużym stężeniu LKT jako kosubstratu dla osadów ściekowych może spowodować akumulację lotnych kwasów tłuszczowych w reaktorze, wydłużenie fazy hydrolizy i kwasogenezy, a w konsekwencji załamanie procesu fermentacji.

Wzbogacenie wsadu drugim kosubstratem w postaci wywaru gorzelnianego spowodowało statystycznie istotny wzrost wydajności biogazu, a także zwiększenie stopnia przefermentowania w stosunku do osadów ściekowych mimo wyższego OLR i krótszego HRT (18 d). W obecności biofrakcji oraz wywaru gorzelnianego zwiększyła się dostępność rozpuszczonych związków organicznych, co jednak nie przełożyło się na wzrost szybkości wytwarzania biogazu w cyklu dobowym. Współfermentacja przebiegała stabilnie i pozwoliła utrzymać odczyn, zasadowość oraz stężenie LKT na wymaganym poziomie. Wprowadzenie dwóch kosubstratów przyczyniło się do niewielkiego wzrostu stężenia azotu amonowego w wodach pofermentacyjnych, natomiast spowodowało spadek stężenia fosforu fosforanowego. Stężenie suchej masy i suchej masy organicznej w odpadach pofermentacyjnych kształtowało się na poziomie nieco niższym aniżeli dla osadów ściekowych.

Zwiększenie stężenia wywaru w mieszaninie z osadami i biofrakcją do 20% pozwoliło na statystycznie istotny wzrost wydajności produkcji zarówno biogazu, jak i metanu w porównaniu z osadami ściekowymi. W tym przypadku obserwowany wzrost był większy niż w obecności 9% wywaru. Odnotowano również największą sprawność fermentacji (mimo skrócenia HRT do 16 d). Skład supernatantu i odpadów pofermentacyjnych był porównywalny z osadami ściekowymi, jakkolwiek stężenie LKT kształtowało się na wysokim poziomie (729 g m^{-3}).

Z praktycznego punktu widzenia oznacza to, że wzbogacenie mieszaniny zawierającej osady ściekowe oraz biofrakcję o niekorzystnym składzie chemicznym dodatkowym kosubstratem w postaci wywaru gorzelnianego może nie tylko poprawić proporcję $\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT}$, ograniczyć wpływ wysokiego stężenia LKT i wpłynąć stabilizująco na przebieg procesu, ale także przyczynić się do wzrostu wydajności produkcji metanu – większego w obecności wyższej z dawek wywaru.

4.4. Bilans energetyczny procesu fermentacji

Wzbogacenie osadów ściekowych kosubstratami spowodowało wzrost wydajności biogazu/metanu. W konsekwencji, można się spodziewać nadwyżek energii uzyskanej ze spalania metanu. W celu ich oszacowania sporządzono bilans energetyczny procesu fermentacji dla osadów ściekowych oraz ich mieszanin z biofrakcją i/lub wywarem gorzelnianym.

Przeprowadzone badania bilansu energetycznego umożliwiły:

- oszacowanie zapotrzebowania na energię cieplną (ciepło procesowe) niezbędną do podgrzania osadów ściekowych lub ich mieszanin z kosubstratami oraz na pokrycie strat w wyniku przenikania ciepła przez ściany komór fermentacyjnych,

- wyznaczenie teoretycznej ilości energii cieplnej uzyskanej ze spalania metanu,
- oszacowanie zysków energii cieplnej,
- wyznaczenie dobowej produkcji energii,
- wyznaczenie produkcji energii w przeliczeniu na jednostkę masy wsadu,
- wyznaczenie teoretycznej mocy cieplnej w przypadku kogeneracji,
- wyznaczenie teoretycznej mocy elektrycznej w przypadku kogeneracji,
- oszacowanie zysków mocy cieplnej i elektrycznej.

Bilans opracowano dla obiektu eksploatowanego w warunkach technicznych, na przykładzie wydzielonej komory fermentacyjnej (WKF_z) pracującej w oczyszczalni ścieków komunalnych w Puławach. Średnica komory wynosi 15 m, objętość czynna 2500 m³ d⁻¹, dobową objętość osadów ściekowych wprowadzanych do WKF_z 125 m³ d⁻¹, czas fermentacji HRT = 20 d, temperatura fermentacji 35°C. Bilans przeprowadzono dla warunków najbardziej niekorzystnych, to jest dla okresu zimowego.

Wpływ biofrakcji na bilans energetyczny procesu fermentacji

Temperaturę biofrakcji przyjęto na poziomie 8°C, to jest analogicznie, jak temperaturę osadów ściekowych w okresie zimowym. Bilans energetyczny dla procesu fermentacji osadów ściekowych (serie 1.1 i 1.3) oraz ich współfermentacji z biofrakcją w stężeniach 25 i 30% v/v (serie 1.2 i 1.4) przedstawiono w tabeli 4.18.

Z uzyskanych danych wynika, że w warunkach najbardziej niekorzystnych (w okresie zimowym) energia cieplna z biogazu wytworzonego jako produkt fermentacji osadów ściekowych pokryje w pełni zapotrzebowanie na ciepło procesowe wydzielonej komory fermentacyjnej, a nadmiar energii może być wykorzystany dla potrzeb oczyszczalni lub sprzedany innemu odbiorcy.

Oszacowano, że wzbogacenie wsadu biofrakcją na poziomie 25% v/v prowadzić może do wzrostu zysków energii cieplnej w okresie zimowym o 13,2% w porównaniu z fermentacją osadów ściekowych. Analogicznie, oszacowany zysk mocy cieplnej i elektrycznej będzie większy o 9,5%. Natomiast wprowadzenie biofrakcji w stężeniu 30% v/v nie będzie mieć korzystnego wpływu, ponieważ przyczyni się do obniżenia zysków energii cieplnej o 8,1% oraz zysków mocy o 6% w stosunku do osadów ściekowych.

Tabela 4.18. Bilans energetyczny procesu fermentacji w oparciu o dane eksperymentalne uzyskane w serii 1

Wyszczególnienie	Jednostka	Seria 1.1	Seria 1.2	Seria 1.3	Seria 1.4
Dane do sporządzenia bilansu					
smo_{dop}	$g\ kg^{-1}$	27,4	23,3	27,5	21,5
gęstość wsadu	$kg\ m^{-3}$	976	996,6	977	993,6
L_{smo}	$kg\ d^{-1}$	3342,8	2902,6	3358,4	2670,3
Y_m	$m^3\ CH_4\ kg^{-1}\ smo_{dop}$	0,23	0,29	0,22	0,26
Q_{CH_4} (równanie 3.9)	$m^3\ CH_4\ d^{-1}$	768,8	841,8	738,8	694,3
temperatura wsadu t_{os}	$^{\circ}C$	8	8	8	8
dobowa objętość wsadu V_{os}	$m^3\ d^{-1}$	125	125	125	125
Bilans energetyczny					
Q_t (równanie 3.10)	$MJ\ d^{-1}$	27523	30136	26449	24856
Q_1 (równanie 3.11)	$MJ\ d^{-1}$	14175	14175	14175	14175
Q_2 (równanie 3.12)	$MJ\ d^{-1}$	3766	3766	3766	3766
Q_c (równanie 3.14)	$MJ\ d^{-1}$	19735	19735	19735	19735
Zysk energii cieplnej (równanie 3.15)	%	39,5	52,7	34,0	25,9
Różnica zysków energii cieplnej	%	13,2		- 8,1	
Dobowa produkcja energii (równanie 3.16)	$kWh\ d^{-1}$	7688	8418	7388	6943
Produkcja energii*	$kWh\ t^{-1}$	63,0	67,6	60,5	55,9
Teoretyczna moc cieplna (równanie 3.17)	kW	137,7	150,8	132,4	124,4
Teoretyczna moc elektryczna (równanie 3.17)	kW	121,7	133,3	117,0	109,9
Zysk mocy cieplnej i elektrycznej	%	9,5		- 6,0	

* w przeliczeniu na jednostkę masy wsadu

Wpływ wywaru gorzelnianego na bilans energetyczny procesu fermentacji

Temperaturę wywaru gorzelnianego przyjęto na poziomie $85^{\circ}C$. Założono, że wywar dowożony będzie do oczyszczalni raz na dobę i jednorazowo wprowadzany w określonej dawce (9 i 20% v/v) do zbiornika magazynowego osadów ściekowych, co spowoduje wzrost temperatury mieszaniny, a następnie jej stopniowy spadek na skutek schładzania powierzchni zbiornika. Średnią dobową temperaturę mieszaniny przy 9 i 20% udziale wywaru oszacowano na poziomie odpowiednio 10 i $13^{\circ}C$. Bilans energetyczny dla procesu fermentacji osadów ściekowych (seria 2.1) oraz ich współfermentacji z wywarem gorzelnianym w stężeniach 9 i 20% v/v (serie 2.2 i 2.3) przedstawiono w tabeli 4.19.

Z uzyskanych danych wynika, że w warunkach najbardziej niekorzystnych (w okresie zimowym) energia cieplna z biogazu wytworzonego jako produkt fermentacji osadów ściekowych pokryje w pełni zapotrzebowanie na ciepło procesowe wydzielonej komory fermentacyjnej i zapewni uzyskanie nadwyżki na inne potrzeby oczyszczalni.

Tabela 4.19. Bilans energetyczny procesu fermentacji w oparciu o dane eksperymentalne uzyskane w serii 2

Wyszczególnienie	Jednostka	Seria 2.1	Seria 2.2	Seria 2.3
Dane do sporządzenia bilansu				
smo_{dop}	$g\ kg^{-1}$	28,5	32,3	35,7
gęstość wsadu	$kg\ m^{-3}$	1001,5	995,9	993,4
L_{smo}	$kg\ d^{-1}$	3567,8	4423,0	5319,7
Y_m	$m^3\ CH_4\ kg^{-1}\ smo_{dop}$	0,19	0,20	0,20
Q_{CH_4} (równanie 3.9)	$m^3\ CH_4\ d^{-1}$	677,9	884,6	1063,9
temperatura wsadu t_{os}	$^{\circ}C$	8	10	13
dobowa objętość wsadu V_{os}	$m^3\ d^{-1}$	125	137,5	150
Bilans energetyczny				
Q_t (równanie 3.10)	$MJ\ d^{-1}$	24269	31669	38088
Q_1 (równanie 3.11)	$MJ\ d^{-1}$	14175	14438	13860
Q_2 (równanie 3.12)	$MJ\ d^{-1}$	3766	3766	3766
Q_c (równanie 3.14)	$MJ\ d^{-1}$	19735	20024	19389
Zysk energii cieplnej (równanie 3.15)	%	23	58,2	96,4
Różnica zysków energii cieplnej	%	35,2		73,4
Dobowa produkcja energii (równanie 3.16)	$kWh\ d^{-1}$	6779	8846	10639
Produkcja energii*	$kWh\ t^{-1}$	54,2	64,6	71,4
Teoretyczna moc cieplna (równanie 3.17)	kW	121,5	158,5	190,6
Teoretyczna moc elektryczna (równanie 3.17)	kW	107,3	140,1	168,5
Zysk mocy cieplnej i elektrycznej	%	30,6		57,0

*w przeliczeniu na jednostkę masy wsadu

Wprowadzenie wywaru gorzelnianego w stężeniu 9% v/v prowadzić będzie do wzrostu zysków energii cieplnej w okresie zimowym o 35,2% w porównaniu z fermentacją osadów ściekowych. Analogicznie, oszacowany zysk mocy cieplnej i elektrycznej będzie większy o 30,6%. Zastosowanie wywaru w stężeniu 20% v/v korzystnie wpłynie na bilans energetyczny, ponieważ przyczyni się do znaczącego wzrostu nadwyżki energii cieplnej o 73,4% oraz nadwyżki mocy o 57% w stosunku do osadów ściekowych.

