

## **TECHNOLOGIA UZYSKIWANIA STAŁEJ ILOŚCI I JAKOŚCI BIOGAZU W PROCESIE FERMENTACJI METANOWEJ ŚCIEKÓW CUKROWNICZYCH PODCZAS CAŁEJ KAMPANII BURACZANEJ**

**Bożenna Połec, Andrzej Baryga, Wanda Wołyńska**

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego,  
Zakład Cukrownictwa,  
ul. Inżynierska 4, 05-080 Leszno  
bozenna.polec@ibprs.pl

### **Streszczenie**

Celem pracy było opracowanie sposobu prowadzenia fermentacji metanowej ścieków cukrowniczych zapewniającego uzyskiwanie biogazu w stałej ilości i wartości energetycznej podczas trwania całej kampanii cukrowniczej.

Badania ciągłej fermentacji metanowej prowadzono w skali mikrotechnicznej w fermentorze o pojemności 60 dm<sup>3</sup>. Proces fermentacji ścieków prowadzono w temperaturze 20°C±1°C (symulacja uruchamiania fermentora w okresie przed kampanijnym) i temperaturze optymalnej 37°C±1°C (symulacja wpracowywania fermentora w początkowym okresie kampanii). W poszczególnych cyklach badań wykorzystano różne dodatkowe źródła węgla i biogazu: ścieki z przetwarzania jabłek, serwatkę i melas. Określono podstawowe parametry fermentacji ścieków cukrowniczych z dodatkiem różnych źródeł biogazu. Określono wydajność i jakość biogazu uzyskiwanego w procesie fermentacji ścieków cukrowniczych z dodatkiem różnych źródeł biogazu.

Najkorzystniejsze wyniki badań uzyskano z zastosowaniem serwatki jako dodatkowego źródła składników pokarmowych dla fermentacji metanowej ścieków cukrowniczych. Usuwany ładunek zanieczyszczeń wynosił 172,6 kg m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> ChZT, a wydajność biogazu 70,6 Nm<sup>3</sup>·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> o liczbie Wobbego 26,264 MJ·Nm<sup>-3</sup>. Jednak w składzie biogazu stwierdzono najwyższą zawartość siarkowodoru (339 mg·kg<sup>-1</sup>) i amoniaku (190 mg·kg<sup>-1</sup>).

**Słowa kluczowe:** cukrownia, biologiczne oczyszczanie ścieków, fermentacja metanowa, uruchamianie fermentora, ścieki cukrownicze, dodatkowe źródła węgla, serwatka, ścieki z przerobu jabłek, melas

## **TECHNOLOGY FOR OBTAINING A CONSTANT AMOUNT AND QUALITY OF BIOGAS IN THE METHANE FERMENTATION PROCESS OF SUGAR WASTES DURING THE WHOLE BEET CAMPAIGN**

### **Summary**

The purpose of the work was to develop a method for conducting methane fermentation of sugar wastewater ensuring biogas production in a constant amount and energy value during the whole sugar campaign.

The studies of continuous methane fermentation were carried out on a microtechnical scale in a 60 dm<sup>3</sup> fermenter. The sewage fermentation process was carried out at a temperature of 20°C±1°C (simulation of the fermenter launching in the pre-campaign period) and an optimum temperature of 37°C±1°C (simulation of the fermenter working in the initial period of the campaign). Different additional sources of coal and biogas were used in individual research cycles: sewage from processing apples, whey and molasses. The basic parameters of fermentation of sugar wastewater with the addition of various sources of biogas were determined. The efficiency and quality of biogas obtained in the fermentation of sugar wastewater with the addition of various biogas sources was determined.

The most favorable research results were obtained using whey as an additional source of nutrients for methane fermentation of sugar wastewater. The load removed was 172,6 kg m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> COD, and biogas efficiency 70,6 Nm<sup>3</sup>·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> with Wobbe number 26,264 MJ·Nm<sup>-3</sup>. However, the highest content of hydrogen sulfide (339 mg·kg<sup>-1</sup>) and ammonia (190 mg·kg<sup>-1</sup>) was found in the biogas composition.

