

**MONIKA SUCHOWSKA-KISIELEWICZ,
ZOFIA SADECKA, ALEKSANDRA SIECIECHOWICZ***

**PODATNOŚĆ NA ROZKŁAD BIOLOGICZNY I POTENCJAŁ
BIOGAZOWY MIESZANIN ODPADÓW**

Streszczenie

Rozwój i wdrożenie czystych technologii produkcji energii jest obecnie ważnym zadaniem. Szczególnie atrakcyjnym źródłem pozyskiwania energii odnawialnej jest proces fermentacji odpadów organicznych. Praktycznie każda substancja organiczna, nie zawierająca inhibitorów, może być substratem wykorzystanym do produkcji biogazu. W artykule przedstawiono wyniki badań podatności na rozkład biologiczny mieszanin odpadów organicznych wyznaczonej testem tlenowym (wskaźnik respiracji tlenowej AT_4) i beztlenowym (potencjał metanowy – BMP).

Słowa kluczowe: odpady organiczne, AT_4 , BMP

WSTĘP

Rozwój i wdrożenie czystych technologii produkcji energii jest obecnie ważnym zadaniem. Do głównych problemów w obszarze energetyki, które należy rozwiązać systemowymi działaniami legislacyjnymi i technicznymi zaliczamy:

- wzrost zapotrzebowania na energię spowodowany szybkim wzrostem gospodarczym,
- wyczerpywanie kopalnianych źródeł energii,
- postępująca degradacja środowiska.

W Polityce Energetycznej Polski 2030, wytyczono trzy główne kierunki działań zmierzające do poprawy bezpieczeństwa energetycznego Polski oraz zmniejszenia negatywnego wpływu sektora energetycznego na środowisko:

- zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych o 20% w stosunku do roku 1990,
- zmniejszenie zużycia energii o 20% w porównaniu z prognozami dla UE na 2020 r.,

* Uniwersytet Zielonogórski, Instytut Inżynierii Środowiska

- zwiększenia udziału odnawialnych źródeł energii do 20% całkowitego zużycia energii w UE, w tym zwiększenie wykorzystania odnawialnych źródeł energii (OZE) w transporcie do 10%, do 2020 roku.

Rozwój wykorzystywania odnawialnych źródeł energii jest jednym z najważniejszych kierunków Polityki Energetycznej Polski do 2030 roku (PEP 2030).

Korzyści wynikające z rozwoju OZE w Polsce mogą stanowić istotny udział w bilansie energetycznym poszczególnych gmin i województw naszego kraju, przyczynić się do zwiększenia bezpieczeństwa energetycznego regionu, a zwłaszcza do poprawy zaopatrzenia w energię na terenach o słabo rozwiniętej infrastrukturze energetycznej. Rozwój OZE może przyczynić się do ożywienia rynku pracy.

Potencjalnie największym odbiorcą energii ze źródeł odnawialnych może być rolnictwo, a także mieszkalnictwo i komunikacja.

Najważniejszymi kryteriami wyboru rodzaju wykorzystywanych odnawialnych źródeł energii są aspekty ekonomiczne i środowiskowe.

Szczególnie atrakcyjnym źródłem pozyskiwania energii odnawialnej jest biomasa pochodząca z odpadów organicznych [Szlachta 2009]. Wykorzystywanie odpadów jako źródła energii odnawialnej umożliwia wypełnienie zobowiązań Polski dotyczących poprawy warunków energetycznych kraju oraz poprawę warunków ekonomicznych biogazowni.

Bardzo ważnym aspektem wynikającym ze stosowania odpadów w biogazowniach jest wypełnienie zobowiązań Polski odnośnie zmniejszenia ilości odpadów biodegradowalnych odprowadzanych na składowiska [Jędrzak 2007, Suchowska-Kisielewicz 2014].

Praktycznie każda substancja organiczna, nie zawierająca inhibitorów, może być substratem wykorzystanym do produkcji biogazu. Najwyższą produkcję metanu uzyskuje się z substratów o wysokim udziale tłuszczu, białek oraz węglowodanów (najszybciej rozkładany dla mikroorganizmów). W tabeli 1 przedstawiono wielkość produkcji biogazu z tłuszczu, białek i węglowodanów oraz udział metanu.