Wpływ biofrakcji i wywaru gorzelnianego na bilans energetyczny procesu fermentacji

Średnią dobową temperaturę mieszanki kosubstratów oszacowano analogicznie, jak dla eksperymentu z wywarem gorzelnianym. Bilans energetyczny dla procesu fermentacji osadów ściekowych (serie 3.1 i 3.4) oraz ich współfermentacji z biofrakcją w proporcji 75:25 v/v (serie 3.2), a także biofrakcją i wywarem w proporcjach 68:23:9 i 60:20:20 v/v (serie 3.3 i 3.5) przedstawiono w tabeli 4.20.

Z uzyskanych danych wynika, że w przypadku niekorzystnego składu osadów ściekowych, skutkującego niską wydajnością metanu, energia z biogazu wytworzonego jako produkt fermentacji może nie wystarczyć na pełne pokrycie zapotrzebowania na ciepło procesowe wydzielonej komory fermentacyjnej w okresie zimowym (serie 3.4).

Tabela 4.20. Bilans energetyczny procesu fermentacji w oparciu o dane eksperymentalne uzyskane w serii 3

Wyszczególnienie	Jednostka	Seria 3.1	Seria 3.2	Seria 3.3	Seria 3.4	Seria 3.5
Dane do sporządzenia bilansu						
smo_{dop}	$g\ kg^{-1}$	28,7	27,2	28,8	28,4	28,7
gęstość wsadu	$kg\ m^{-3}$	989,8	987,3	985,1	991,4	983,4
L_{smo}	$kg\ d^{-1}$	3550,9	3356,8	3901,0	3519,5	4233,5
Y_m	$m^3\ CH_4\ kg^{-1}\ smo_{dop}$	0,17	0,1	0,23	0,15	0,20
Q_{CH_4} (równanie 3.9)	$m^3\ CH_4\ d^{-1}$	603,7	335,7	897,2	527,9	846,7
temperatura wsadu t_{os}	$^{\circ}C$	8	8	10	8	13
dobowa objętość wsadu V_{os}	$m^3\ d^{-1}$	125	125	137,5	125	150
Bilans energetyczny						
Q_t (równanie 3.10)	$MJ\ d^{-1}$	21613	12018	32120	18899	30312
Q_1 (równanie 3.11)	$MJ\ d^{-1}$	14175	14175	14438	14175	13860
Q_2 (równanie 3.12)	$MJ\ d^{-1}$	3766	3766	3766	3766	3766
Q_c (równanie 3.14)	$MJ\ d^{-1}$	19735	19735	20024	19735	19389
Zysk energii cieplnej (równanie 3.15)	%	9,5	- 39,1	60,4	- 4,2	56,3
Różnica zysków energii cieplnej	%	-48,6	50,9		60,5	
Dobowa produkcja energii (równanie 3.16)	$kWh\ d^{-1}$	6037	3357	8972	5279	8467
Produkcja energii*	$kWh\ t^{-1}$	48,8	27,2	66,2	42,6	57,4
Teoretyczna moc cieplna (równanie 3.17)	kW	108,2	60,2	160,7	94,6	151,7
Teoretyczna moc elektryczna (równanie 3.17)	kW	95,6	53,1	142,1	83,6	134,1
Zysk mocy cieplnej i elektrycznej	%	-44,5	48,6		60,4	

* w przeliczeniu na jednostkę masy wsadu

Wprowadzenie 25% v/v biofrakcji o niekorzystnym składzie chemicznym (przejawiającym się niską proporcją $\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT}$ i wysokim stężeniem LKT) może prowadzić do znacznego deficytu energii cieplnej oraz mocy cieplnej i elektrycznej w porównaniu z fermentacją osadów ściekowych (seria 3.2).

Wzbogacenie mieszaniny dwuskładnikowej wywarem gorzelnianym w stężeniu 9% v/v może nie tylko ograniczyć deficyt energii cieplnej, ale zapewnić nadwyżkę na poziomie 50,9% w porównaniu z fermentacją osadów ściekowych. Analogicznie, oszacowany zysk mocy cieplnej i elektrycznej będzie większy o 48,6%. Zastosowanie mieszaniny osadów ściekowych, biofrakcji i wywaru gorzelnianego w proporcji 60:20:20 v/v przyczyni się do wzrostu nadwyżki energii cieplnej o 60,5% oraz nadwyżki mocy o 60,4% w stosunku do osadów ściekowych.

5. Dyskusja wyników

W pracy badano wpływ kosubstratów w postaci frakcji organicznej odpadów komunalnych zmieszanej z odciekami pochodzącymi ze składowiska (biofrakcji) oraz wywaru z gorzelnii rolniczej, na fermentację osadów ściekowych (z użyciem mieszanin dwu- i trójskładnikowych). Przeprowadzone badania polegały na określeniu składu chemicznego każdego z badanych kosubstratów oraz wykazaniu, jaki wpływ ma jego rodzaj i stężenie na zmienność charakterystyki wsadu zasilającego reaktor. Efektywność współfermentacji oceniano na podstawie wydajności produkcji biogazu/metanu, stopnia przefermentowania, stabilności procesu oraz potencjału biogazu w odpadach przefermentowanych. Ponadto, dla wszystkich badanych kosubstratów na podstawie bilansu energetycznego przeanalizowano zysk energetyczny w stosunku do osadów ściekowych, a także scharakteryzowano skład odpadów pofermentacyjnych.

W badaniach stosowano biofrakcję pobieraną ze zbiornika magazynowego w oczyszczalni ścieków komunalnych w Puławach. Kosubstrat pozyskany w 2009 r. (oznaczony jako biofrakcja 1) oraz w 2010 r. (biofrakcja 2 i 3) znacznie różnił się pod względem składu chemicznego. Biofrakcję 1 charakteryzowało stężenie związków organicznych (ChZT) wynoszące $16\,511\text{ g m}^{-3}$, proporcja $\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT} = 0,56$ i stężenie LKT = 5099 g m^{-3} . Dla biofrakcji 2 i 3 ChZT wyniosło odpowiednio $50\,686$ i $34\,039\text{ g m}^{-3}$, ale proporcja $\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT}$ była znacznie niższa – $0,23$ oraz $0,24$, a stężenie LKT osiągnęło poziom 9988 g m^{-3} (biofrakcja 2) i 4998 g m^{-3} (biofrakcja 3). Odnotowane różnice można tłumaczyć zmiennością składu morfologicznego frakcji organicznej odpadów komunalnych użytych do przygotowania biofrakcji (Apples i in., 2011), a także zmianą składu chemicznego odcieku ze składowiska, stosowanego do jej rozcieńczenia.

Z danych piśmiennictwa wynika, że wraz z wiekiem składowiska, w odciekach maleje wartość proporcji BZT_5/ChZT oraz stężenie związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT, wzrasta natomiast odczyn, stężenie azotu amonowego, trudno degradablealnych związków refrakcyjnych i substancji toksycznych (Surmacz-Górska, 2001; Szyć, 2003; Kulikowska i Klimiuk, 2008). Wstępna metanogenna faza przemian biochemicznych stosunkowo szybko przechodzi w stabilną fazę metanogenną, co przejawia się gwałtownym spadkiem BZT_5 oraz ChZT odcieku w krótkim czasie (Kjeldsen i in., 2002). W badaniach własnych odcieki pochodziły ze składowiska eksploatowanego przez okres dłuższy niż pięć lat, ale nie przekraczający 10 lat. W tym czasie zachodzą największe zmiany w produkcji biogazu i składzie odcieków. Przyczyną wysokiego stężenia LKT jakie odnotowano dla biofrakcji 2 mogło być zagnicie odpadów komunalnych wchodzących w jej skład, na skutek długiego magazynowania biofrakcji w oczyszczalni.

Według Kabourisa i in. (2009 a) miarą stopnia zagnicia substratu przed wprowadzeniem go do reaktora jest proporcja $LKT/ChZT_{rozp}$. W przypadku biofrakcji 2 jej wartość wyniosła 0,86 i przekroczyła znacznie poziom uzyskany dla biofrakcji 1 (0,55) oraz biofrakcji 3 (0,62).

Zmienność składu chemicznego biofrakcji przełożyła się na zmienność charakterystyki wsadu, jednak cechą wspólną był znaczący wzrost stężenia rozpuszczonych substancji organicznych ($ChZT_{rozp}$) w mieszaninach w porównaniu z osadami ściekowymi. Badania fermentacji prowadzono przy stałym HRT, co oznacza, że zmiana w składzie wsadu powodowała zmiany OLR. Przyjmując jako wskaźnik suchą masę organiczną, odnotowano spadek obciążenia objętości komory ładunkiem związków organicznych – większy w przypadku biofrakcji 1 (15-20%) aniżeli dla biofrakcji 2 (6%). Kluczowy dla procesu okazał się wzrost obciążenia OLR substancjami organicznymi w formie rozpuszczonej ($ChZT_{rozp}$), który w obecności biofrakcji 1 wyniósł 60-69%, a dla biofrakcji 2 osiągnął 120% (w porównaniu z kontrolą).

Badania wykazały, że produkcja biogazu uzależniona była od składu chemicznego kosubstratu (zróżnicowanego w dwuletnim okresie badań) i jego udziału w mieszaninie. Podstawowym parametrem była wydajność produkcji biogazu $Y_b^{smo\ dop}$, definiowana jako stosunek objętości gazu wytworzonego z porcji wsadu do jednostkowego ładunku związków organicznych wprowadzanych ze wsadem do reaktora i wyrażonych jako smo. Wskaźnik ten w mieszaninach z biofrakcją okazał się statystycznie większy (lub mniejszy) w porównaniu z osadami ściekowymi.

Wprowadzenie biofrakcji 1 w stężeniu 25% spowodowało wzrost wydajności produkcji biogazu o 32%, przy porównywalnym z próbą kontrolną stopniu prefermentowania. Taki efekt uzyskano przy stosunkowo niskim obciążeniu objętości reaktora ładunkiem związków organicznych $1,17\text{ kg smo m}^{-3}\text{ d}^{-1}$, mniejszym aniżeli OLR odnotowane przez innych autorów (Dinsdale i in., 2000; Sosnowski i in., 2003) (tabela 2.3). W badaniach własnych podstawą założeń technologicznych w eksperymentach z biofrakcją było stałe HRT. Natomiast Sosnowski i in. (2003) oraz Lahdheb i in. (2009), współfermentując osady ściekowe i FOK lub OWOT skracali HRT, co powodowało wzrost obciążenia OLR (tabela 2.3).

