

Wpływ kofermentacji substratów rolniczych na produkcję biogazu oraz skład odcieków z odwadniania pofermentu

Influence of co-digestion of agricultural substrates on biogas production and composition of effluents from dewatering of the digestate

Anna Wilińska-Lisowska, Krzysztof Czerwionka^{*)}

Słowa kluczowe: biogazownia, frakcje azotu organicznego, DON, CON, kofermentacja, fermentacja metanowa.

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu fermentacji odpadów wykorzystywanych w biogazowniach rolniczych na wielkość produkcji biogazu oraz stężenie azotu w odciekach z odwadniania masy pofermentacyjnej. Szczególną wagę zwrócono na frakcje azotu organicznego. W badaniach wykorzystano dwa rodzaje substratów: gnojowicę bydlęcą oraz kiszonkę kukurydzy. Wykazano, że substraty te przyczyniły się do wzrostu produkcji biogazu i zawartości metanu. W trakcie badań nie zaobserwowano zahamowania procesu fermentacji. We frakcji ciekłej pofermentu niezależnie od składu substratu, dominującą formą azotu był azot amonowy (od 60% do 90% azotu ogólnego). W odniesieniu do frakcji azotu organicznego stwierdzono, że dla odcieków zdecydowanie dominowała frakcja koloidalna (CON), która dla wszystkich testów odnotowała znaczący wzrost w stosunku do wartości początkowych. Dla testu kofermentacji wykazano wzrost stężenia biogazu i metanu, jednak dozowanie gnojowicy bydlęcej oraz kiszonki kukurydzy przyczynił się do przyrostu stężeń frakcji azotu organicznego w stosunku do stężeń w teście kontrolnym (samego inokulum), co może wiązać się ze wzrostem kosztów jego usuwania w części biologicznej oczyszczalni.

Keywords: biogas plant, organic nitrogen fractions, DON, CON, co-digestion, methane fermentation.

Abstract

The aim of this study was to determine the impact of the fermentation of waste used in agricultural biogas plants on the amount of biogas production and nitrogen concentration in reject water from the dewatering of digestate. A special attention was paid to organic nitrogen fractions. Two types of substrates were used in the study: cow manure and corn silage. These substrates were shown to increase biogas production and methane content. No inhibition of the fermentation process was observed during the study. In the liquid fraction of the digestate, irrespective of the substrate composition, the dominant form of nitrogen was ammonium nitrogen (from 60% to 90% of total nitrogen). With regard to the organic nitrogen fraction, it was found that for the leachate the colloidal fraction (CON) was by far the dominant one, which for all tests recorded a significant increase compared to the initial values. For the co-digestion test, an increase in biogas and methane concentrations was shown, but the dosing of cattle slurry and maize silage contributed to an increase in the concentrations of the organic nitrogen fraction compared to the concentrations in the control test (inoculum alone), which may be related to an increase in the cost of its removal in the biological part of the treatment plant.

Wstęp

Z roku na rok obserwuje się rozwój technologii produkcji biogazu, która w ostatnich latach traktowana jest jako atrakcyjne źródło odnawialnej energii. W 2018 r. w Europie liczba biogazowni wynosiła ponad 18 tys. (o łącznej zainstalowanej mocy ok. 11 000 MW) [12]. Wśród wszystkich biogazowni w Europie dominują biogazownie rolnicze, wykorzystujące odpady z przemysłu rolno-spożywczego i produkcji zwierzęcej [27]. Aż 72% surowców wykorzystywanych do produkcji biogazu pochodzi z sektora rolniczego (kiszonka, gnojowica, odpady rolnicze itp.), 16 % funkcjonuje w oparciu o biomasę z oczyszczalni ścieków, a 8% to biogazownie przy składowiskach odpadów [12]. Bardzo dynamiczny wzrost biogazowni rolniczych obserwuje się również w Polsce. Pod koniec 2019 r. liczba tego typu biogazowni wynosiła 103, wyprodukowano 306,395 mln m³ biogazu, a całkowita moc energii elektrycznej wytworzonej z biogazu rolniczego wyniosła 646,284 GWh [18].

W przypadku fermentacji metanowej, procesy przemiany materii organicznej w biogaz realizowane na drodze biologicznej, przy udziale mikroorganizmów. Złożone procesy hydrolizy, kwasogenezy, acetogenezy i metanogenezy są dobrze znane i opisane. Podczas fermentacji metanowej przekształcane są różne rodzaje odpadów, m.in. surowce pochodzące z biomasy roślinnej, odchodów zwierzęcych, odpadów organicznych (np. z przemysłu spożywczego), odpadów poubojowych lub osadów powstających w trakcie oczyszczania ścieków. Głównym produktem fermentacji metanowej jest biogaz, składający się głównie z metanu (CH₄) i dwutlenku węgla (CO₂). Produktem ubocznym jest bogaty w składniki odżywcze poferment, który wymaga końcowego zagospodarowania [5, 30]. Biogaz może być przekształcony w różne produkty energetyczne, takie jak ciepło (spalanie), energia elektryczna i ciepło (układy kogeneracyjne: CHP), energia elektryczna (turbiny), gaz ziemny (przez oddzielenie CO₂) lub paliwa (np. przez zwiększenie frakcji metanu) [14, 17].

^{*)} mgr inż. Anna Wilińska-Lisowska – Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
dr hab. inż. Krzysztof Czerwionka – e-mail:krzysztof.czerwionka@pg.edu.pl

Istnieje możliwość zwiększenia produkcji biogazu w biogazowniach komunalnych, poprzez wykorzystanie jako wsad innych odpadów, np. pochodzenia rolniczego, przemysłowego czy komunalnego, poddanych kofermentacji z osadami ściekowymi [20; 21]. Kofermentacja kilku produktów może być skutecznym sposobem na zwiększenie wydajności biogazowej, a tym samym efektu energetycznego, w stosunku do monofermentacji danego produktu. Substraty, które poddaje się wspólnej fermentacji, oddziałują na siebie, uzupełniają się wzajemnie w składniki pokarmowe niezbędne bakteriom. Odpady organiczne, które charakteryzują się szybkim wzrostem produkcji biogazu w procesie kofermentacji, mogą także stanowić formę swoistego „zapasu energii”. Jest ona wykorzystywana w okresach zwiększonego zapotrzebowania na energię elektryczną lub w przypadku istotnego spadku produktywności komór fermentacyjnych. Pomimo wielu zalet procesu kofermentacji, jego przeprowadzenie wymaga utrzymania określonego reżimu środowiskowego i zachowania wielu parametrów na poziomie optymalnym dla mikroorganizmów przeprowadzających proces [22].