Wspólna fermentacja odpadów organicznych pozwala na zwiększenie potencjału biogazowego oraz powoduje zwiększenie efektywności energetycznej i ekonomicznej fermentacji, korzystnie wpływa na iloraz C/N oraz zawartość wilgoci we wsadzie [Szlachta 2009].

Optymalnie prowadzone procesy fermentacji metanowej wymagają, aby iloraz C/N substratów był w granicach od 20 do 30 [Jędrzak 2007]. W tabeli 2 zestawiono ilorazy C/N z podziałem na substraty o niskiej i wysokiej zawartości azotu.

Tab. 1. Produkcja biogazu i udział metanu określony dla tłuszczu białek i węglowodanów [Romaniuk 2014]

Tab. 1. Biogas production and the share of methane determined for fat protein and carbohydrates [Romaniuk 2014]

| Substrat organiczny | Produkcja biogazu dm ³ /kg s.m.o. | Udział metanu % obj. |
|---------------------|---|-------------------------|
| Tłuszcze | 1000-1250 | 70-75 |
| Białka | 600-700 | 68-73 |
| Węglowodany | 700-800 | 50-55 |

Tab. 2. Ilorazy C/N wybranych substratów [Khanakl 2008, Jędrszak 2007]

Tab. 2. The quotient of C/N for the selected substrates [Khanakl 2008, Jędrszak 2007]

| Substraty odpadowe o niskiej zawartości azotu | | Substraty odpadowe o wysokiej zawartości azotu | |
|---|------------|--|------------|
| Substrat | Iloraz C/N | Substrat | Iloraz C/N |
| Słoma | 80-100:1 | Odpady kuchenne | 12-20:1 |
| Liście i chwasty | 90:1 | Odpady żywności | 15:1 |
| Siano | 40:1 | Odpady zielone | 10-25:1 |
| Papier | 170-800:1 | Obornik | 18:1 |
| Trociny | 200-500:1 | Pomiot kurzy | 15:1 |
| Drewno | 700:1 | Odpadowe rośliny niestrąckowe | 11-12:1 |
| Kora | 100-130:1 | Rośliny motylkowe | 18-20:1 |
| Kolby kukurydzy | 40-80:1 | Świeża trawa | 12-20:1 |

Wysoki udział w substratach odpadowych tłuszczu i białek korzystnie wpływa na efektywność biodegradacji tych odpadów, podczas gdy wysoka zawartość ligninu i hemicelulozy znacząco je obniża. Podatność substratów organicznych na biodegradację obok zawartości frakcji podatnych na rozkład zależy również od zapewnienia następujących parametrów [Jędrszak 2007]:

- C/N od 20 do 30:1
- C/P 113:1
- C/N/P/S (500-10000):(15-20):5:3.

Czynnikiem najsilniej determinującym proces biologicznego rozkładu zarówno w warunkach tlenowych i beztlenowych jest optymalny iloraz C:N.

Zestawione w tabeli 2 dane wyraźnie wskazują, że optymalne zakresy C/N można uzyskać tylko w przypadku fermentacji substratu wieloskładnikowego.

W artykule przedstawiono wyniki badań podatności na rozkład biologiczny osadów ściekowych z ko-substratami wyznaczonej testem tlenowym (wskaźnik respiracji tlenowej AT₄) i beztlenowym (potencjał metanowy – BMP).

METODYKA BADAŃ

W badaniach określano skład fizyczno-chemiczny oraz podatność na rozkład biologiczny w warunkach tlenowych i beztlenowych substratów organicznych. Substratami wykorzystywanymi w badaniach laboratoryjnych były: osady ściekowe, odpady kuchenne, odpady szklarniowe, słoma.

W substratach podstawowych oznaczano: suchą masę i suchą masę organiczną, azot ogólny Kjeldahla, azot amonowy, OWO, pH, mikro- i makroskładniki. Do badań użyto następujących mieszanin substratów podstawowych:

Mieszanina I (M I): osady ściekowe + odpady kuchenne – w proporcji 1:3,

Mieszanina II (M II): osady ściekowe + odpady kuchenne + odpady szklarniowe - w proporcji 1:2:1,

Mieszanina III (M III): osady ściekowe + odpady kuchenne + słoma – w proporcji 1,5:2:0,5,

Mieszanina IV (M IV): osady ściekowe + odpady kuchenne + słoma + odpady szklarniowe – w proporcji 1:2: 0,5: 0,5.