Zwiększenie udziału biofrakcji 1 do 30% v/v przyczyniło się wzrostu wydajności biogazu $Y_b^{smo\ dop}$ o 15% w porównaniu z osadami ściekowymi, ale pozostało bez wpływu na stopień prefermentowania. Proces przebiegał przy obciążeniu reaktora ładunkiem związków organicznych na poziomie $1,08\text{ kg smo m}^{-3}\text{ d}^{-1}$.

Wraz z rosnącym udziałem biofrakcji, odnotowano również wzrost wydajności metanu $Y_m^{smo\ dop}$ o 26 i 18 % w stosunku do osadów ściekowych. Jednak w odniesieniu do tego wskaźnika różnice nie były statystycznie istotne. W odróżnieniu, zastosowanie biofrakcji 2 w stężeniu 25% v/v (przy OLR $1,36\text{ kg smo m}^{-3}\text{ d}^{-1}$) okazało się niekorzystne i spowodowało spadek wydajności biogazu

o 26%, a metanu o 41% w porównaniu z osadami ściekowymi. Uzyskano także bardzo niski stopień przefermentowania 26,4% (dla osadów 36,4%).

Wyjaśnienie uzyskanych wyników jest złożone, ponieważ na wytwarzanie biogazu wpływa wiele czynników, w tym: skład chemiczny osadów i kosubstratów, proporcja związków organicznych do biogennych, stężenie związków toksycznych, parametry technologiczne (OLR i HRT) oraz warunki środowiskowe procesu, takie jak odczyn pH, zasadowość, stężenie LKT oraz stosunek LKT/zasadowość.

W niniejszych badaniach, największe różnice w składzie wsadu zasilającego (w porównaniu z osadami ściekowymi) odnotowano w odniesieniu do stężenia organicznych związków rozpuszczonych $\text{ChZT}_{\text{rozp}}$, lotnych kwasów tłuszczowych i proporcji $\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT}$, co miało wpływ na wzrost obciążenia objętości reaktora ładunkiem związków organicznych w formie rozpuszczonej. W przypadku wprowadzenia biofrakcji 1 w stężeniu 25% v/v proporcja $\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT}$ we wsadzie wyniosła 0,12 (dla osadów 0,06). Substrat był łatwiej asymilowany przez mikroorganizmy, co potwierdza wzrost stałej szybkości wytwarzania biogazu w cyklu dobowym z $0,078 \text{ h}^{-1}$ (dla osadów) do $0,091 \text{ h}^{-1}$ (w obecności 25% biofrakcji). Z uwagi na fakt, że OLR było mniejsze aniżeli w próbie kontrolnej, a proporcja $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og}}$ (39) kształtowała się znacznie poniżej wartości uznawanej za optymalną (80) (Henze i Harremoës, 1983; Water pollution control, 1994; Mata-Alvarez, 2003), przyczyny intensyfikacji produkcji biogazu należy upatrywać w większej dostępności łatwo przyswajalnych związków organicznych w formie rozpuszczonej (Krupp i in., 2005).

Analogicznie, zwiększenie udziału biofrakcji 1 do 30% v/v skutkowało wzrostem stężenia związków łatwo przyswajalnych ($\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT} = 0,14$), co potwierdza wyższa stała szybkości wytwarzania biogazu w cyklu dobowym $0,1007 \text{ h}^{-1}$ oraz wysoka sprawność usuwania $\text{ChZT}_{\text{rozp}}$. Nie przełożyło się to jednak na efekty procesu, ponieważ w tym przypadku odnotowano spadek wydajności biogazu w porównaniu z eksperymentem o mniejszej dawce (25%). Można przypuszczać, że wzrost udziału biofrakcji wpłynął na zwiększenie stężenia substancji toksycznych, których źródłem były odcieki (Alkalay i in., 1998) lub odpady komunalne. Wiadomo, że odcieki zawierają metale ciężkie oraz związki ksenobiotyczne, takie jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, związki chloroorganiczne, fenole, pestycydy i inne (Christensen i in., 2001), a ich negatywny wpływ ujawnia się po przekroczeniu określonego poziomu stężeń.

W przypadku biofrakcji 2 proporcja $\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT}$ we wsadzie wyniosła 0,096. Pomimo, że dostępność rozpuszczonych substancji organicznych była większa w porównaniu z osadami ściekowymi ($\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT} = 0,042$), odnotowano spadek stałej szybkości wytwarzania biogazu w cyklu dobowym z $0,070 \text{ h}^{-1}$ (dla osadów) do $0,0275 \text{ h}^{-1}$. Uzyskano również liniowy kształt krzywej, charakterystyczny dla przemian zachodzących w fazie hydrolizy i kwasogenezы. Ponadto

obserwowano niewykorzystany, stanowiący powyżej 50% potencjał biogazowy w odpadach pofermentacyjnych (objętość biogazu po 24 h stanowiła 50% V_{max}). W tym przypadku przyjęto zatem, że spadek wydajności był prawdopodobnie spowodowany inhibicją wytwarzania metanu. Badania wykazały, że stężenie metanu w biogazie obniżyło się z 54,7% dla osadów do 45% w próbie z biofrakcją. Równocześnie odnotowano obecność siarkowodoru w stężeniu 1%, podczas gdy dla osadów siarkowodor był niewykrywalny. Na załamanie produkcji metanu nałożyło się prawdopodobnie kilka czynników, z których jako najważniejsze można wymienić: akumulację LKT w reaktorze (3539 g m^{-3}), wzrost proporcji LKT/zasadowość powyżej poziomu granicznego, a także odpowiednie warunki rozwoju bakterii redukujących siarczany. Wysokie stężenie LKT jest niebezpieczne z uwagi na możliwość obniżenia odczynu, na co metanogeny są szczególnie wrażliwe. Jednak z danych piśmiennictwa wynika, że w układach o wysokiej pojemności buforowej, stężenie LKT nawet rzędu 8000 g m^{-3} nie wpływa negatywnie na stabilność procesu (Ahiring i in., 1995). Potwierdziły to badania Sosnowskiego i in. (2008), którzy współfermentując osady ściekowe z FOK w proporcji 75:25 v/v odnotowali brak wpływu wysokiego stężenia LKT na zmiany odczynu, z uwagi na buforujące właściwości azotu amonowego powstającego jako produkt rozkładu białek (Gallert i in., 1998). W niniejszych badaniach pojemność buforowa była dodatkowo zwiększona poprzez wprowadzenie bogatego w wodorowęglany odcieku, a odczyn pH 7,36 utrzymał się na odpowiednim dla metanogenezy poziomie (Brummeler i in., 1985; Speece, 1996). Oznacza to, że LKT nie stanowiły bezpośredniej przyczyny zakłóceń. Nie można jednak wykluczyć pośredniego wpływu LKT na hamowanie produkcji metanu. W warunkach akumulacji LKT i przy wysokim stężeniu siarczanów możliwa jest ich redukcja z wytworzeniem siarkowodoru (Cecchi i in., 1996). Bakterie redukujące siarczany konkurują z metanogenami o produkty fermentacji kwaśnej, stąd w obecności LKT i SO_4^{2-} może nastąpić ich silny rozwój, prowadzący do wzrostu stężenia H_2S , który ma toksyczne działanie w stosunku do metanogenów (Karhadkar i in., 1987). W obecności biofrakcji stężenie siarkowodoru może dodatkowo wzrastać, ponieważ jest on produkowany z rozkładu białek. W niniejszych badaniach, bezpośrednią przyczyną zakłóceń mogło być wysokie stężenie siarczanów 850 g m^{-3} (dane niepublikowane) w odcieku stosowanym do rozcieńczania biofrakcji. Istotny spadek udziału metanu w biogazie (w porównaniu z kontrolą) i wyraźny wzrost stężenia H_2S do 1%, z poziomu niewykrywalnego (w obecności 25% biofrakcji 1) lub wynoszącego 0,1% (30% biofrakcji 1) wydają się potwierdzać tą hipotezę.

Analizując warunki środowiskowe w komorze fermentacji można stwierdzić, że dodatek biofrakcji 1 zwiększył pojemność buforową wód osadowych, dzięki czemu współfermentacja zachodziła stabilnie. Świadczy o tym wskaźnik LKT/zasadowość na poziomie 0,05 i 0,07 (odpowiednio w obecności 25 i 30% biofrakcji),

znacznie niższy od wartości granicznej 0,3 (Operation of municipal wastewater treatment plants, 1990), a także niskie stężenie LKT ($187\text{--}290\text{ g m}^{-3}$) i odczyn sprzyjający metanogenezie (pH 7,75–7,83). W przypadku biofrakcji 2, mimo wzrostu pojemności buforowej i utrzymania odczynu na poziomie pH 7,36, proces przebiegał niestabilnie. Równowaga między fazami została zachwiana, na co wskazuje wysokie stężenie LKT w reaktorze (3539 g m^{-3}) i spadek udziału metanu w biogazie. O załamaniu stabilności procesu świadczy również wysoka wartość ilorazu LKT/zasadowość = 1,0 (Operation of municipal wastewater treatment plants, 1990).

Reasumując, po wprowadzeniu biofrakcji 1 w stężeniu 25% wydajność produkcji biogazu wyniosła $0,54\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}\text{ smo}_{\text{dop}}$ i była większa aniżeli uzyskana przez Lahdheba i in. (2009) w procesie jednostopniowej współfermentacji osadu nadmiernego z owocowo-warzywną frakcją odpadów komunalnych, ale kształtowała się na poziomie zbliżonym do odnotowanego w układach dwustopniowych z udziałem FOK (tabela 5.1). Warto zaznaczyć, że również wydajność produkcji metanu (tabela 5.1) była porównywalna z uzyskaną w układzie dwustopniowym przez Schmit i Ellisa (2001). Z danych piśmiennictwa wynika, że układy dwustopniowe zapewniają lepszy efekt współfermentacji niż jednostopniowe (Lafitte-Trouqué i Forster, 2000; Sosnowski i in., 2003). Wartości uzyskane w niniejszych badaniach w układzie jednostopniowym były wyższe aniżeli spotykane w piśmiennictwie, co można wyjaśnić korzystnym wpływem odcieku użytego do rozcieńczania biofrakcji (Hombach i in., 2003; Montusiewicz i Lebiocka, 2011). Powszechnie wiadomo, że FOK wykazuje niską zasadowość (Jędrzak, 2007). Stąd też wprowadzenie odcieku może istotnie zwiększyć pojemność buforową wsadu, wpływając na stabilność przemian w reaktorze (Montusiewicz i Lebiocka, 2011). Ponadto, dodatek odcieków bogatych w substancje rozpuszczone czyni z biofrakcji kosubstrat o lepszej dostępności niż FOK. Potwierdzenie tego faktu mogą stanowić wyniki badań własnych, w których (przy 25% udziale biofrakcji 1) uzyskano 26% wzrost wydajności metanu w porównaniu z osadami ściekowymi (mimo 3% spadku stężenia CH_4 w biogazie), podczas gdy Schmit i Ellis (2001) w procesie dwustopniowym i w obecności podobnej dawki FOK (20% względem sm) odnotowali wzrost wydajności $Y_m^{\text{smo dop}}$ tylko o 16–17%.