Produkty uboczne procesu fermentacji w biogazowniach rolniczych stanowią większy problem dla środowiska przyrodniczego niż w biogazowniach komunalnych, zwykle zlokalizowane na terenie oczyszczalni ścieków. W biogazowniach tych najczęściej stosuje się odwadnianie pofermentu i niezależne zagospodarowanie frakcji stałej (np. poprzez spalanie lub kompostowanie) i ciekłej (kierowanej do głównego ciągu oczyszczalni ścieków). Natomiast w biogazowniach rolniczych często spotykanym problem jest nadprodukcja pofermentu, spowodowana dużą ilością substratów, często zwożonych do biogazowni z odległych terenów. Powstający poferment najczęściej zagospodarowany jest do nawożenia pól uprawnych, zlokalizowanych w pobliżu biogazowni. Wynika to z wysokich kosztów transportu uwodnionego pofermentu. Rozwiązaniem może być odwadnianie odpadu przefermentowanego, a następnie oddzielne zagospodarowanie frakcji odwodnionej i odcieków. Zagospodarowanie frakcji stałej stanowi znacznie mniejszy problem. Ze względu na niskie uwodnienie może ona być suszona i spalana (jako biopaliwo) lub wykorzystana bezpośrednio jako nawóz organiczny lub po kompostowaniu [31; 33].

Celem pracy jest określenie wpływu kofermentacji wybranych substratów wykorzystywanych w biogazowniach rolniczych na wzrost produkcji biogazu w biogazowni komunalnej, z uwzględnieniem zmian stężenia azotu, w tym frakcji azotu organicznego, w odciekach pochodzących z odwadniania pofermentu.

Metodyka badań

Materiał badawczy

Badania procesu kofermentacji przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. Wykonano cztery testy wsadowe, które różniły się udziałem analizowanych substancji we wsadzie do reaktora (tab. 1). Jako materiał wsadowy wykorzystano surowce wykorzystywane w biogazowniach rolniczych: (1) gnojowicę bydlęcą oraz (2) kiszonkę kukurydzy. Substraty rozcieńczano wodą, w celu uzyskania początkowej wartości suchej masy na poziomie 5%. Jako inokulum zastosowano osad z zamkniętych komór fermentacyjnych komunalnej oczyszczalni ścieków, zlokalizowanej w rejonie Warszawy.

Tablica 1 Skład wsadu w reaktorach dla poszczególnych testów
Table 1 The feedstock in reactors for the tests

Substrat	Test I	Test II	Test III	Test IV
Inokulum	6,5 dm ³ (79,10 g smo)	6,5 dm ³ (79,10 g smo)	6,5 dm ³ (79,10 g smo)	6,5 dm ³ (79,10 g smo)
Woda wodociągowa	-	0,38 dm ³	0,58 dm ³	0,96 dm ³
Gnojowica bydlęca	-	-	0,61 dm ³ (35,93 g smo)	0,61 dm ³ (35,93 g smo)
Kiszonka kukurydzy	-	55,52 g (15,63 g smo)	-	55,52 g (15,63 g smo)

Stanowisko badawcze

Badania prowadzono w skali laboratoryjnej na stanowisku, obejmującym dwa reaktory fermentacji beztlenowej, pracujących w systemie wsadowym (nie przepływowym). Pojemność reaktora wynosi 10 dm³ (czynna 8 dm³). Reaktory wykonane zostały ze stali nierdzewnej. Komora reaktora mieszana była za pomocą mieszadeł typu łopatkowego, a temperatura utrzymywana na założonym poziomie (35-360C), za pomocą płaszcza wodnego. Objętość wyprodukowanego biogazu odczytywano za pomocą wyskalowanych tub pomiarowych. Okresowo wykonywano pomiar składu biogazu z tub (w zakresie CH₄, CO₂, NH₃, H₂S) za pomocą miernika Geotech GA5000 (Geotechnical Instruments (UK)).

Metodyka badań pofermentu

Wykonano cztery testy wsadowe, ukierunkowane na sprawdzenie wpływu poszczególnych składników wsadu w procesie kofermentacji na wzrost produkcji biogazu oraz na skład odcieków. W pierwszym teście (test I) określono parametry bazowe (tło), związane z procesem fermentacji materii organicznej zawartej w inokulum. W kolejnych testach do inokulum dodawano poszczególne analizowane substraty tj. kiszonkę kukurydzy (test II), gnojowicę bydlęcą (test III), oraz gnojowicę wraz z kiszonką kukurydzy (test IV). W celu ułatwienia porównania wpływu poszczególnych substratów, ich wprowadzona objętość (masa) w poszczególnych testach była taka sama.

Każdy test prowadzono przez 10 dni. W trakcie jego trwania codziennie mierzono objętość powstającego biogazu, a okresowo (codziennie na początku i raz na dwa dni pod koniec testu) sprawdzano jego jakość. W określonych odstępach czasowych pobierano próbki pofermentu do szczegółowej analizy, za pomocą zaworu spustowego (objętość pobranej próbki uwzględniano w bilansie produkcji biogazu). W próbce tej oznaczano odczyn, następnie poddawano ją separacji mechanicznej, w której wyodrębniono fazę stałą i fazę ciekłą. Separację mechaniczną prowadzono przy pomocy wirówki laboratoryjnej Jouan C3i (Thermo Electron Corporation). Zgodnie z wcześniejszymi badaniami przyjęto prędkość wirowania wynoszącą 4000 obr./min. i czas wirowania 30 min [32]. Uzyskane odcieki poddano dalszej analizie. W próbce wyjściowej oznaczono stężenie azotu ogólnego (TN_{RW}), a w filtracie powstałym przez sączenie przez sączek o wielkości porów 0,45 μm wykonano oznaczenia stężenia azotu amonowego (NH₄-N), LKT oraz ChZT rozpuszczonego (ChZT_p) za pomocą testów kuwetowych firmy Hach Lange na spektrofotometrze DR20000. W celu oznaczenia poszczególnych frakcji azotu organicznego, ciecz nadosadową poddano filtracji przez filtry nitrocelulozowe firmy Millipore (Billerica, MA) o porach wielkości 0,1 i 1,2 μm. Dla uzyskanych filtratów wykonano także oznaczenie azotu ogólnego (TN_{0,1} i TN_{1,2}) przy zastosowaniu analizatora TOC z przystawką do oznaczania TN (SHIMADZU Corporation, Japonia). Metodyka analityczna zastosowania przez firmy Hach Lange (Germany) i SHIMADZU (Japan), bazowała na the Standard Methods for Examination of Water and Wastewater [4].