**Keywords:** sugar refinery, biological wastewater treatment, methane fermentation, fermenter start-up, sugar wastewater, additional sources of coal, whey, waste water from apples, molasses

### **WPROWADZENIE**

Aktualnie wszystkie cukrownie w Polsce są wyposażone w biologiczne oczyszczalnie ścieków, w których jako I stopień degradacji zanieczyszczeń jest wykorzystywana fermentacja metanowa. Produktem fermentacji metanowej jest wysokoenergetyczny biogaz. Niestety niemal we wszystkich cukrowniach ten cenny produkt fermentacji metanowej ścieków jest spalany w pochodni, a zawarta w nim energia bezpowrotnie tracona.

Problemem utrudniającym wykorzystanie biogazu, wymagającym aktualnie rozwiązania, jest uzyskiwanie w początkowym okresie kampanii (ok. 2-3 tygodni, tj. ok 20% czasu trwania

kampanii) niewielkiej ilości biogazu, charakteryzującego się mniejszą zawartością metanu i obniżoną wartością energetyczną.

Są dwa powody takiego stanu rzeczy. Jednym z powodów jest konieczność wpracowywania fermentora po każdej przerwie międzykampanijnej. Fermentor, jak każda oczyszczalnia biologiczna po przerwie wymaga stosunkowo długiego czasu wpracowania drobnoustrojów do efektywnej pracy.

Drugą przyczyną jest niskie stężenie ścieków stanowiących substrat fermentacji na początku kampanii. Cukrownie rozpoczynają kampanię od napełnienia wszystkich obiegów technologicznych czystą wodą, czego skutkiem jest znikome stężenie zanieczyszczeń w pierwszych dniach pracy cukrowni. W miarę trwania przerobu buraków stężenie zanieczyszczeń (wyrażone, jako chemiczne zapotrzebowanie na tlen – ChZT) zmienia się z poziomu poniżej  $400 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  do  $6\ 000\text{-}10\ 000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Oczyszczalnie ścieków cukrowniczych projektowane są dla poziomu zanieczyszczeń śr.  $8\ 000 \text{ g ChZT} \cdot \text{m}^{-3}$  i zakłada się produkcję biogazu śr.  $2 \text{ Nm}^3$  z  $1 \text{ m}^3$  tak stężonych ścieków, zawierającego ok. 60%-70% metanu i wartości energetycznej ok.  $30 \text{ MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$ . Ponieważ taką wydajność i jakość biogazu można uzyskać dopiero po 2-3 tygodniach pracy cukrowni, stąd problem z jego wykorzystaniem jest istotny. W praktyce w tym okresie biogaz jest tracony, spalany w pochodni, ponieważ urządzenia do jego wykorzystania są zaprojektowane na inną przepustowość i inną wartość energetyczną.

W ubiegłych latach 1989-1991 zrealizowano w Zakładzie Cukrownictwa IBPRS wiele prac badawczych i opracowano sposób prowadzenia fermentacji metanowej ścieków cukrowniczych z odzyskiem wysokoenergetycznego biogazu. Wyniki pracy zostały opublikowane [Połec 1998, Połec i in. 2013; Baryga 2014].

Mechanizm fermentacji metanowej i produkcji metanu jest od dawna znany zarówno z własnych badań, jak i z publikacji innych autorów [Grala i in. 2010; Pilarski i in. 2012; Amini i in. 2013; Dębowski i in. 2013; Milecki i in. 2013; Struk-Sokołowska i in. 2016; Kozłowski i in. 2016].

O prawidłowym przebiegu fermentacji, poza właściwym substratem, decydują odpowiednie populacje mikroorganizmów oraz parametry środowiskowe, wpływające na ich aktywność i szybkość przemian, tj. pH, wymiar cząsteczek, temperatura, siła jonowa (zasolenie) oraz obecność składników pokarmowych i związków toksycznych.

Optimalny przebieg kinetyki fermentacji metanowej wymaga: temperatury fermentacji mezofilnej  $37^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ , pH 6,8-8,8, stężenia lotnych kwasów organicznych  $50\text{-}1\ 000 \text{ mg dm}^{-3}$

CH<sub>3</sub>COOH, potencjału oksydoredukcyjnego 520-530 mV i alkaliczności 1 000-3 000 mg·dm<sup>-3</sup> CaCO<sub>3</sub> [Weiland 2010; Zhang i in. 2016].