Po zwiększeniu stężenia biofrakcji 1 do 30% v/v wydajność produkcji biogazu osiągnęła poziom $0,45\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}\text{ smo}_{\text{dop}}$. Podobną wartość uzyskali Lahdheb i in. (2009) w układzie jednostopniowym z 35% udziałem OWOT (tabela 5.1) przy użyciu sekwencyjnego reaktora ASBR.

Zastosowanie biofrakcji 2 w stężeniu 25% v/v skutkowało uzyskaniem niskiej wydajności biogazu i metanu, odpowiednio $0,23\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}\text{ smo}_{\text{dop}}$ oraz $0,10\text{ m}^3\text{ CH}_4\text{ kg}^{-1}\text{ smo}_{\text{dop}}$, przy czym kształtowała się ona poniżej wartości uzyskanych dla osadów ściekowych ($0,31\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}\text{ smo}_{\text{dop}}$ i $0,17\text{ m}^3\text{ CH}_4\text{ kg}^{-1}\text{ smo}_{\text{dop}}$) oraz znacznie poniżej wartości podanych w piśmiennictwie (tabela 5.1).

Tabela 5.1 Efekty współfermentacji osadów ściekowych i frakcji organicznej odpadów komunalnych według danych piśmiennictwa i badań własnych

Kosubstrat	Udział kosubstratu w mieszaninie	Wydajność produkcji biogazu/metanu	Stopień przefermentowania %	Zysk energii cieplnej ^{wsp} %	Produkcja energii kWh t ⁻¹	Komentarz	Piśmiennictwo
OWOT	25%*	0,37 m ³ kg ⁻¹ smo _{dop}	40-44	brak danych	brak danych	ON, układ 2PAD	Dinsdale i in., 2000
FOK	20%**	0,331 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{dop} 0,337 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{dop}	48,6 58,2	brak danych	brak danych	ON, układ 2PAD, układ TPAD	Schmit i Ellis, 2001
FOK	18%***	0,57 m ³ kg ⁻¹ smo _{dop}	brak danych	brak danych	70 ^E 210 ^C	M, układ 2PAD	Edelmann i in., 2000
FOK	25%*	0,53 m ³ kg ⁻¹ smo _{dop}	62,7	brak danych	brak danych	M, układ TPAD	Sosnowski i in., 2003
OWOT	35%**	0,47 dm ³ g ⁻¹ smo _{dop}	65,1	brak danych	brak danych	ON, ASBR	Lahdheb i in., 2009
Biofrakcja 1	25%*	0,54 m ³ kg ⁻¹ smo _{dop} 0,29 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{dop}	39,1	13,2 ^{CP}	67,6	M, bilans energii dla warunków skrajnie niekorzystnych (okres zimowy)	wyniki własne
Biofrakcja 1	30%*	0,45 m ³ kg ⁻¹ smo _{dop} 0,26 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{dop}	42,8	- 8,1 ^{CP}	55,9		
Biofrakcja 2	25%*	0,23 m ³ kg ⁻¹ smo _{dop} 0,10 m ³ CH ₄ kg ⁻¹ smo _{dop}	26,4	-48,6 ^{CP}	27,2		

* proporcja v/v, ** proporcja względem sm, *** proporcja względem smo

Oznaczenia: OWOT – segregowane u źródła odpady owocowo-warzywne z targowisk, FOK – frakcja organiczna odpadów komunalnych, M – osady ściekowe mieszanane, ON – osad nadmierny, Biofrakcja – mieszanina frakcji organicznej odpadów komunalnych z odciekami ze składowiska, ^{wsp} – po wprowadzeniu współfermentacji, ^{CP} – zyski energii cieplnej, ^E – produkcja energii elektrycznej, ^C – produkcja energii cieplnej.

Z danych literaturowych wynika, że współfermentacja osadów ściekowych z udziałem 25-30% FOK zapewnia rezultaty korzystniejsze lub porównywalne z ich samodzielną fermentacją (Hamzawi i in., 1998; Sosnowski i in., 2003). Wyniki badań własnych wykazały jednak, że w niektórych przypadkach wprowadzenie biofrakcji może mieć niekorzystny wpływ na efekty procesu, mimo stężenia kosubstratu na poziomie 25% i niższego obciążenia objętości reaktora ładunkiem związków organicznych OLR, a skład chemiczny odcieku użytego do rozcieńczania kosubstratu może decydować o wydajności produkcji biogazu/metanu. Przegląd piśmiennictwa wykazał, że jedynie Sosnowski i in. (2003) zwracali uwagę na możliwość spadku wydajności biogazu. Stosując 25% FOK w mieszaninie z osadami ściekowymi, autorzy odnotowali spadek na poziomie 4%, ale dotyczyło to eksperymentu termofilowego w warunkach statycznych.

Z niniejszych badań wynika wyraźna przesłanka wskazująca na celowość zachowania szczególnej ostrożności w przypadku współfermentacji osadów z biofrakcją. Biofrakcję należy poddawać regularnym badaniom zwłaszcza w zakresie LKT i SO_4^{2-} oraz monitorować stężenie H_2S w biogazie.

Jako drugi kosubstrat testowano wywar gorzelniany 1 będącym produktem ubocznym wytwarzania etanolu z żyta (pobierany w 2009 r.). Wywar 1 charakteryzował się wysokim stężeniem związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT 106 140 g m⁻³, proporcją $\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT} = 0,48$, niskim odczynem pH 3,3 oraz dużym stężeniem fosforanów 340 g m⁻³.

Badania prowadzono dodając wywar do osadów ściekowych w stężeniu 9% v/v oraz 20% v/v, skutkiem czego objętość wsadu wprowadzanego do reaktora rosła. W rezultacie odnotowano zmniejszenie HRT z 20 d (próby kontrolne) do 18 i 16 d, oraz wzrost OLR. Dodatek wywaru skutkował zwiększeniem stężenia rozpuszczonych związków organicznych ($\text{ChZT}_{\text{rozp}}$) we wsadzie zasilającym komory fermentacji. Proporcja $\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT}$ w obecności wywaru wyniosła 0,14, a w osadach – 0,04. Wprowadzenie wywaru wpłynęło również korzystnie na proporcję $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og}}$, która zwiększyła się do 62 oraz 66, podczas gdy w osadach wynosiła 57 (rekomendowany poziom $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og}} = 80$).

Niezależnie od stężenia wywaru, współfermentacja spowodowała wzrost wydajności biogazu $Y_b^{\text{smo dop}}$ o 12%, a metanu $Y_m^{\text{smo dop}}$ o 5% w porównaniu z kontrolą. W każdym przypadku różnica nie była statystycznie istotna.

Badania w cyklu dobowym wykazały, że mimo wyższego stężenia substancji rozpuszczonych, stałe szybkości wytwarzania biogazu były mniejsze niż dla osadów ściekowych i wyniosły 0,0749 h⁻¹ oraz 0,0853 h⁻¹, odpowiednio w obecności 9 i 20% v/v wywaru (0,0887 h⁻¹ dla osadów), ale maksymalna ilość wytworzonego biogazu V_{max} była wyższa 30,39 dm³ oraz 34,24 dm³ (dla osadów – 20,42 dm³).

W niniejszych badaniach wraz ze skróceniem czasu zatrzymania odnotowano wzrost obciążenia OLR z $1,43 \text{ kg smo m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (kontrola) do $1,78\text{-}2,23 \text{ kg smo m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (w obecności wywaru). Gómez i in. (2006) wykazali, że w przypadku zastosowania kosubstratu łatwo rozkładalnego można uzyskać większą wydajność produkcji biogazu zwiększając obciążenie OLR i skracając HRT. W badaniach własnych nie odnotowano podobnych rezultatów, ponieważ wydajność produkcji biogazu w obecności wywaru była stała i wyniosła odpowiednio $0,37$ i $0,365 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}_{\text{dop}}$, a wydajność metanu – $0,2 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}_{\text{dop}}$. W tym zakresie uzyskano wyniki podobne jak Murto i in. (2004), którzy współfermentowali osady ściekowe i bogate w skrobię odpady z przemysłu ziemniaczanego. Przy stężeniu kosubstratu 36-49% v/v układ pracował ze stałą wydajnością $Y_b^{\text{smo dop}} = 0,6 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}_{\text{dop}}$, w znacznie szerszym aniżeli w niniejszych badaniach zakresie obciążeń $1,5\text{-}4,2 \text{ kg smo m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Po osiągnięciu $\text{OLR} = 4,4\text{-}5,9 \text{ kg smo m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ nastąpiło załamanie procesu (najszybciej, dla dawki największej), co autor tłumaczył przeciążeniem systemu w warunkach niskiej pojemności buforowej.

W badaniach własnych, pomimo niskiego odczynu we wsadzie (pH 5,47-5,93) proces przebiegał stabilnie. Stopień przefermentowania utrzymywał się na stałym poziomie (47,5%), porównywalnym z osadami ściekowymi. Poszczególne fazy współfermentacji pozostawały w równowadze, a odczyn był korzystny dla metanogenezy (Speece, 1996). Zasadowość w eksperymentach z wywarem była zbliżona do próby kontrolnej, co świadczy o dużej pojemności buforowej, prawdopodobnie z uwagi na wysokie stężenie fosforanów w wywarze gorzelnianym. Wartość ilorazu LKT/zasadowość utrzymywała się na poziomie 0,08, czyli znacznie poniżej granicy 0,3 (Operation of municipal wastewater treatment plants, 1990).

Zgodnie z sugestią Yanga i in. (2003), szybkość i wydajność tworzenia metanu wzrasta ze spadkiem HRT pod warunkiem utrzymania w systemie odpowiedniej populacji metanogenów. Wywary gorzelniane zawierają głównie węglowodany i aminokwasy egzogenne (Czupryński i Kotarska, 2011). Taki substrat hydrolizuje łatwo, w czasie poniżej 1 doby (Bryant, 1979), co oznacza że szybkość całego procesu limitowana jest szybkością metanogenezy (Murto i in., 2004). Maksymalna specyficzna szybkość wzrostu mikroorganizmów (μ_{max}) wytwarzających metan z octanu i wodoru jest mniejsza, i wynosi odpowiednio $0,37$ oraz 2 d^{-1} , podczas gdy dla heterotroficznych bakterii fermentujących cukry osiąga 4 d^{-1} (Siegrist i in., 2002). W niniejszych badaniach średni czas zatrzymania mikroorganizmów w reaktorze odpowiadał wartości HRT, stąd skrócenie HRT wiązało się z szybszym odprowadzaniem organizmów metanogennych z układu, co mogło mieć niekorzystny wpływ na ich liczebność w komorze.