W mieszaninach substratów oznaczano suchą masę i suchą masę organiczną, azot ogólny Kjeldahla, ChZT, AT₄, BMP. Dla substratów i ich mieszanin wyznaczano wartości ilorazu C/N. Udziały substratów w mieszaninach określano na podstawie ilorazu C/N.

Oznaczenie AT₄ wykonano metodą statyczną aparatem Oxi Top [Adani 2002, Godley 2004, Bożym 2011, Scaglia 2011]. Widok na elementy stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 1. Zasada pomiaru polega na oznaczaniu spadku ciśnienia w naczyniu szczelnie zamkniętym. Czas pomiaru aktywności mikrobiologicznej wynosił 4 doby. Czas ten ulega wydłużeniu w przypadku, gdy średnia trzy godzinowego pomiaru osiągnie 25% trzy godzinowej wartości, w której zapotrzebowanie na tlen jest największe. Badania prowadzono w stałej temperaturze 20 °C w szafie termostatycznej. Pomiar zmiany ciśnienia w reaktorach dokonywano codziennie. W przypadku przekroczenia maksymalnego dopuszczalnego spadku ciśnienia (100 hPa), słoiki z odpadami otwierano.

Badania biochemicznego potencjału metanowego substratów prowadzono w beztlenowych reaktorach o pojemności 2,0 dm³ [Owen 1979, Gaw-Lin 1999]. Proces prowadzono przez okres 21-30 dób, w temperaturze 37 °C (rys. 2). Powstający biogaz pobierany był z reaktorów za pomocą 300 ml strzykawki. W biogazie określano zawartości: CH₄, CO₂, O₂, NH₃, H₂S. Wielkość produkcji biogazu oraz jego skład na początku procesu mierzono codziennie, a pod koniec w zależności od ilości wygenerowanego biogazu w poszczególnych reaktorach. W celu utrzymania optymalnych warunków wszystkie reaktory codziennie ręcznie mieszano. Monitorowano również temperaturę.

Ilość substratów i zaszczepu do badań oraz obciążenie ładunkiem organicznym reaktorów określono na podstawie założonej (oczekiwanej) produkcji biogazu, oraz dla przyjętego ilorazu substratu do zaszczepu na poziomie:

1 g ChZT/1 g smo [Own 1979]. Założono osiągnięcie produkcji metanu na poziomie około 2000-3000 ml CH₄/butelkę przy uwzględnieniu 60% stężenia CH₄ w biogazie oraz, że z 1g ChZT zostanie osiągnięta produkcja metanu co najmniej na poziomie 395 ml CH₄.



Rys. 1. Test AT₄
Fig. 1. AT₄ test



Rys. 2. Test BMP
Fig. 2. BMP test

Konwersję ChZT substratu do metanu wyznaczono ze wzoru [Own 1979]:

$$PB = \frac{CH_{4s}}{TPB \cdot ChZT_{odp.}}$$

gdzie:

CH_{4s} – biochemiczny potencjał metanowy standaryzowany dla 35 °C i 100 kPa (1 atm),

TPB - teoretyczna produkcja metanu z odpadów w przeliczeniu na g ChZT,

ChZT_{odp.} – ChZT substratu.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Skład chemiczny substratów podstawowych oraz ich ilorazy C/N przedstawiono w tabeli 3. Najwyższą zawartością substancji organicznej na poziomie 84,4 i 94,6% charakteryzowały się odpowiednio: odpady kuchenne oraz słoma. Osady ściekowe (odwodniony osad nadmierny po stabilizacji tlenowej w komorze osadu czynnego) charakteryzowały się około trzykrotnie niższą zawartością substancji organicznych. Optymalny iloraz C/N wyznaczono dla odpadów kuchennych i osadów ściekowych, natomiast dla pozostałych substratów iloraz C/N przekraczał wartości zalecane dla procesu fermentacji i wynosił 40:1 i 111:1 kolejno dla łęt pomidorów i słomy.