Biogaz jest doskonałym paliwem odnawialnym i może być wykorzystywany na bardzo wiele sposobów, podobnie jak gaz ziemny. Jego wartość opałowa wynosi 5-6 kWh·m<sup>3</sup>, więc 1 m<sup>3</sup> biogazu odpowiada: 0,5 m<sup>3</sup> gazu ziemnego, 0,7 l oleju napędowego, 0,8 kg koksu, 0,7 l benzyny, 1,2 kg węgla kamiennego lub 2,2 kg drewna.

Jednak przegląd piśmiennictwa wykazał, że brak jest publikacji dot. prowadzenia tego procesu w oczyszczalniach pracujących sezonowo (jak cukrownie), w których rozruch fermentora wymaga corocznego wpracowywania drobnoustrojów do optymalnej produkcji biogazu. Okres rozruchu trwający w cukrowniach ok 20% czasu trwania kampanii jest zbyt długi. Niniejsza publikacja ma na celu uzupełnić tę lukę w piśmiennictwie.

### **CEL PRACY**

Celem pracy jest opracowanie sposobu prowadzenia fermentacji metanowej ścieków cukrowniczych zapewniającego uzyskiwanie biogazu w stałej ilości i wartości energetycznej podczas trwania całej kampanii cukrowniczej.

### **MATERIAŁ I METODY BADAŃ**

Materiał do badań stanowiły: ścieki cukrownicze, melas, ścieki z przetwórci owoców, serwatka oraz osad fermentacyjny, stanowiący inoculum, pobierany z fermentora ścieków cukrowni.

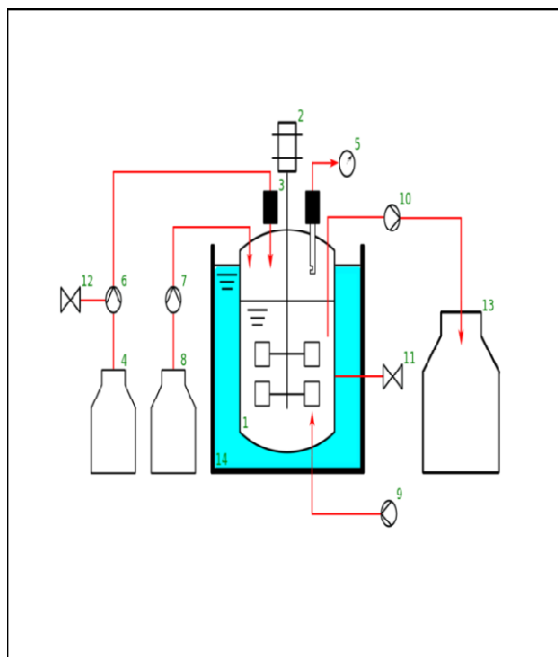
Badania fermentacji przeprowadzono w trzech podstawowych seriach badań z dodatkiem do ścieków cukrowniczych różnych substratów, jako dodatkowego źródła węgla:

- Seria I. Badania procesu fermentacji ścieków z wykorzystaniem serwatki;
- Seria II. Badania procesu fermentacji ścieków z wykorzystaniem ścieków przerobu jabłek;
- Seria III. Badania procesu fermentacji ścieków z wykorzystaniem melasu.

Każda seria badań trwała 40 dni. W każdej serii, zarówno w temperaturze 20°C±1°C (symulacja uruchamiania fermentora w okresie przed kampanijnym) jak i 37°C±1°C (symulacja wpracowywania fermentora w początkowym okresie kampanii) przeprowadzono cztery pięciodniowe cykle badań, różniące się obciążeniem fermentora ładunkiem zanieczyszczeń i udziałem dodatkowych źródeł węgla w mieszaninach doprowadzanych do fermentora.

Na rys. 1 przedstawiono schemat biogazowni odpadów cukrowniczych wykorzystywany w badaniach mikrotechnicznych procesu ciągłej fermentacji metanowej.