Sekwencjonowanie azotu organicznego

Azot organiczny ze względu na swój stan fizyczny można podzielić na frakcję rozpuszczoną (dissolved organic nitrogen – DON), koloidalną (colloidal organic nitrogen – CON) i zawieszinową (particulate organic nitrogen – PON). Zgodnie z zalecanymi do rozdzielenia poszczególnych frakcji azotu organicznego wykorzystuje się sączki o różnych wielkościach porów. Filtrat z sączka o wielkości porów 0,1 μm traktuje się jako frakcję rozpuszczoną, natomiast zawieszina na sączku 1,2 μm jako frakcję w zawieszinie [11]. Na podstawie uzyskanych wyników analiz odcieku z odwadniania pofermentu stężenia poszczególnych frakcji azotu organicznego obliczono z następujących zależności:

$$\begin{aligned} \text{PON} &= \text{TN}_{\text{RW}} - \text{TN}_{1,2} \\ \text{CON} &= \text{TN}_{1,2} - \text{TN}_{0,1} \\ \text{DON} &= \text{TN}_{0,1} - \text{NH}_4\text{-N} \end{aligned}$$

Wyniki badań

Produkcja i skład biogazu

Najistotniejszym, potencjalnym wpływem procesu kofermentacji jest wzrost produkcji biogazu oraz zawartości w nim metanu. W prezentowanych badaniach produkcja biogazu była szczególnie wysoka w początkowym okresie trwania testu – do 4 dnia (rys. 1A). Test kontrolny (test I) wykazał, że inokulum nadal zawierało materię organiczną podatną na rozkład beztlenowy, jednak jej poziom nie był wysoki. W teście tym dobową produkcję biogazu spadała z 0,8 dm³/d do ok. 0,3 dm³/d po 4 dniach trwania testu (rys. 1A). Dodatek do fermentacji kiszonki kukurydzy (Test II), zwiększył produkcję biogazu w trakcie pierwszych trzech dni eksperymentu o ponad 4-krotnie, w stosunku do inokulum. Zasadnicza część dostępnego w kiszonce kukurydzy substratu organicznego wyczerpała się po ok. czterech dniach, jednak dobowy przyrost objętości produkcji biogazu nadal był ok. 2-krotnie wyższy w stosunku do inokulum (rys. 1A). W trakcie pierwszych trzech dni badań po dodaniu gnojowicy bydłowej (test III) zaobserwowano jeszcze większy wzrost produkcji biogazu w porównaniu do dodatku samej kiszonki. Wzrost ten wyniósł od 40% w pierwszym dniu do 20% w trzecim dniu eksperymentu. Jednak po czterech dniach produkcja biogazu ustabilizowała się na poziomie zbliżonych do testu II. Przy analizie wielkości produkcji biogazu należy uwzględnić ponad 2-krotnie większe stężenie suchej masy organicznej w dodanej do reaktora gnojowicy w stosunku do kukurydzy. Dla procesu kofermentacji gnojowicy bydłowej i kiszonki kukurydzy (test IV) zaobserwowano wyższy początkowy wzrost produkcji biogazu, osiągający 10-krotność w odniesieniu do testu I, a jednocześnie obyło to ponad 2-krotnie wyższą wartość w odniesieniu do kiszonki i ok. 1,5 razy wyższą do gnojowicy (rys. 1A). Także dla tych kosubstratów zasadniczy okres intensywnej produkcji biogazu zakończył się po 4 dniach. W końcowym etapie badań produkcja biogazu spadła 8-krotnie wynosiła ok. 1 dm³/d, jednak i tak była wyższa niż w testach I – III w tym samym okresie badań.

Na podstawie wyników pomiarów ilości i jakości produkowanego biogazu sporządzono krzywe akumulacji biogazu oraz metanu dla 10

dni trwania eksperymentu (rys. 1B i D). Efektywność produkcji biogazu w kofermentacji była najwyższa w czasie 2-4 dni. W tym czasie wytworzono ok. 70-80% całkowitej produkcji biogazu. Jednocześnie dla testów II – IV po 8 dniach odnotowano już ponad 90% całkowitej produkcji. Proces był zatem najbardziej wydajny przez prawie cały okres trwania testów, a dalsza produkcja była bardzo niska, ze względu na wyczerpanie substratów.

Ważnym parametrem świadczącym o aktywności metabolicznej mikroorganizmów prowadzących proces fermentacji metanowej jest ilość usuniętej materii organicznej, wyrażonej jako sucha masa (sm) i sucha masa organiczna (smo). W przypadku próby kontrolnej, podczas 10-dniowej fermentacji usunięto ok. 7% sm i ok. 26% smo. Po dodaniu kiszonki kukurydzy efektywność ta wynosiła odpowiednio ok. 14% sm oraz ok. 41% smo. Dla fermentacji gnojowicy bydłowej uzyskano wyniki na poziomie ok. 10% sm oraz ok. 29% dla smo. Jednocześnie, na podstawie bilansu masowego, możliwe było określenie efektywności usuwania suchej masy organicznej w odniesieniu do poszczególnych składników substratu. Dla kiszonki kukurydzy uzyskano wartość 32%, a dla gnojowicy 21%. Wskazuje to na dużą zawartość materii organicznej podanej na rozkład beztlenowy, której zasadnicza część uległa rozkładowi w ciągu pierwszych 10 dni prowadzonego procesu.