Tab. 3. Skład chemiczny substratów

Tab. 3. The chemical composition of the substrate

| Parametr | Jednostka | Odpady kuchenne | Łęty pomidorów | Słoma | Osady ściekowe |
|-----------------------|-------------------|-----------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| Wilgotność | % | 77,5 | 84,5 | 8,7 | 51,2 |
| Sucha masa | % | 22,5 | 15,7 | 91,3 | 48,8 |
| Sucha masa organiczna | % | 84,4 | 78,4 | 94,6 | 28,2 |
| Azot Kjeldahla | g/kg s.m. | 28,2 | 19,3 | 8,5 | 14,9 |
| Azot amonowy | g/kg s.m. | 12,3 | 7,2 | 2,8 | 5,6 |
| C/N | - | 30:1 | 40:1 | 111:1 | 20:1 |
| OWO | % s.m. | 49,7 | 42,1 | 61,4 | 12,1 |
| P | mg/kg | 82,3 | 0,43 | 800 | 1,33 ² |
| Na | g/dm ³ | 2,4 | 0,12 | 500 ¹ | |
| K | g/dm ³ | 4,2 | 3,22 ¹ | 11800 ¹ | |
| Ca | mg/kg | 1832,1 | 4,0 | 3200 | 2,4 |
| Mg | mg/kg | 263,4 | 0,4 | 900 | 0,2 |
| S | % s.m. | 0,45 | | 1600 ¹ | - |
| Fe | mg/kg | 51,3 | 0,04 | 139 | - |
| Zn | mg/kg | 17,1 | - | 9,1 | 500 |
| Mn | mg/kg | 34,2 | - | - | - |
| Mo | mg/kg | <6 | - | 1 | - |
| Ni | mg/kg | 1,5 | 0,01 ¹ | - | 11,7 |
| Cu | mg/kg | <2 | - | - | 151 |

¹ kg/kg, ² % s.m., ³ g/kg

Charakterystykę mieszanin ko-substratów stosowanych w badaniach przedstawiono w tabeli 4. W badanych mieszaninach zawartość substancji organicznej oraz ilorazy C/N mieściły się w zbliżonych zakresach (28-34), podobnie jak wilgotność, która wynosiła około 60% (tabela 5).

Uzyskane wyniki zużycia tlenu w teście AT₄ (tabela 5) w poszczególnych reaktorach mieściły się w zakresie 45,2-54,7 mgO₂/kg s.m. Najwyższe wartości AT₄ uzyskano dla substratu M-I (odpady komunalne+osady ściekowe) i M-II (odpady komunalne+osady ściekowe+łęty pomidorów). Ze względu na niski udział w słomie węgla łatworozkładalnego dodatek słomy (mieszaniny M-III, M-IV) spowodował obniżenie wartości AT₄. W stosunku do mieszanin M-I i M-II podatność na rozkład biologiczny mieszanin ze słomą była niższa o około 24%.

Tab. 4. Ilorazy C/N mieszanin

Tab. 4. The C/N quotient of mixture

| Parametr | Mieszanina | | | |
|----------------------------|------------|------|-------|------|
| | M-I | M-II | M-III | M-IV |
| Iloraz C/N | 28 | 31 | 31 | 34 |
| Wilgotność, % | 60 | 62 | 59 | 63 |
| Sucha masa, % | 40 | 48 | 41 | 37 |
| Sucha masa organiczna, % | 70 | 69 | 65 | 73 |
| ChZT, g/kg | 279 | 248 | 272 | 274 |
| Objętość nasypowa, g/100ml | 114 | 100 | 47 | 44 |

Tab. 5. Podatność na rozkład biologiczny – test AT₄Tab. 5. Biodegradability – AT₄ test

| Parametr | Mieszanina | | | |
|---|------------|------|-------|------|
| | M-I | M-II | M-III | M-IV |
| Spadek ciśnienia, hPa | 341 | 319 | 369 | 361 |
| AT ₄ mgO ₂ /kg s.m. | 54,7 | 54,6 | 41,8 | 45,2 |

Wyniki badań potencjału biogazowego mieszanin przeprowadzonego testem BMP przedstawiono w tabeli 6. Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że podobnie jak w przypadku parametru AT₄ najwyższą produkcją metanu charakteryzowały się mieszaniny M-I oraz M-II. Dodatek słomy spowodował obniżenie produkcji metanu o około 40%.