W ostatnim etapie badań analizowano efektywność współfermentacji z zastosowaniem mieszanin trójskładnikowych (osadów ściekowych, biofrakcji 2 i 3 oraz wywaru gorzelnianego 2 uzyskiwanego jako produkt uboczny wytwarzania etanolu

z jęczmienia). Wywar gorzelniany 2 (pobierany w 2010 r.) charakteryzowało stężenie związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT 39 600 g m⁻³, proporcja ChZT_{rozp}/ChZT = 0,67, niski odczyn pH 3,6 oraz wysokie stężenie fosforanów 293 g m⁻³.

Badania prowadzono dodając biofrakcję i wywar do osadów ściekowych, skutkiem czego wzrastała objętość mieszaniny wprowadzanej do reaktora. HRT wynosił 18 i 16 d (20 d w próbie kontrolnej), a obciążenie OLR zmieniało się od 1,58 do 1,79 kg smo m⁻³d⁻¹ (dla osadów 1,42-1,44 kg smo m⁻³d⁻¹).

Niezależnie od rodzaju biofrakcji (2 lub 3), obecność dwóch kosubstratów w mieszaninie okazała się szczególnie korzystna, ponieważ uzyskano statystycznie większą wydajność nie tylko w odniesieniu do biogazu, ale również do metanu. Wprowadzenie biofrakcji 2 (o niekorzystnym składzie chemicznym z uwagi na proporcję ChZT_{rozp}/ChZT = 0,23 oraz wysoką zawartość LKT) w stężeniu 23% oraz wywaru 2 w stężeniu 9% v/v pozwoliło zwiększyć wydajność biogazu $Y_b^{smo\ dop}$ o 36%, a metanu $Y_m^{smo\ dop}$ o 35%. Można zatem stwierdzić, że wprowadzenie wywaru jako drugiego kosubstratu pozwala ograniczyć negatywne skutki obecności biofrakcji 2, wyraźnie widoczne podczas współfermentacji mieszanin dwuskładnikowych. W porównaniu z mieszaniną dwuskładnikową, w komorze współfermentacji odnotowano wyższą zasadowość i odczyn pH oraz znacznie niższe stężenie LKT (255 g m⁻³). Wywary gorzelniane zawierają szereg substancji odżywczych – wykazują dużą zawartość witamin z grupy B (stanowiących koenzym przyspieszający reakcje dzięki obniżaniu energii aktywacji), potasu (zwiększającego przepuszczalność błon komórkowych), mikroelementów, a także związków biologicznie czynnych i bakterii fermentacyjnych (Czupryński i Kotarska, 2011). Ich obecność mogła wpłynąć korzystnie na przebieg procesu współfermentacji.

Zastosowanie biofrakcji 3 (o porównywalnej proporcji ChZT_{rozp}/ChZT, ale dwukrotnie niższym stężeniu LKT) w stężeniu 20% oraz wywaru gorzelnianego 2 w stężeniu 20% v/v spowodowało statystycznie istotny wzrost wydajności biogazu $Y_b^{smo\ dop}$ o 41%, a metanu $Y_m^{smo\ dop}$ o 33% w porównaniu z kontrolą. Obserwowany wzrost $Y_b^{smo\ dop}$ był większy aniżeli w obecności 9% wywaru, odnotowano również większą sprawność współfermentacji 45,2% (mimo skrócenia HRT do 16 d). Oznacza to, że zwiększenie udziału wywaru w stosunku do biofrakcji jest korzystne.

Badania w cyklu dobowym wykazały, że stała szybkości wytwarzania biogazu wyniosła 0,065 h⁻¹ (w obecności 23% biofrakcji 2 i 9% wywaru 2) oraz 0,043 h⁻¹ (20% biofrakcji 3 i 20% wywaru 2) i była niższa w porównaniu z osadami ($k = 0,07$ h⁻¹ oraz 0,063 h⁻¹), a niewykorzystany potencjał biogazowy w odpadach wyniósł 22,5% i 34,5%. Celowym wydaje się wydłużenie HRT (zwłaszcza w drugim przypadku) tak, by potencjał biogazowy mieszaniny mógł być w większym stopniu wykorzystany.

Oprócz intensyfikacji wytwarzania biogazu/metanu, korzystną cechą współfermentacji mieszaniny trójskładnikowej była stabilność procesu. Pomimo, że odczyn wywaru stanowiącego składnik mieszaniny był bardzo niski (pH 3,6), w obecności 23% biofrakcji 2 i 9% wywaru 2 proces przebiegał bardziej stabilnie niż fermentacja osadów, w warunkach większej zasadowości, korzystnego dla metanogenezy odczynu pH (pH 7,84) i bardzo niskiego stężenia LKT (255 g m^{-3}). Można to wiązać ze wzrostem pojemności buforowej w układzie, wywołanej wysokim stężeniem fosforanów (w wywarze 2) oraz azotu amonowego, powstającego jako produkt rozkładu białek zawartych w biofrakcji. Potwierdza to niższa wartość ilorazu $\text{LKT/zasadowość} = 0,07$ w porównaniu z kontrolą 0,085.

W obecności 20% biofrakcji 3 i 20% wywaru 2 proces również przebiegał stabilnie, ale wartość ilorazu $\text{LKT/zasadowość} = 0,25$ była wyższa, niż dla osadów ściekowych (0,16). Może to wskazywać, że wprowadzenie większej dawki wywaru (20% v/v) w znacznym stopniu spowodowało wykorzystanie pojemności buforowej systemu, stąd pracował on blisko granicy stabilności 0,3 (Operation of municipal wastewater treatment plants, 1990). Wydaje się to potwierdzać również podwyższony poziom LKT w reaktorze (729 g m^{-3}). W tym przypadku uzyskane wyniki wydają się sugerować potrzebę wydłużenia HRT.

Reasumując, wydajność biogazu i metanu z mieszanin trójskładnikowych kształtowała się na wysokim poziomie $Y_b^{\text{smo dop}} 0,42 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}_{\text{dop}}$ i $0,38 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}_{\text{dop}}$, oraz $Y_m^{\text{smo dop}} - 0,23 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}_{\text{dop}}$ i $0,2 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}_{\text{dop}}$. Ponadto, uzyskano istotnie wyższy stopień przefermentowania 43,9% i 45,2% w porównaniu z osadami (36,4% i 38,6%). Należy podkreślić, że statystycznie większą wydajność metanu uzyskano jedynie w przypadku mieszanin trójskładnikowych. W pozostałych eksperymentach średnia wydajność metanu była większa (wyjątek stanowił eksperyment z biofrakcją 2), ale nie różniła się istotnie od prób kontrolnych. Do tej pory w piśmiennictwie mało jest danych na temat fermentacji trójskładnikowej z osadami ściekowymi. W eksperymentach statycznych autorzy testowali jako kosubstraty osad nadmierny, odpady owocowo-warzywne z targowisk oraz obornik, uzyskując potencjał metanowy na poziomie $0,13 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}_{\text{dop}}$ (Misi i Forster, 2001), a także osad nadmierny, pomiot kurzy i biomasę roślinną, dla których potencjał biogazowy wyniósł $0,39 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ smo}_{\text{dop}}$ (Domański i Borowski, 2009). Jednak liczne doniesienia dotyczące eksploatacji komór fermentacyjnych wytwarzających biogaz rolniczy z mieszanin wielu różnych kosubstratów wskazują, że istnieje duży potencjał zwiększenia wydajności biogazu tym sposobem w oczyszczalniach ścieków komunalnych.

W niniejszej pracy analizowano również skład wód i odpadów pofermentacyjnych na podstawie stężenia azotu amonowego i fosforu fosforanowego w supernatancie, oraz stężenia suchej masy i suchej masy organicznej w odpadach po fermentacji. Uzyskanie produktu o właściwościach porównywalnych

z przefermentowanymi osadami lub lepszych, należy uznać za korzystne pod względem technologicznym oraz ekonomicznym, z uwagi na możliwość ograniczenia kosztów związanych z koniecznością podczyszczania wód osadowych i odwadnianiem odpadów pofermentacyjnych.

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że w przypadku dwuskładnikowych mieszanin z biofrakcją o wysokiej proporcji $\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT}$ (0,56), supernatant wykazywał porównywalne stężenie N-NH_4^+ i mniejsze stężenie P-PO_4^{3-} (o 35-48%) w stosunku do prób kontrolnych. Natomiast użycie biofrakcji charakteryzującej się niską proporcją $\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT}$ (0,23) i dużym stężeniem LKT (9988 g m^{-3}), zwiększyło stężenie azotu amonowego i fosforu fosforanowego w wodach osadowych odpowiednio o 48 i 130%. Stosując jako kosubstrat wywar, odnotowano niższe stężenie azotu amonowego (o 10-14%) i wyższe stężenie fosforu fosforanowego (9-21%) w porównaniu z kontrolą, ale różnice nie były statystycznie istotne. Natomiast w przypadku mieszanin trójskładnikowych stężenie N-NH_4^+ wzrosło o 31% (różnica nie była istotna), a stężenie P-PO_4^{3-} istotnie obniżyło się w porównaniu z kontrolą (o 37-55%).

Spośród testowanych układów, najwyższe stężenie suchej masy odnotowano po fermentacji mieszanin dwuskładnikowych z wywarem 1 ($25,1\text{-}26,3 \text{ g sm kg}^{-1}$) i biofrakcją 2 ($29,5 \text{ g sm kg}^{-1}$), a najniższe dla biofrakcji 1 ($20,9\text{-}23,4 \text{ g sm kg}^{-1}$). Natomiast największy udział substancji organicznych w odpadach uzyskano dla biofrakcji 2 ($20,6 \text{ g smo kg}^{-1}$), prawdopodobnie z uwagi na niską sprawność fermentacji (26,4%), a także dla wywaru 1 ($17,4\text{-}19,1 \text{ g smo kg}^{-1}$), co można wiązać z najwyższym udziałem smo we wsadzie ($32,3 \text{ i } 35,7 \text{ g smo kg}^{-1}$) oraz obecnością w wywarach związków opornych na biochemiczny rozkład, takich jak melanoidyny, taniny i karmel (Mohana i in., 2009). Wzrost stężenia sm i smo w stosunku do osadów ściekowych dotyczył jedynie eksperymentu z biofrakcją 2 i wywarem 1, ale nie był statystycznie istotny.

Z uwagi na aspekt ekonomiczny, istotnym czynnikiem oceny przydatności kosubstratów jest zysk energetyczny, wynikający z wdrożenia współfermentacji. Z tego powodu, wykorzystując dane uzyskane w niniejszych badaniach, opracowano bilans energetyczny dla komory WKF w oczyszczalni ścieków komunalnych w Puławach. Bilans sporządzono dla najbardziej niekorzystnych warunków temperaturowych (okres zimowy).