Metodyka wykonania badań w poszczególnych testach umożliwiła obliczenie jednostkowej produkcji biogazu (JPB) i metanu (JPM) w odniesieniu do poszczególnych składników wsadów w procesie kofermentacji. Obliczenia bazowały na bilansie masy, z uwzględnieniem faktu, że w kolejnych testach udział wcześniejszych kosubstratów był taki sam:

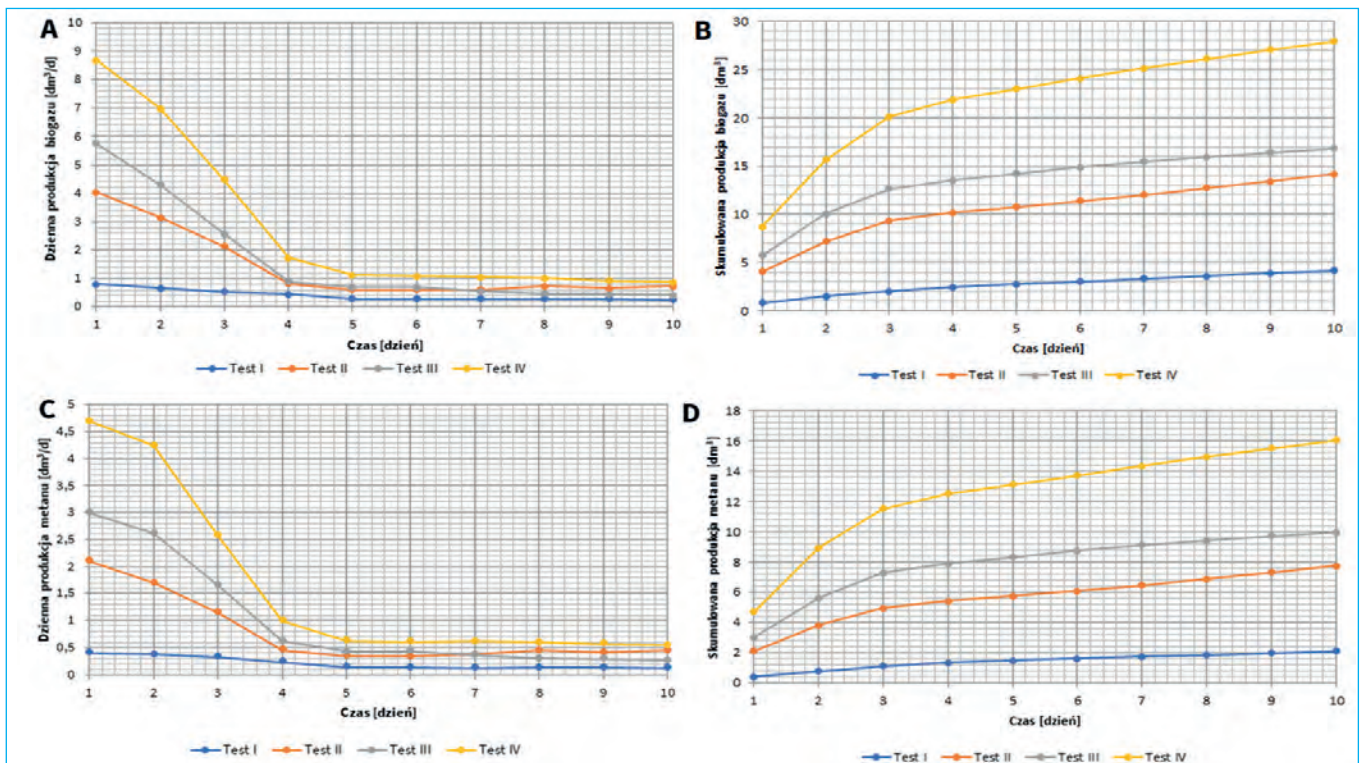
$$JPB_i (JPM_i) = (VB(M)_{,i} - VB(M)_{,1}) / smo_{dodana,i} \quad [dm^3/kg \text{ smo}]$$

gdzie:

i – numer testu (kosubstratu), dla i=2, 3 i 4 (i=1 to fermentacja samego inokulum),

VB(M)_i – sumaryczna objętość wytworzonego biogazu (metanu) w czasie trwania testu nr i, [dm³],

smo_{dodana,i} – sucha masa organiczna danego kosubstratu wprowadzona do reaktora, [kg smo_{dodanej}].



Rys. 1 Dzienna produkcja biogazu (A) i metanu (C) oraz skumulowana produkcja biogazu (B) i metanu (D) dla wszystkich testów.

Fig. 1 Daily production of biogas (A) and methane (C) and accumulation curves of biogas (B) and methane production (D).

Otrzymane jednostkowe wartości produkcji biogazu i metanu dla poszczególnych testów przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2 Jednostkowa produkcja biogazu i metanu w trakcie fermentacji metanowej ($T=36^{\circ}\text{C}$, czas=10d).

Tab. 2 Specific production of biogas and methane during methane fermentation ($T=36^{\circ}\text{C}$, time=10d)

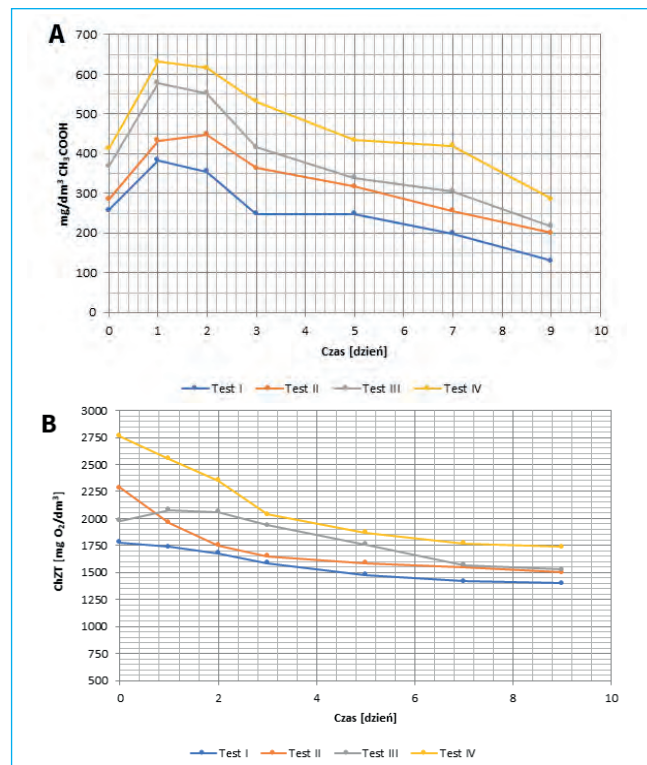
Wsad	Test I	Test II	Test III	Test IV
	JPB, dm^3 / kg smododanej			
Wszystkie substraty	52,21	149,13	145,99	213,80
Kiszonka kukurydzy	-	639,51	-	-
Gnojowica bydłęca	-	-	352,47	-
Kiszonka kukurydzy + Gnojowica bydłęca	-	-	-	461,67
JPM, $\text{dm}^3 \text{CH}_4 / \text{kg}$ smododanej				
Wszystkie substraty	26,57	81,72	86,64	122,85
Kiszonka kukurydzy	-	360,82	-	-
Gnojowica bydłęca	-	-	218,89	-
Kiszonka kukurydzy + Gnojowica bydłęca	-	-	-	270,55