Tab. 6. Potencjał metanowy mieszanin

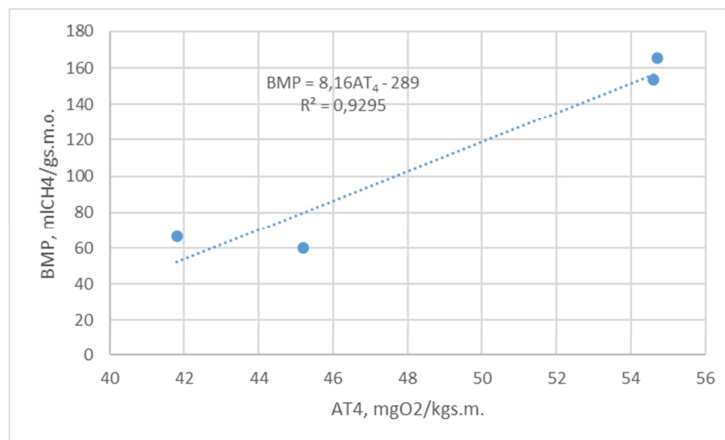
Tab. 6. Methane potential of mixtures

| Parametr | Mieszanina | | | |
|---|------------|-------|--------|-------|
| | M-I | M-II | M-III | M-IV |
| Konwersja ChZT do metanu, % | 25,9 | 25,1 | 13,1 | 12,1 |
| Całkowita produkcja metanu, ml | 493,9 | 739,5 | 251,9 | 226,6 |
| Całkowita produkcja biogazu, ml | 1781,0 | 1851 | 1025,0 | 824,0 |
| Produkcja metanu mlCH ₄ /gs.m.o. | 165,2 | 153,4 | 66,3 | 60,2 |
| Produkcja biogazu ml/g.s.m.o. | 574,6 | 384,0 | 269,7 | 219,7 |
| Produkcja metanu mlCH ₄ /gChZT | 102,3 | 99,09 | 51,6 | 47,7 |
| Produkcja biogazu mlCH ₄ /gChZT | 355,8 | 248,0 | 210,0 | 173,4 |
| Średnia produkcja metanu, dm ³ /d | 23,5 | 35,2 | 12,0 | 10,8 |
| Średnia produkcja biogazu, dm ³ /d | 81,8 | 88,1 | 48,8 | 39,2 |
| Średnie stężenie metanu, % | 41 | 44 | 31 | 38 |

W badaniach uzyskano konwersję ChZT substratu do metanu w zakresie 12,1-25,9%. Niska konwersja może być związana z nieodpowiednim rozdrobnieniem substratów. W badaniach substraty były rozdrobnione do wielkości około 2 cm.

Analiza matematyczna wyników badań pozwoliła na wyznaczenie korelacji pomiędzy wynikami testu BMP i AT_4 (rys. 3). Zależność opisano równaniem:

$$\mathbf{BMP = 8,16AT_4 - 289}$$



Rys. 3. Korelacja między parametrami BMP i AT_4 oznaczanymi w mieszaninach substratów

Fig. 3. The correlation between the parameters of BMP and AT_4 marked in mixtures of substrates

Wyniki uzyskane w badaniach potwierdzają dane literaturowe wskazujące, że istnieje istotna zależność pomiędzy wynikami testów: tlenowych (AT_4) i beztlenowych (BMP) określającymi podatność na rozkład biologiczny substratów [Cossu, 2008; Ponsa, 2008; Soyez, 2002; Wagland, 2009]. Wysoką korelację potwierdzają wyniki badań Cossu (2008) czy też Ponsa (2008). Wskazywani autorzy uzyskali dla odpadów ze składowiska korelację pomiędzy AT_4 i BMP z R^2 w zakresie od 0,63 do 0,94. Wysoka korelacja ($R^2=0,93$) uzyskana na podstawie wyników badań pozwala stwierdzić, że potencjał metanowy substratów organicznych może być określany na podstawie testu AT_4 . Tlenowy test AT_4 ze względu na krótki czas trwania pomiarów jest metodą bardziej praktyczną do zastosowania.