Analiza wykazała, że największy zysk energetyczny w stosunku do fermentacji osadów ściekowych zapewni wprowadzenie kosubstratu w postaci wywaru gorzelnianego. W przypadku współfermentacji dwusubstratowej zysk ten kształtował się w zakresie od 35,2-73,4% w zależności od stężenia wywaru, a w przypadku współfermentacji trójsubstratowej (osady ściekowe, biofrakcja, wywar) na poziomie 50,9-60,5%. Korzystny wpływ wywaru w tym przypadku wynikał zarówno ze wzrostu wydajności biogazu/metanu i intensyfikacji jego dobowego wytwarzania,

ale także ze znacznie niższego zapotrzebowania na ciepło procesowe, co wiąże się z wysoką temperaturą wywaru.

Analogiczne rezultaty uzyskano wyznaczając produkcję energii w przeliczeniu na jednostkę masy substratu. Oceniono, że największą wartość można osiągnąć stosując mieszaninę dwuskładnikową zawierającą osady ściekowe i wywar gorzelniany $64,6\text{--}71,4 \text{ kWh t}^{-1}$, nieco niższą dla mieszanin trójskładnikowych (osady z wywarem i biofrakcją) $57,4\text{--}66,2 \text{ kWh t}^{-1}$, a najniższą dla osadów z biofrakcją $27,2\text{--}67,6 \text{ kWh t}^{-1}$. Z uwagi na fakt, że bilans wykonano dla skrajnie niekorzystnych warunków zimowych, uzyskane wartości są niższe aniżeli produkcja 280 kWh t^{-1} odnotowana przez Edemanna i in. (2000) w okresie 14 miesięcy badań nad współfermentacją osadów ściekowych z FOK, prowadzonych na obiekcie w skali technicznej (tabela 5.1).

Oceniając celowość współfermentacji testowanych kosubstratów z osadami ściekowymi jako kryterium przyjęto wydajność produkcji metanu, stabilność procesu, skład odpadów pofermentacyjnych oraz zysk energetyczny.

Z punktu widzenia wydajności metanu, najbardziej korzystna okazała się współfermentacja mieszanin trójskładnikowych, pozwalająca uzyskać statystycznie większe wartości oraz wyższy stopień przefermentowania.

W przypadku mieszanin dwuskładnikowych zawierających wywar, czynnikiem przesądzającym o celowości prowadzenia współfermentacji jest zysk energetyczny, uzyskany dzięki wykorzystaniu ciepła zawartego w wywarze. Pozostałe wskaźniki, takie jak wydajność produkcji metanu, stopień przefermentowania czy stabilność okazały się porównywalne z kontrolą.

Przy zastosowaniu biofrakcji jako kosubstratu uzyskano zróżnicowane efekty, zależne od składu biofrakcji. W tym przypadku czynnikiem przesądzającym o celowości jej użycia może być możliwość utylizacji frakcji organicznej odpadów komunalnych i odcieków.

6. Wnioski

Niniejsze badania umożliwiły poznanie wpływu wybranych kosubstratów na wydajność produkcji biogazu z osadów ściekowych w oczyszczalniach ścieków komunalnych. Wykazano, że:

1. Biofrakcja stanowiąca mieszaninę odcieków oraz frakcji organicznej odpadów komunalnych charakteryzowała się dużą zmiennością składu chemicznego, co miało wpływ na wydajność produkcji biogazu oraz stabilność procesu fermentacji. Zastosowanie jako kosubstratu biofrakcji 1 o wysokiej proporcji $\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT}$ wynoszącej 0,56 w stężeniu 25% v/v i 30% v/v spowodowało statystycznie istotny wzrost wydajności biogazu ($Y_b^{\text{smo dop}}$) w porównaniu z osadami ściekowymi odpowiednio o 30% i 15%.
2. Współfermentacja osadów ściekowych z biofrakcją 2 (o proporcji $\text{ChZT}_{\text{rozp}}/\text{ChZT}$ wynoszącej 0,23 i stężeniu LKT 9988 g m⁻³) w stężeniu 25% v/v okazała się niekorzystna z uwagi na spadek wydajności biogazu w stosunku do osadów ściekowych o 26%.
3. W obecności wywaru gorzelnianego żytniego nastąpił wzrost wydajności produkcji biogazu o 12%, niezależnie od jego stężenia w mieszaninie (9% v/v i 20% v/v), co należy wiązać z małymi zmianami obciążenia OLR.
4. W dwuskładnikowych mieszaninach osadów ściekowych i kosubstratów (za wyjątkiem biofrakcji 2), średnia wydajność produkcji metanu była większa aniżeli w samych osadach, ale różnica nie była statystycznie istotna.
5. Zastosowanie dwóch kosubstratów: biofrakcji 2 z wywarem gorzelnianym jęczmiennym lub biofrakcji 3 z wywarem gorzelnianym jęczmiennym, pozwoliło uzyskać największy, statystycznie istotny wzrost wydajności biogazu odpowiednio o 36 i 40% oraz statystycznie istotny wzrost wydajności metanu o 35 i 33% w porównaniu z osadami ściekowymi.
6. Współfermentacja osadów ściekowych z kosubstratami (z wyłączeniem biofrakcji 2) nie miała istotnego wpływu na stężenie związków biogenych w wodach pofermentacyjnych oraz skład chemiczny odpadów pofermentacyjnych (sm, smo) w stosunku do osadów ściekowych.
7. Stosując wywar gorzelniany jako kosubstrat uzyskuje się korzystny bilans energetyczny z uwagi na jego wysoką temperaturę oraz większą wydajność biogazu podczas współfermentacji.
8. Spośród analizowanych układów współfermentacji fermentacja mieszanin trójskładnikowych pozwoliła uzyskać istotnie większą wydajność produkcji metanu ($Y_m^{\text{smo dop}}$), istotnie wyższy stopień przefermentowania odpadów przy stabilnym przebiegu procesu, korzystny skład odpadów pofermentacyjnych oraz ponad 50% zysk energii cieplnej w porównaniu z osadami ściekowymi.

Bibliografia

1. Ahring B.K., Sandberg M., Angelidaki I., 1995, Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digesters. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43, 559-565.
2. Alatrisme-Mondragón F., Samar P., Cox H.H.J., Ahring B.K., Iranpour R., 2006, Anaerobic codigestion of municipal, farm, and industrial organic wastes: a survey of recent literature. *Water Environ. Res.* 78(6), 607-636.
3. Alkalay D., Guerrero L., Lema J.M., Mendez R., Chamy R., 1998, Review: anaerobic treatment of municipal sanitary landfill leachates: the problem of refractory and toxic components. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 14, 309-320.
4. Angelidaki I., Ahring B.K., 1992, Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 37, 808-812.
5. Angelidaki I., Ahring B.K., 1993, Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 38(4), 560-564.
6. Angelidaki I., Ahring B.K., 1997, Codigestion of oil mill wastewaters together with manure, household waste or sewage sludge. *Biodegradation* 8, 221-226.
7. Angelidaki I., Ellegaard L., 2003, Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants, Status and future trends. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 109, 95-105.
8. Angelidaki I., Sanders W., 2004, Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 3(2), 117-129.
9. Appels L., Baeyens J., Degreè J., Dewil R., 2008, Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Prog. Energ. Combust. Sci.* 34, 755-781.
10. Appels L., Lauwers J., Degreè J., Helsen L., Lievens B., Willems K., Van Impe J., Dewil R., 2011, Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15, 4295-4301.
11. Babel S., Sae-Tang J., Pecharaply A., 2009, Anaerobic co-digestion of sewage and brewery sludge for biogas production and land application. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 6(1), 131-140.
12. Baskar M., Kayalvizhi C., Subas Chandra Bose M., 2003, Eco-friendly utilisation of distillery effluent in agriculture – a review. *Agric. Rev.* 24(1), 16-30.
13. Bernat K., Białowiec A., Wojnowska-Baryła I., 2008, Co-fermentation of sewage sludge and waste from oil production. *Arch. Environ. Protect.* 34(3), 103-114.
14. Bień J., Zawieja I., 2005, Wpływ alkalicznego kondycjonowania osadów nadmiernych na intensyfikację produkcji biogazu w procesie stabilizacji beztlenowej. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 8(2), 201-210.

15. Bień J.B., 2007, Osady ściekowe. Teoria i praktyka. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa.
16. Bień J., Worwąg M., Neczaj E., Kacprzak M., Milczarek M., Gałwa-Widera M., 2008, Kofermentacja odpadów tłuszczowych i osadów ściekowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 11(1), 73-82.
17. Bień J.B., Grosser A., Neczaj E., Worwąg M., Celary P., 2010, Co-digestion of sewage sludge and different organic waste – review. *Monogr. Pol. J. Environ. Stud.* 2, 24-30.
18. Bolzonella D., Battistoni P., Susini C., Cecchi F., 2006 a, Anaerobic codigestion of waste activated sludge and OFMSW: the experiences of Viareggio and Trevisio plants (Italy). *Water Sci. Technol.* 53(8), 203-211.
19. Bolzonella D., Pavan P., Battistoni P., Cecchi F., 2006 b, Anaerobic co-digestion of sludge with other organic wastes and phosphorus reclamation in wastewater treatment plants for biological nutrients removal. *Water Sci. Technol.* 53(12), 177-186.
20. Boone D.R., Xum L., 1987, Effects of pH, temperature and nutrients on propionate degradation by a methanogenic enrichment culture. *Appl. Environ. Microbiol.*, 53(7), 1589-1592.
21. Borowski S., Domański J., 2009, Ocena procesu kofermentacji mieszaniny pomiotu kurzego, organicznej biomasy roślinnej i osadów ściekowych. *Ekologia i Technika* vol. XVII(4), 182-186.
22. Borowski S., Szopa J.S., 2007, Experiences with the dual digestion of municipal sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 98, 1199-1207.
23. Bouallagui H., Lahdheb H., Ben Romdan E., Rachdi B., Hamdi M., 2009, Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. *J. Environ. Manage* 90, 1844-1849.
24. Bouchy L., Pérez A., Camacho P., Rubio P., Silvestre G., Fernández B., Cano R., Polanco M., Díaz N., 2012, Optimization of municipal sludge and grease co-digestion using disintegration technologies. *Water Sci. Technol.* 65(2), 214-220.
25. Braun R., 2002, Potential of co-digestion: limits and merits. Report, IEA Bioenergy Task , 1-32.
26. Braun R., Brachtel E., Grasmug M., 2003, Codigestion of proteinaceous industrial waste. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 109, 139-153.
27. Brummeler E., Hulshoff P.L., Dolfing J., Lettinga G., Zehnder A., 1985, Methanogenesis in an upflow anaerobic sludge blanket reactor at pH 6 on an acetate-propionate mixture. *Appl. Environ. Microbiol.* 49(6), 1472-1477.
28. Bryant M.P., 1979, Microbial methane production – theoretical aspects. *J. Anim. Sci.* 48(1), 193-201.
29. Buendía I.M., Fernández F.J., Villaseñor J., Rodríguez L., 2009, Feasibility of anaerobic co-digestion as a treatment option of meat industry wastes. *Bioresour. Technol.* 100, 1903-1909.
30. Campos E., Almirall M., Martínez-Almela J., Palatsi J., Flotats X., 2008, Feasibility study of the anaerobic digestion of dewatered pig slurry by means of polyacrylamide. *Bioresour. Technol.* 99, 387-395.