Na podstawie wykonanej analizy stwierdzono, że najlepszym wsadem z uwagi na wielkość jednostkowej produkcji biogazu jest kiszonka kukurydzy. Z każdego kilograma tego substratu, wyprodukowano $0,64 \text{ m}^3$ biogazu. Zdecydowanie niższe wartości uzyskano dla samej gnojowicy bydłowej ($0,35 \text{ m}^3/\text{kg}$ sm_{dodanej}). Jednostkowa produkcja biogazu przy kofermentacji gnojowicy bydłowej i kiszonki kukurydzy wynosiła $0,46 \text{ m}^3/\text{kg}$ sm_{dodanej}. Na podstawie bilansu masy można wykazać, że jest to wartość nieznacznie wyższa (ok. 5%) w stosunku do efektywności czystych substratów. Także pod kątem potencjału produkcji metanu najlepszym substratem okazała się kiszonka kukurydzy ($0,36 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{kg}$ sm_{dodanej}). Otrzymana wartość jest zbliżona do wartości literaturowych np. $376,5 \text{ dm}^3/\text{kg}$ sm_{dodanej} [25]; $0,45\text{-}0,70 \text{ m}^3/\text{kg}$ sm_{dodanej} [16]; $133\text{-}271 \text{ dm}^3 \text{CH}_4/\text{kg}$ sm_{dodanej} [15]. Zdecydowanie niższe wartości uzyskano dla zastosowanej w badaniach gnojowicy bydłowej ($0,22 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{kg}$ sm_{dodanej}). Álvarez i in. [3], wykazali, że potencjał metanowy dla gnojowicy świńskiej wynosi między $0,67\text{--}0,62 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{kg}$ sm_{dodanej}. Z kolei Moller i in. [23], wykazali w swoich badaniach potencjał gnojowicy bydłowej na poziomie $0,36 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{kg}$ sm_{dodanej}. Podobną wartość w swoich badaniach otrzymał również Ferreira i in. [13] ($0,375 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{kg}$ sm_{dodanej}). Jednocześnie wykazano, że właściwości inokulum oraz stosunek substratu do inokulum mogą wpływać na potencjał metanowy obornika. Obornik bydłowy ma niższy potencjał metanowy niż obornik świński, co w swoich badaniach wykazali Callaghan i in. [9] ($0,3 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{kg}$ sm_{dodanej}) oraz Moller i in. [23], ($0,148 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{kg}$ sm_{dodanej}), i są to wyniki zbliżone do wartości otrzymanych w tych badaniach.

Warunki przebiegu procesu fermentacji

Optymalny zakres pH dla procesu fermentacji metanowej wynosi od 5 do 8, natomiast odczyn poniżej 5 może zakłócić aktywność bakterii metanotwórczych i zatrzymać produkcję metanu [26]. We wszystkich wykonanych testach pH zmieniało się od 7,40 do 7,95, zatem utrzymywało się w zalecanym zakresie. Najniższe wartości pH odnotowano podczas pierwszych dni procesu, szczególnie dla testów III i IV. Może to być spowodowane wysoką produkcją LKT, których stężenie jest istotnym parametrem wskazującym na stabilność prowadzonego procesu fermentacji metanowej. Nadmierna ich ilość zakwasa proces i obniża pH do poziomu, który może powodować inhibicję, a nawet zahamowanie procesu [2; 24]. W początkowym okresie badań (1-2 dni), w każdym z testów zaobserwowano wzrost stężenia LKT, a następnie występował systematyczny spadek ich zawartości (rys. 2A). Taka linia trendu związana jest z intensywną produkcją LKT z substratu w fazie acetogenezy i jego zużyciem do produkcji metanu w fazie

metanogenezy, co potwierdza wykres produkcji metanu (rys 1C). Na podstawie porównania tych dwóch wykresów można stwierdzić, że w początkowym okresie dla wszystkich testów przeważa produkcja LKT nad ich zużyciem. Stabilizacja wartości następuje w przedziale optymalnym dla prowadzenia procesu fermentacji. Krzywa zostaje wyplaszczona, a produkcja LKT jest kompensowana ich zużyciem. Jednocześnie przebieg stężenia frakcji rozpuszczonej ChZT wskazuje, że podczas wszystkich testów substancje organiczne były zużywane w procesie fermentacji (rys. 2B). Przy czym największy ubytek występował w testach z udziałem kiszonki kukurydzy.



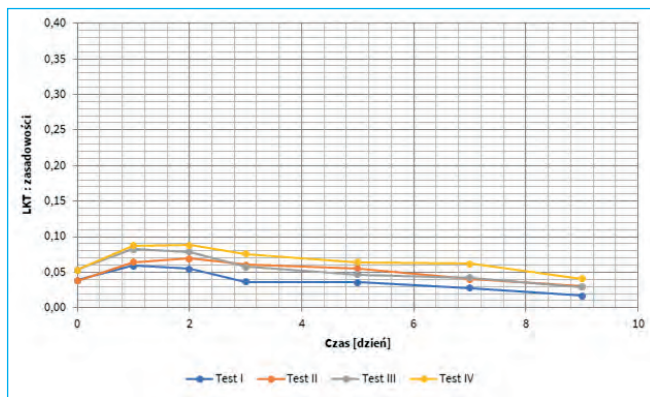
Rys. 2 Dzienna produkcja lotnych kwasów tłuszczowych (A) oraz stężenie ChZT₁(B) dla wszystkich testów.

Fig. 2 Daily volatile fatty acid production (A) and COD₁ concentration (B) for all tests.