WNIOSKI

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Najwyższą zawartość substancji organicznej oznaczono w słomie i odpadach komunalnych.
- Ze względu na niski udział w słomie węgla organicznego łatworozkładalnego, dodatek słomy jako ko-substratu powodował spadek wartości AT_4 i BMP.
- Najwyższą wartość AT_4 rzędu 54 mgO_2/kg s.m. i produkcję metanu (574,6 oraz 384,0 ml/g s.m.o.) uzyskano odpowiednio dla mieszaniny M-I (odpady komunalne + osady ściekowe) oraz dla mieszaniny M-II (odpady komunalne + osady ściekowe + łęty pomidorów).
- Analiza statystyczna wykazała wysoką korelację między wartościami BMP i AT_4 . Uzyskany wynik pozwala twierdzić, że potencjał metanowy substratów organicznych może być określany na podstawie testu AT_4 .

LITERATURA

1. ADANI F., UBBIALI C., 2002. Static and dynamic respirometric indexes - Italian research and studies. Biological treatment of biodegradable waste - Technical Aspects, Brussels.
2. BOŻYM M., 2011. The use of tests to assess the degree of waste stabilization, Research Institute of Ceramics and Building Materials, nr 7, 79-88.
3. COSSU R., RAGA R., 2008. Test methods for assessing the biological stability of biodegradable waste. Waste Management, 28, 381-388.
4. GAW-LIN J., SHIH MA Y., 1999. BMP test on chemically pretreated sludge, Bioresource Technology, 68(2):187-192.
5. GODLEY A., LEWIN K., 2004. Biodegradability determination of municipal waste: an evaluation of methods. In: Proc. Waste 2004 Conf. Integrated Waste Management and Pollution Control: Policy and Practice, Research and Solutions. Stratford-upon-Avon, UK, 28-30 September, 40-49.
6. JĘDRCZAK A.; 2007. Biologiczne przetwarzanie odpadów. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa.
7. KHANAL S.K., 2008. Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production. Wiley-Blackwell, A John Wiley&Sons Publications.
8. OWEN W.F., STUCKEY D.C., 1979. Bioassay for Monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. Journal Water Researches, 13, 485-492.
9. PONSA S., GEA T., 2008. Comparison of aerobic and anaerobic stability indices through a MSW biological treatment process. Waste management, 28 (12), 2732-2742.

- 10.ROMANIUK W., DOMASIEWICZ T., 2014. Substraty dla biogazowni rolniczych. Wyd. Hortpress, Warszawa.
- 11.SADECKA Z., 2013. Toksyczność w procesie beztlenowej stabilizacji komunalnych osadów ściekowych. PAN Seria Monografie.
- 12.SCAGLIA B., CONFOLONIERI R., 2010. Estimating biogas production of biologically treated municipal solid waste. *Bioresource Technology*, 101, 945-952.
- 13.SOYEZ K., PLICKERT S., 2002. Mechanical-biological pre-treatment of waste: state of the art and potentials of biotechnology, *Acta Biotechnology*, 22, 271-284.
- 14.SUCHOWSKA-KISIELEWICZ M., JĘDRZAK A., SADECKA Z., 2014. Evaluation of biodegradation of waste before and after aerobic treatment, *Civil and Environmental Engineering Reports*, 13, 121-132.
- 15.SZLACHTA J., 2009. Możliwości pozyskiwania biogazu rolniczego, jako odnawialnego źródła energii. *Ekspertyza. AgEngPol*.
- 16.WAGLAND S.T., TYRREL S.F., GODLEY A.R., SMITH R., 2009. Test methods in the evaluation of the diversion of biodegradable municipal waste (BMW) from landfill. *Waste Management*, 29, 1218-1226.

BIODEGRADABILITY AND METHANE POTENTIAL OF WASTE

S u m m a r y

The development and implementation of clean energy technologies is now an important task. The process of fermentation of organic waste is an especially attractive source of renewable energy generation is. Practically any organic material which does not contain inhibitors may be substrate used for the biogas production. The article presents the results on organic waste mixtures ability to be biodegradable. This ability was tested by both aerobic (AT_4) and anaerobic (BMP) tests.

Key words: organic waste, AT_4 test, BMP test