31. Cecchi F., Pavan P., Mata-Alvarez J., 1996, Anaerobic co-digestion of sewage sludge: application to the macroalgae from the Venice lagoon. *Resour. Conserv. and Recy* 17, 57-66.
32. Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S., 2008, Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresour. Technol.* 99, 4044-4064.
33. Cho J.K., Park S.C., 1995, Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korean food waste. *Bioresour. Technol.* 52(3), 245-253.
34. Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H.-J., Heron G., 2001, Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Appl. Geochem.* 16, 659-718.
35. Cirne D.G., Paloumet X., Björnsson L., Alves M.M., Mattiasson B., 2007, Anaerobic digestion of lipid-rich waste – effect of lipid concentration. *Renew. Energy* 32, 965-975.
36. Czupryński B., Kotarska K., 2011, Recykulacja i sposoby zagospodarowania wywaru gorzelniczego. *Inż. Ap. Chem.* 50(2), 21-23.
37. Davidsson Å, Lövestedt C., la Cour Jansen J., Gruvberger C., Aspegren H., 2008, Co-digestion of grease trap sludge and sewage sludge. *Waste Manage* 28, 986-992.
38. De Baere L. A., Devocht M., van Assche P., 1984, Influence of high NaCl and NH₄Cl salt levels on methanogenic associations. *Water Res.* 18, 543-548.
39. Demirekler E., Anderson G.K., 1998, Effect of sewage sludge addition on the startup of the anaerobic digestion of OFMSW. *Environ. Technol.* 19(8), 837-843.
40. Deublein D., Steinhauser A., 2011, Biogas from waste and renewable resources. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
41. Di Palma L., Medici F., Merli C., Petrucci E., 1999, Optimizing gas production in the anaerobic co-digestion of the organic fraction of market solid waste from markets, in *Proceedings of the II International symposium on anaerobic digestion of solid waste*, (eds.) Mata-Alvarez J., Tilche A., Cecchi F., Barcelona, vol.1, 15-18 June, 183-189.
42. Dinsdale R.M., Premier G.C., Hawkes F.R., Hawkes D.L., 2000, Two-stage co-digestion of waste activated sludge and fruit/vegetable waste using inclined tubular digesters. *Bioresour. Technol.* 72, 159-168.
43. Dz. U. 2001.112.1206, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27.09.2001 r. w sprawie katalogu odpadów.
44. Edelman W., Engeli H., Gradenecker M., 2000, Co-digestion of organic solid waste and sludge from sewage treatment. *Water Sci. Technol.* 41(3), 213-221.
45. Elliott, A., Mahmood, T., 2007. Pretreatment technologies for advancing anaerobic digestion of pulp and paper biotreatment residues. *Water Res.* 41, 4273-4286.

46. EU Scientific and technical report, 2011, Disposal and recycling routes for sewage sludge part 3, <http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf>, 12.05.2011.
47. Fulekar M.H., 2010, Environmental Biotechnology. CRC Press, Taylor & Francis Group, New Hampshire, p. 71.
48. Gallert C., Bauer S., Winter J., 1998, Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 50, 495-501.
49. Garba B., 1996, Effect of temperature and retention period on biogas production from lignocellulosic material. *Renew. Energ.* 9(1-4), 938-941.
50. Gavala N.H., Angelidaki I., Ahring B.K., 2002, Kinetic and modeling of anaerobic digestion process. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 81, 57-93.
51. Gelegenis J., Georgakakis D., Angelidaki I., Mavris V., 2007, Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure. *Renew. Energ.* 32, 2147-2160.
52. Gómez X., Cuetos M.J., Cara J., Morán A., García A.I., 2006, Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes. Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate. *Renew. Energ.* 31, 2017-2024.
53. Grady L., Daigger G.T., Lim H.C., 1999, Biological Wastewater Treatment. Marcel Dekker, Inc, New York, 599-667.
54. Hamzawi N., Kennedy K.J and McLean D.D., 1998, Anaerobic digestion of co-mingled municipal solid waste and sewage sludge. *Water Sci. Technol.* 38(2), 127-132.
55. Hansen K.H., Angelidaki I., Ahring B.K., 1998, Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. *Water Res.* 32, 5-12.
56. Hansen T.L., Schmidt J.E., Angelidaki I., Marca E., Jansen J. la C., Mosbæk H., Christensen T.H., 2004, Method for determination of methane potentials of solid organic waste. *Waste Manage* 24, 393-400.
57. Hartmann H., Angelidaki I., Ahring B.K., 2003, Co-digestion of the organic fraction of municipal waste with other waste types, in *Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste*, (ed.) Mata-Alvarez J., IWA Publishing, London, 181-197.
58. Hartmann H., Ahring B.K., 2006, Strategies for the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: an overview. *Water Sci. Technol.* 53(8), 7-22.
59. Hasegawa S., Shiota N., Katsura K., Akashi A., 2000. Solubilisation of organic sludge by thermophilic aerobic bacteria as a pretreatment for anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 41(3), 163-169.
60. Hashimoto A.G., 1986, Ammonia inhibition of methanogenesis from cattle wastes. *Agr. Wastes* 17(4), 241-261.
61. Heidrich Z., 2005, Wybrane zagadnienia unieszkodliwiania osadów ściekowych. *Zeszyty Komunalne* 12(35), 35-42.
62. Henze M., Harremoës P., 1983, Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors – a literature review. *Water Sci. Technol.* 15 (8-9), 1-101.

63. Hombach S.T., Oleszkiewicz J.A., Lagasse P., Amy L.B., Zaleski A.A., Smyrski K., 2003, Impact of landfill leachate on anaerobic digestion of sewage sludge. *Environ. Technol.* 24, 553-560.
64. Jan, T.-W., Adav, S.S., Lee, D.J., Wu, R.M., Su, A., Tay, J.-H., 2008. Hydrogen fermentation and methane production from sludge with pretreatments. *Energ. Fuel.* 22, 98-102.
65. Jędrzak A., 2007, *Biologiczne przetwarzanie odpadów*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
66. Józwiak M., 2010, *Technologia biogazowa – referat TAIEX*, [http://www.biogaz.com.pl/ attachments/067_Technologia biogazowa -referat TAIEX.pdf](http://www.biogaz.com.pl/attachments/067_Technologia%20biogazowa%20-referat%20TAIEX.pdf), 4.01.2012.
67. Kabouris J.C, Tezel U., Pavlostathis S.G., Engelmann M., Dulaney J.A., Todd A.C., Gillette R.A., 2009 a, Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of municipal sludge and fat, oil, and grease. *Water Environ. Res.* 81(5), 476-485.
68. Kabouris J.C, Tezel U., Pavlostathis S.G., Engelmann M., Dulaney J.A., Gillette R.A., Todd A.C., 2009 b, Methane recovery from the anaerobic codigestion of municipal sludge and FOG. *Bioresour. Technol.* 100, 3701-3705.
69. Kacprzak A., Krzystek L., Ledakowicz S., 2010, Co-digestion of agricultural and industrial waste. *Chem. Pap.* 64(2), 127-131.
70. Karhadkar P.P., Audic J-M., Faup G.M., Khanna P., 1987, Sulfide and sulfate inhibition of methanogenesis. *Water Res.* 21, 1061-1066.
71. Kavacik B., Topaloglu B., 2010, Biogas production from co-digestion of mixture of cheese whey and dairy manure. *Biomass Bioenerg.* 34, 1321-1329.
72. Kayhanian M., Rich D., 1995, Pilot-scale high solids thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste with an emphasis on nutrient requirements. *Biomass Bioenerg.* 8(6), 433-444.
73. Kayhanian M., 1999, Ammonia inhibition in high-solids biogasification – An overview and practical solutions. *Environ. Technol.* 20(4), 355-365.
74. Keep U., Machenbach I., Weisz N., Solheim O.E., 2000, Enhanced stabilisation of sewage sludge through thermal hydrolysis – three years of experience with full scale plant. *Water Sci. Technol.* 42(9), 89-96.
75. Kim M., Ahn Y.-H., Speece R.E., 2002, Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic. *Water Res.* 36, 4369-4385.
76. Kim I., Hwang M., Jang N., Hyun S., Lee S., 2004, Effect of low pH on the activity of hydrogen utilizing methanogens in bio-hydrogen process. *Int. J. Hydrogen Energ.* 29, 1133-1140.
77. Kjeldsen P., Barlaz M. A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen T., 2002, Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 32(4), 297-336.

78. Kontrakt DG ENV.G.4/ETU/2008/0076r., Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land, Raport dla Komisji Europejskiej, <http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf>, 9.02.2012.
79. Krupp M., Schubert J., Widmann R., 2005, Feasibility study for co-digestion of sewage sludge with OFMSW on two wastewater treatment plants in Germany. *Waste Manage* 25, 393-399.
80. Kulikowska D., Klimiuk E., 2008, The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresour. Technol.* 99, 5981-5985.
81. Kumar A., Saroj D. P., Tare V., Bose P., 2006, Treatment of distillery spent-wash by ozonation and biodegradation: significance of pH reduction and inorganic carbon removal before ozonation. *Water Environ. Res.* 78(9), 994-1004.
82. Lafitte-Trouqué S., Forster C.F., 2000, Dual anaerobic co-digestion of sewage sludge and confectionery waste. *Bioresour. Technol.* 71, 77-82.
83. Lahdheb H., Bouallagui H., Hamdi M., 2009, Improvement of activated sludge stabilization and filterability during anaerobic digestion by fruit and vegetable waste addition. *Bioresour. Technol.* 100, 1555-1560.
84. Lebiocka M., Montusiewicz A., Zdeb M., 2010, Anaerobic co-digestion of sewage sludge and old landfill leachate. *Monogr. Pol. J. Environ. Stud.* 2, 141-145.
85. Ledakowicz S., Krzystek L., 2005, Wykorzystanie fermentacji metanowej w utylizacji odpadów przemysłu rolno-spożywczego. *Biotechnologia* 3(70), 165-183.
86. Lettinga G., 2010, The route of anaerobic waste(water) treatment toward global acceptance, in *Environmental Anaerobic Technology, Applications and new developments*, (ed.) Fang H.H.P, Imperial College Press, London, 1-15.
87. Luostarinen S., Luste S., Sillanpää, 2009, 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.
88. Luste S., Luostarinen S., 2010, Anaerobic co-digestion of meat-processing by-products and sewage sludge – Effect of higienization and organic loading rate. *Bioresour. Technol.* 101, 2657-2664.
89. Machnicka A., Grübel K., Suschka J., 2009, The use of hydrodynamic disintegration as a means to improve anaerobic digestion of activated sludge. *Water SA* 35(1), 129-132.
90. Mallick P., Akunna J.C., Walker G.M., 2010, Anaerobic digestion of distillery spent wash: Influence of enzymatic pre-treatment of intact yeast cells. *Bioresour. Technol.* 101, 1681-1685.
91. Mason C.A., Hamer G., Bryers J.D., 1986, The death and lysis of microorganism in environmental process. *FEMS Microbiol. Rev.* 39, 373-401.
92. Mata-Alvarez J., 1987, A dynamic simulation of a two-phase anaerobic digestion system for solid wastes. *Biotech. Bioeng.* 30, 844-851.