W analizowanych badaniach wartości zasadowości nie mieściły się w optymalnym zakresie prezentowanym w literaturze dla typowej, prawidłowo działającej komory fermentacyjnej tj. $40\text{-}80 \text{ mval}/\text{dm}^3$ [10; 28]. Należy zwrócić uwagę na fakt, że dzięki znacznie wyższym niż optymalne wartości zasadowości możliwe było kompensowanie niekorzystnego wpływu wysokiej kumulacji LKT na wartość pH. Należy zatem uznać, że mimo dużych wartości zasadowości brak jest negatywnego wpływu na przebieg procesu, a wręcz poprzez bufor, który ta zasadowość stwarza, ma ona wpływ korzystny. Świadczy o tym stosunek lotnych kwasów tłuszczowych do zasadowości [6]. Według danych literaturowych optymalny zakres stosunku LKT: zasadowości wynosi $0,1\text{--}0,35$ [29], a w niektórych pozycjach można znaleźć zalecenia aby wartość ta była mniejsza niż 0.4. [7;19]. Na rys. 3 przedstawiono stosunek LKT do zasadowości. Wartości we wszystkich czterech testach mieściły się poniżej wartości literaturowych. Tak niskie wartości tej proporcji wskazują, że występująca we wsadzie zasadowość zapewnia odpowiednie buforowanie produkowanego LKT. W efekcie nie stwierdzono inhibicji procesu fermentacji metanowej we wszystkich wykonanych testach.

Przemiany azotu

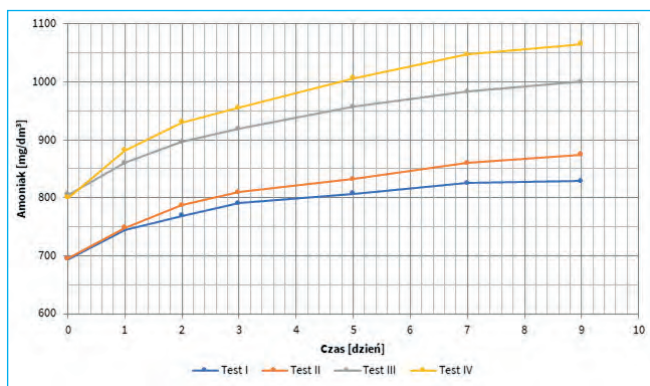
Azot w substracie podlegającym fermentacji metanowej w komorach fermentacyjnych występuje w postaci materii organicznej o różnym stopniu dyspersji (głównie w postaci dużej zawiesiny i cząstek



Rys. 3 Wykres stosunku LKT do zasadowości dla wszystkich testów.
Fig. 3 Changes in the value of VFA:alkalinity for the analyzed tests.

stałych), a także jako azot amonowy (jon amonowy lub gaz amoniak rozpuszczony w cieczy w zależności od stanu równowagi uzależnionej od odczynu). W wyniku procesów zachodzących w trakcie fermentacji materia organiczna ulega biodegradacji do cząstek o mniejszej masie, i ostatecznie jest przekształcana do metanu i dwutlenku węgla. W ramach procesu hydrolizy rozkładowi ulegają także związki organiczne zawierające azot (głównie białka). W efekcie azot organiczny zawarty w materii wsadu przechodzi do frakcji ciekłej, gdzie w zależności od wielkości możemy go zaliczyć do frakcji zawieszinowej (PON), koloidalnej (CON) i rozpuszczonej (DON). Ostatecznie w procesie amonifikacji ulega on rozkładowi z wydzieleniem jonu amonowego.

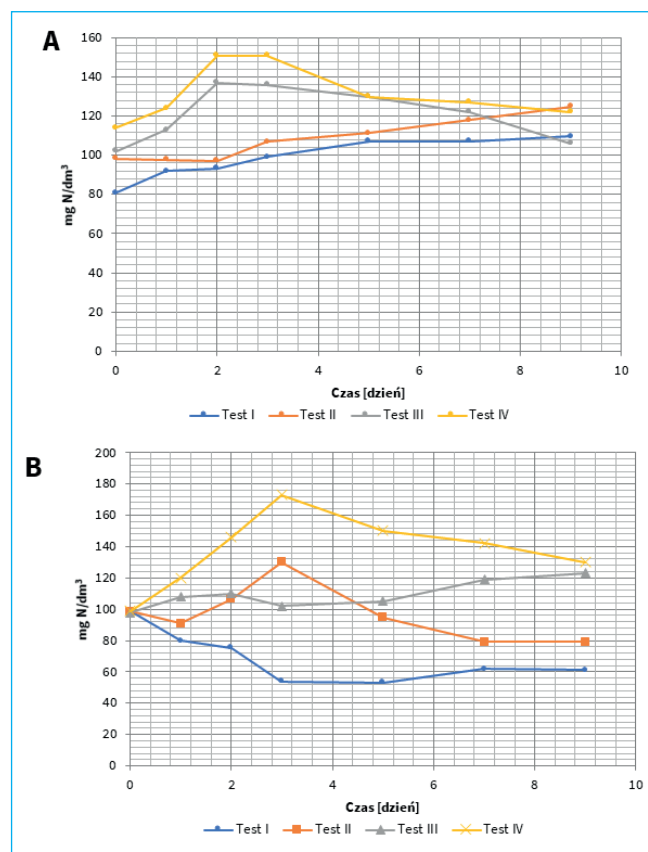
W publikacjach dotyczących kofermentacji najczęściej brak jest informacji o przemianach azotu, lub ograniczają się one jedynie do wskazania stężeń azotu amonowego. Przebieg zmian stężenia azotu amonowego podczas analizowanych badań przedstawiono na rys. 4. Początkowe stężenia azotu amonowego uzależnione są od udziału gnojowicy bydlęcej, przy jej braku wynoszą ok. 700 mg/dm³ (poziom stężenia w inokulum), a po dodaniu tego substratu wzrastają do 800 mg/dm³. Początkowe stężenie azotu amonowego dla samego inokulum jest wartością ponad 3-krotnie wyższą w porównaniu do wartości dla inokulum z komór fermentacyjnych oczyszczalni Penn State University [8]. Dla wszystkich testów występuje wzrost stężenia amoniaku, co potwierdza efektywny przebieg procesu amonifikacji. Końcowe stężenie azotu amonowego dla inokulum wynosiło 829 mg/dm³, co odpowiada przyrostowi o 19,5%. Dla testu II i III przyrost tego wskaźnika wynosił ok. 25%, natomiast najwyższe wartości odnotowano dla testu IV (1065 mg/dm³, co odpowiada wzrostowi o 33%). Azot amonowy stanowił od 60 do prawie 90% azotu ogólnego w analizowanych odciekach. Akhbar i in. [1] uzyskał znacznie niższe udziały azotu amonowego w stosunku do azotu ogólnego (od 16 do 72%), dla odcieków z 11 biogazowni rolniczych. Przy czym dla większości obiektów wartość ta oscylowała ok. 40%. Stężenie jonów amonowych



Rys. 4 Stężenie azotu amonowego dla wszystkich testów.
Fig. 4 Changes in ammonia nitrogen concentration during co-fermentation tests.

wynosiło od 500 do 3100 mgN/dm³, i były porównywalne z wartościami uzyskanymi w trakcie tych badań. W odciekach z biogazowni komunalnych, w których fermentacji poddawana jest mieszanina osadów wstępnych i nadmiernego osadu czynnego, stężenia azotu amonowego były niższe, i wynosiły 647 (±51) mgN/dm³ oraz 889 (±96) mgN/dm³ [11].

Przebieg zmian stężenia frakcji rozpuszczonej i koloidalnej azotu organicznego różni się w zależności od zastosowanego wsadu (rys. 5). W odniesieniu do inokulum wykazano systematyczny wzrost frakcji DON (o 25%) przy jednocześnie znaczącym spadku frakcji CON (o 60%). Takie linie trendu wskazują na kumulację niepodatnych na rozkład w warunkach beztlenowych związków rozpuszczonych zawierających azot. Zastosowanie kiszunki kukurydzy jako wsadu do reaktorów nie wpłynęło na przebieg zmian DON (wzrost o 21%) przy jednoczesnym wzroście wartości początkowej z 80,9 do 98,2 mgN/dm³. Ten substrat powodował początkowy znaczący wzrost frakcji CON (o ponad 30%), jednak w późniejszym okresie uzyskano także tendencję spadkową (łącznie spadek o 25%). Odnosząc te wyniki do testu I oznacza to, że kiszunka kukurydzy wpływa także na wzrost stężenia CON (o ponad 30%), i może świadczyć o występowaniu produktów pośrednich hydrolizy PON mniej podatnych na dalszy rozkład do DON. Zupełnie inny był wpływ zastosowania gnojowicy bydlęcej na przemiany tych frakcji azotu organicznego. W ciągu pierwszych dwóch dni wystąpił znaczący wzrost stężenia DON (o 33%), jednak jego końcowa koncentracja była zbliżona do wartości początkowych. Frakcja CON przez pierwszych pięć dni utrzymywała się na stosunkowo stabilnym poziomie, po czym w końcowym okresie nastąpił systematyczny wzrost, osiągając przyrost o 20% w stosunku do wartości początkowych. Taki przebieg tych linii trendu może wskazywać, że gnojowica zawierała związki organiczne azotu łatwo podatne na hydrolizę do frakcji DON, jednak po ich wyczerpaniu, także dla tego substratu nastąpiła kumulacja frakcji CON (wzrost o 100% w stosunku do inokulum). Po-



Rys. 5 Stężenie frakcji azotu organicznego DON (A) i CON (B) dla wszystkich testów.
Fig. 5 Changes in organic nitrogen concentration in the liquid fraction of digestate during co-fermentation tests DON (A) and CON(B).

twierdzeniem tych hipotez były wyniki testu z kofermentacją kiszonki kukurydzy i gnojowicy bydłowej. Na podstawie bilansu masy można stwierdzić, że trendy zmian dla poszczególnych substratów kumulują się w tym teście, a różnice nie przekraczają 5%. Zatem kofermentacja tych dwóch substratów nie miała wpływu na wzrost podatności frakcji azotu organicznego na hydrolizę i amonifikację.

Wnioski

W niniejszej pracy przedstawiono badania wpływu fermentacji dwóch wybranych odpadów rolniczych (gnojowicy bydłowej oraz kiszonki kukurydzy) wykorzystywanych w biogazowniach rolniczych na wzrost produkcji biogazu w biogazowni komunalnej oraz ich wpływ na zmiany stężenia azotu w odciekach pochodzących z odwadniania pofermentu. W ramach prezentowanych badań wykonano testy kofermentacji przy udziale gnojowicy oraz kiszonki kukurydzy oraz test kontrolny z samym inokulum. We wszystkich testach produkcja biogazu była najbardziej wydajna do ok. 4 dnia trwania testu wsadowego. Zastosowane w testach odpady przyczyniły się do znaczącego wzrostu produkcji biogazu, a także do istotnego wzrostu udziału w nim metanu. Na podstawie bilansu masy wyznaczono wartości JPB i JPM odnoszące się do 1 kg suchej masy organicznej danego kosubstratu, a także określono stopień mineralizacji suchej masy organicznej, który wynosił 31% i 20,8% odpowiednio dla kiszonki kukurydzy i gnojowicy.

W żadnym z testów nie wystąpiła inhibicja procesu fermentacji metanowej. Również hydroliza związków organicznych zawierających azot zawartych we wsadzie do frakcji PON, CON i DON przebiegała bez istotnych zakłóceń. Wskazuje na to znaczący wzrost stężeń tych frakcji w ciągu pierwszych 2-4 dni stosunku do fermentacji samego inokulum (od ponad 100 do prawie 200%).

Dodatek kiszonki kukurydzy nie miał istotnego wpływu na końcowe stężenia frakcji DON. Jednak powodował wzrost stężenia frakcji CON (o ponad 30%). W przypadku gnojowicy wykazano wzrost DON ok. 10%, a CON o ponad 52% w stosunku do końcowych stężeń w teście kontrolnym.

Wykonane badania potwierdziły zasadność stosowania kiszonki kukurydzy oraz gnojowicy kosubstratu w procesie fermentacji realizowanym w biogazowniach rolniczych na wielkości produkcji biogazu oraz metanu w biogazowni komunalnej. Jednocześnie zaobserwowano wzrost stężenia związków azotu w odciekach pochodzących z odwadniania pofermentu z procesu kofermentacji. Może to mieć niekorzystny wpływ na część biologiczną oczyszczalni poprzez dodatkowe obciążenie bioreaktorów azotem amonowym i organicznym.

Podziękowanie

Badania zrealizowano w ramach projektu POIR.04.01.02-00-0022/17 finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020.

LITERATURA

[1] Ahring B.K., Sandberg M., Angelidaki I. 1995. "Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors." *Appl Microbiol Biotechnol* 43: 559–565.

[2] Akhiar Afifi, Battimelli Audrey, Torrijos Michel Carrere Helene. 2017. „Comprehensive characterization of the liquid fraction of digestates from full-scale anaerobic co-digestion.” *Waste Manage.* 59:118–128.