93. Mata-Alvarez J., 2003, Fundamentals of the anaerobic digestion process, in *Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste*, (ed.) Mata-Alvarez J., IWA Publishing, London, 1-20.
94. McDonald T., Achari G., Abiola A., 2008, Feasibility of increased biogas production from the co-digestion of agricultural, municipal and agro-industrial wastes in rural communities. *J. Environ. Eng. Sci.* 7, 263-273.
95. Misi S.N., Forster C.F., 2001, Batch co-digestion of multi-component agro-wastes. *Bioresour. Technol.* 80, 19-28.
96. Mohan S., Bindhu B.K., 2008, Effect of phase separation on anaerobic digestion of kitchen waste. *J. Environ. Eng. Sci.* 7, 91-103.
97. Mohana S., Acharya B.K., Madamwar D., 2009, Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications. *J. Hazard. Mater.* 163, 12-25.
98. Monitor Polski 2006, nr 90, poz. 946.
99. Montusiewicz A., 2008, Environmental factors affecting the biomethanization process. *Arch. Environ. Protect.* 34(3), 265-279.
100. Montusiewicz A., Lebiocka M., Pawłowska M., 2008, Characterization of the biomethanization process in selected waste mixtures. *Arch. Environ. Protect.* 34(3), 49-61.
101. Montusiewicz A., Lebiocka M., Rożej A., Zacharska E., Pawłowski L., 2010, Freezing/thawing effects on anaerobic digestion of mixed sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 101, 3466-3473.
102. Montusiewicz A., Lebiocka M., 2011, Co-digestion of intermediate landfill leachate and sewage sludge as a method of leachate utilization. *Bioresour. Technol.* 102, 2563-2571.
103. Mshandete A., Kivaisi A., Rubindamayugi M., Mattiasson B., 2004, Anaerobic batch co-digestion of sisal pulp and fish wastes. *Bioresour. Technol.* 95, 19-24.
104. Murto M., Björnsson L., Mattiasson B., 2004, Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure. *J. Environ. Manage* 70, 101-107.
105. Nah I.W., Kang Y.W., Hwang K.Y., Song W.K., 2000, Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Water Res.* 34(8), 2362-2368.
106. Neves L., Oliveira R., Alves M.M., 2006, Anaerobic co-digestion of coffee waste and sewage sludge. *Waste Manage* 26, 176-181.
107. Nielsen H.B., Angelidaki I., 2008, Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition. *Bioresour. Technol.* 99, 7995-8001.
108. Oleszkiewicz J.A., Reimers R.S., Bartoszewski K., 1998, Beztlenowa stabilizacja osadów, w *Podstawy oraz praktyka przeróbki i zagospodarowania osadów, Materiały międzynarodowego seminarium szkoleniowego*, LEM s.c., Kraków, 10-1-10-27.
109. Operation of municipal wastewater treatment plants, 1990, Manual of practice No. 11, vol. III, Water Pollution Control Federation, USA.

110. Owens J.M., Chynoweth D.P., 1993, Biochemical methane potential of municipal solid-waste (MSW) components. *Water Sci. Technol.* 27, 1-14.
111. Park N.D., Thring R.W., Garton R.P., Rutherford M.P., Helle S.S., 2011, Increased biogas production in a wastewater treatment plant by anaerobic co-digestion of fruit and vegetable waste and sewer sludge – a full scale study. *Water Sci. Technol.* 64(9), 1851-1856.
112. Pecharaply A., Parkpian P., Annachhatre A.P., Jugsujinda A., 2007, Influence of anaerobic co-digestion of sewage and brewery sludges on biogas production and sludge quality. *J. Environ. Sci. Health Part A* 42, 911-923.
113. Pérez-Elvira S.I., Nieto Diez P., Fdz-Polanco F., 2006, Sludge minimization technologies. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 5, 375-398.
114. PN-EN ISO 11734:2003 Jakość wody. Oznaczanie "całkowitej" biodegradacji beztlenowej związków organicznych w osadzie przefermentowanym. Metoda z pomiarem wytworzonego biogazu.
115. Prasad G., Rajput R., Chopra A.K., 2007, Alternative economic technology for treatment of distillery effluent to prevent surface and ground water pollution. *J. Appl. Sci. Environ. Manage* 11(3), 35-39.
116. Rintala J.A., Järvinen K.T., 1996, Full-scale mesophilic anaerobic co-digestion of municipal solid waste and sewage sludge: methane production characteristics. *Waste Manage Res.* 14(2), 163-170.
117. Rocznik Statystyczny RP, 2011, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa.
118. Romano R.T., Zhang R., 2008, Co-digestion of onion juice and wastewater sludge using an anaerobic mixed biofilm reactor. *Bioresour. Technol.* 99, 631-637.
119. Rosenwinkel K.H., Meyer H., 1999, Anaerobic treatment of slaughterhouse residues in municipal digesters. *Water Sci. Technol.* 40(1), 101-111.
120. Rożej A., Montusiewicz A., Lebiocka M., 2008, Characteristics of microbial communities in biomethanization process. *Arch. Environ. Protect.* 34(3), 299-307.
121. Rulkens W., 2008, Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: overview and assessment of the various options. *Energ. Fuel.* 22, 9-15.
122. Salminen E., Rintala J., 2002, Anaerobic treatment of organic solid poultry slaughterhouse waste – a review. *Bioresour. Technol.* 83, 13-26.
123. Salsabil M.R., Laurent J., Casellas M., Dagot C., 2010, Techno-economic evaluation of thermal treatment, ozonation and sonification for the reduction of wastewater biomass volume before aerobic or anaerobic digestion. *J. Hazard. Mater.* 174, 323-333.
124. Schafer P.L., Farrell J.B., Newman G., Vandenberg S., 2002, Advanced anaerobic digestion performance comparisons. WEFTEC.02, Conference Proceedings, Annual Technical Exhibition & Conference, 75th, Chicago, IL, United States, Sept. 28-Oct. 2, 3071-3087.
125. Schmidt A.S., Thomsen A.B., 1998, Optimization of wet oxidation pretreatment of wheat straw. *Bioresour. Technol.* 64, 139-151.

126. Schmit K.H., Ellis T.G., 2001, Comparison of temperature phased and two phase anaerobic co-digestion of primary sludge and municipal solid waste. *Water Environ. Res.* 73(3), 314-321.
127. Siegrist H., Vogt D., Garcia-Heras J.L., Gujer W., 2002, Mathematical model for meso- and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1113-1123.
128. Silvestre G., Rodriguez-Abalde A., Fernández B., Flotats X., Bonmati A., 2011, Biomass adaptation over anaerobic co-digestion of sewage sludge and trapped grease waste. *Bioresour. Technol.* 102, 6830-6836.
129. Sosnowski P., Klepacz-Smolka A., Kaczorek K., Ledakowicz S., 2008, Kinetic investigations of methane co-fermentation of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste. *Bioresour. Technol.* 99, 5731-5737.
130. Sosnowski P., Wieczorek A., Ledakowicz S., 2003, Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste. *Adv. Environ. Res.* 7, 609-616.
131. Soto M., Méndez R., Lema J.M., 1993, Methanogenic and non-methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimental set up. *Water Res.* 27 (8), 1361-1376.
132. Speece R.E., 1996, *Anaerobic Technology for Industrial Wastewaters*. Archae Press, Nashville, TN, 29-58.
133. Surmacz-Górska J., 2001, Degradacja związków organicznych zawartych w odciekach z wysypisk. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, vol.5, Lublin.
134. Szyć J., 2003, Ocieki ze składowisk odpadów komunalnych. Monografia. Dział Wydawnictw IOŚ, Warszawa.
135. Takoni K.A., Zappi M.E., French W.T., Brown L.R., 2007, Feasibility of methanogenic digestion applied to a low pH acetic acid solution. *Bioresour. Technol.* 98, 1579-1585.
136. Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., 2003, *Wastewater Engineering – treatment and reuse*. New York: Metcalf and Eddy. McGraw-Hill.
137. Twardowska I., Schramm K.W., Berg K., 2004, Sewage sludge, in *Solid Waste: Assessment, Monitoring and Remediation*, (eds.) Twardowska, Allen, Kettrup, Lacy, Elsevier, 239-255.
138. Vavilin V.A., Rytov S.V., Lokshina L.YA., Rintala J.A., Lyberatos G., 2001, Simplified hydrolysis models for the optimal design of two-stage anaerobic digestion. *Water Res.* 35(17), 4247-4251.
139. *Water Pollution Control, Wastewater Treatment Course*, Warsaw, 1994.
140. WE 1069/2009, Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady WE z dnia 21.10.2009 r., określające przepisy sanitarne dotyczące produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego, nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi i uchylające rozporządzenie (WE) nr 1774/2002.

141. Wei Y., Van Houten R.T., Borger A.R., Eikelboom D.H., Fan Y., 2003, Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment. *Water Res.* 37, 4453-4467.
142. Westermann P., Ahring B.K., Mah R.A., 1989, Temperature compensation in *Methanosarcina barkeri* by modulation of hydrogen and acetate affinity. *Appl. Environ. Microbiol.* 55, 1262-1266.
143. White Paper on High Performance Anaerobic Digestion, 2004, Water Environment Federation, Bioenergy Subcommittee. Working Document as of January 15, 1-17.
144. Xie R.J., Xing Y.J., Ghani Y.A., Ooi K., Ng S.W., 2007, Full-scale demonstration of an ultrasonic disintegration technology in enhancing anaerobic digestion of mixed primary and thickened secondary sewage sludge. *J. Environ. Eng. Sci.* 6, 533-541.
145. Yadavika, Santosh, Sreekrishnan T.R., Sangeeta K., Vineet R., 2004, Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques – a review. *Bioresour. Technol.* 95, 1-10.
146. Yang K., Yu Y., Hwang S., 2003, Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese-whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation. *Water Res.* 37, 2467-2477.
147. Zhang R., El-Mashad H.M., Hartman K., Wang F., Liu G., Choate C., Gamble P., 2007, Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 98, 929-935.
148. Zupančič G.D., Uranjek-Ževart N., Roš M., 2008, Full-scale co-digestion of organic waste and municipal sludge. *Biomass Bioenerg.* 32, 162-167.