[3] Alvarez J.A., Otero L., Lema J.M. 2010. "A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes." *Bioresour. Technol.* 101(4): 1153–8

[4] APHA 2005. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater." 21th ed. American Public Health Association, Washington, DC, USA

[5] Atelge M. R., Krisa David, Kumar Gopalakrishna, Eskicioğlu Cigdem, Nguyen Dinh Duc, Chang Soon Woong, Atabani A.E., Al-Muhtaseb Alaa H., Unalan S. 2020. "Biogas Production from Organic Waste: Recent Progress and Perspectives." *Waste and Biomass Valorization* 11(3): 1019–1040.

[6] Azarmanesh Reza, Hasani Zonoozi Maryam, Ghiasinejad Hossein. 2020. "Characterization of food waste and sewage sludge mesophilic anaerobic co-

-digestion under different mixing ratios of primary sludge, secondary sludge and food waste." *Biomass and Bioenergy* 139.

[7] Borowski Sebastian, Boniecki Paweł, Kubacki Przemysław, Czyżowska Agata. 2018. "Food waste co-digestion with slaughterhouse waste and sewage sludge: digestate conditioning and supernatant quality" *Waste Manag.* 74: 158–167.

[8] Bai Xuanye, Chen Yen Chjh. 2020. "Synergistic effect and supernatant nitrogen reduction from anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure." *Bioresour. Technol. Reports* 10.

[9] Callaghan F.J., Wase D.A.J., Thayanyithy K., Forster C.F. 1999. "Co-digestion of waste organic solids: batch studies." *Bioresour. Technol.* 67: 117–122.

[10] Chen Ye, Cheng Jay J., Creamer Kurt S. 2007. "Inhibition of anaerobic digestion process: a review." *Bioresour. Technol.* 99:4044–4064.

[11] Czerwionka Krzysztof, Mąkinia Jacek. 2014. "Dissolved and colloidal organic nitrogen removal from wastewater treatment plants effluents and reject waters using physical-chemical processes." *Water Science and Technology* 70(3): 561–568.

[12] European Biogas Association. 2020. "Statistical Report: 2019 European Overview." Brussels, Belgium

[13] Ferreira L., Duarte E., Silva C., Malfeito M. 2007. "Fruit wastes bioconversion for anaerobic co-digestion with pig manure." *Process development for the recycling in decentralised farm scale plants.* In: *Proceedings of the International Conference Progress in Biogas.* Stuttgart, Germany :135–140.

[14] Heiker Mathias, Kraume Matthias, Mertins Anica, Wawer Tim, Rosenberger Sandra. 2021. "Biogas Plants in Renewable Energy Systems—A Systematic Review of Modeling Approaches of Biogas Production." *Appl. Sci.* 11: 3361.

[15] Jędrzak Andrzej, Królik Dariusz. 2010. "Wpływ stopnia rozdrobnienia kolb kukurydzy na wydajność procesu fermentacji." *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego*, 20: 83–92.

[16] Jędrzak Andrzej, Królik Dariusz, Sadecka Zofia, Myszożraj Sylwia, Suchowska-Kisielewicz Monika, Bojarski Jacek. 2014. "Testing of Co-Fermentation of Poultry Manure and Corn Silage" *Civil and Environmental Engineering Reports* 13 (2): 31–47.

[17] Kapoor Rimika, Ghosh Pooja, Kumar Madan, Vijay Virendra Kumar. 2019. "Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: A review." *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 26 (12) : 11631–11661

[18] Krajowe Centrum Wspierania Rolnictwa. 2020. *Rejestr wytwórców biogazu rolniczego.*

[19] Liu Chuanyang, Li Huan, Zhang Yuyao, Liu Can. 2016. "Improve biogas production from low-organic-content sludge through high-solids anaerobic co-digestion with food waste." *Bioresour. Technol.* 219: 252–260.

[20] Masłoń Adam. 2020. "An Analysis of Sewage Sludge and Biogas Production at the Zamość WWTP." *Proceedings of CEE 2019.* CEE 2019. *Lecture Notes in Civil Engineering*, 47: 291–298

[21] Mata-Alvarez J., Dosta J., Güiza M.S., Fonoll X., Peces M., Astals S. 2014. „A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010–2013." *Renew Sustain Energy Rev.* 36: 412–427.

[22] Mata-Alvarez, J.; Mace, S.; Llabres, P. 2000. "Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives." *Bioresour. Technol.* 74: 3–16.

[23] Møller Henrik B., Sommer Sven Gjedde, Ahring B.K. 2004. "Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure." *Biomass Bioenergy* 26 : 485–495

[24] Rajagopal Rajinikanth, Masse Daniel I, Singh Gursharan. 2013. "A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia." *Bioresour. Technol.* 143: 632–641.

[25] Romaniuk Waclaw, Domasiewicz Tadeusz. 2014. „Substraty dla biogazowni rolniczych." *Wyd. Hortpress, Warszawa*

[26] Sambo, A.S.; Garba, B.; Danshehu, B.G. 1995. "Effect of some operating parameters on biogas production rate." *Renew. Energy* 6: 343–344.

[27] Scarlat Nicolae, Dallemand Jean – Francois, Fahl Fernando. 2018. "Biogas: Developments and perspectives in Europe" *Renewable Energy* 129 (A) : 4572472.

[28] Sharma V.K., Testa C., Lastella G., Cornacchia G., Comparato M.P. 2000. "Inclined plug-flow type reactor for anaerobic digestion of semi-solid waste." *Appl. Energy* 65 :173–185.

[29] Switzenbaum Michael S., Giraldo-Gomez Eugenio, Hickey Robert F. 1990. "Monitoring of the anaerobic methane fermentation process." *Enzym. and Microb. Technol.* 12(10): 722–730.

[30] Tabatabaei Meisam, Ghanavati Hossein (Eds.). 2018. "Biogas: Fundamentals, Process and Operation." Springer 6

[31] Tambone Fulvia, Terruzzi Laura, Scaglia Barbara, Adani Fabrizio. 2015. „Composting of the solid fraction of digestate derived from pig slurry: biological processes and compost properties." *Waste Manage.* 35: 55–61.

[32] Tuszyńska Agnieszka, Wilińska – Lisowska Anna, Czerwionka Krzysztof. 2020 "Phosphorus and nitrogen forms in liquid fraction of digestates from agricultural biogas plants." *Environmental Technology.* 1–13.

[33] Zeng Yang, De Guardia Amaury, Dabert Patrick. 2015. "Improving composting as a post-treatment of anaerobic digestate." *Bioresour. Technol.* 201: 293–303.