1. Fermentor
2. Mieszadło zawartości fermentora
3. Mieszadło dozowanych ścieków
4. Zbiornik dozowanych ścieków
5. Miernik biogazu
6. Pompka tłocząca surowe ścieki do fermentora
7. Pompa dozująca NaOH
8. Zbiornik NaOH
9. Pompa recyrkulacji zawartości fermentora
10. Pompa odprowadzająca przefermentowane ścieki
11. Regulator temperatury i odczytu w fermentorze
12. Programator dozowania surowych ścieków
13. Zbiornik przefermentowanych ścieków



**Rysunek 1.** Schemat stanowiska badawczego do fermentacji ścieków w skali mikrotechnicznej

*Diagram of a test stand for sewage fermentation on a microtechnical scale*

Reaktor używany do badań mikrotechnicznych miał pojemność roboczą  $60 \text{ dm}^3$ . Był umieszczony w płaszczu wodnym o pojemności  $80 \text{ dm}^3$ , w którym woda ogrzewana była za pomocą grzałek akwaryjnych. Temperatura w fermentorze była utrzymywana na poziomie  $37 \text{ C} \pm 1^\circ\text{C}$ , regulowana automatycznie poprzez regulację temperatury wody w płaszczu wodnym (włączanie - wyłączanie grzałek). Był wyposażony w łopatkowe mieszadło wolnoobrotowe. Stosowano ciągłe zasilanie ściekami za pomocą pompki perystaltycznej. Odpływ z fermentora (w ilości doprowadzonych ścieków) odprowadzany był do zbiornika pofermentacyjnego również z użyciem pompki perystaltycznej. Odczyn w fermentorze był automatycznie regulowany do poziomu  $\text{pH} = 6,8$  poprzez uruchamianie pompki perystaltycznej dozującej roztwór sody kaustycznej do zadanej wartości  $\text{pH}$ .

Biogaz, wydzielający się w procesie fermentacji był mierzony w sposób ciągły, z zastosowaniem licznika biogazu.

Próbki do badań fizykochemicznych parametrów procesu i ilości biogazu pobierano z częstotliwością  $1 \times d$  (w każdym cyklu badań pięciokrotnie). Próbki do badań jakości chemicznej i wartości energetycznej biogazu pobierano tylko w cyklu VIII po zakończeniu każdej serii badań.

Stosowano następujące procedury badawcze:

- Odczyn – metoda potencjometryczna, PB-POŚ-02, wyd. 3, 2015, pehametr z elektrodą typu Sen Tix 940 IDS
- Kwasowość i zasadowość – metoda miareczkowa, wg H. Hermanowicza i in.1999
- ChZT<sub>Cr</sub> – metoda dwuchromianowa, miareczkowa, PN-ISO 6060:2006
- BZT<sub>5</sub> – metoda rozcieńczeń i miareczkowa, PN-EN 1899-1:2002 i PN-EN 25813-:1997
- Zawiesiny – metoda wagowa, wg H. Hermanowicza i in.1999
- Azot amonowy, metoda miareczkowa, PN-ISO 5664:2002 (z wykorzystaniem aparatu do destylacji azotu UDK 132, firmy Velp)
- Azot Kjeldahla, metoda miareczkowa, PN-EN 25663:2001 (z wykorzystaniem aparatu do mineralizacji azotu DK 6, firmy Velp)
- Azot azotanowy, metoda spektrofotometryczna PB-POŚ-04, wyd. 2, 2015 (wg metody Hach nr 8039, ed. 10 z 01/2019, z wykorzystaniem aparatu DR 5000)
- Azot azotynowy, metoda spektrofotometryczna, PB-POŚ-05, wyd. 2, 2015 (wg metody Hach nr 8507, ed. 10 z 01/2015, z wykorzystaniem aparatu DR 5000)
- Azot ogólny, metoda obliczeniowa, PB-POŚ-01, wyd. 3, 2015
- Fosfor ogólny, metoda spektrofotometryczna, PB-POŚ-03, wyd. 2, 2015 (wg metody Hach nr 8190, ed. 1 z 04/2014 i metody Hach nr 8114, ed. 9 z 01/2014, z wykorzystaniem aparatu DR 5000)
- Skład chemiczny biogazu (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> - metoda chromatografii gazowej z wykorzystaniem aparatu Hewlett Packard 5890
- Aktywność biochemiczna osadu fermentacyjnego - metodyka wg procedury własnej, opracowanej w Zakładzie Cukrownictwa. Badania polegały na przeprowadzeniu testu fermentacji statycznej dla ścieków o ChZT ok. 4 000 mg·dm<sup>-3</sup> O<sub>2</sub> w temperaturze 37°C, przy stężeniu osadu wynoszącym 30 g dm<sup>-3</sup> s.m. Przez okres 10 dni oznaczano zmiany odczynu i stężenia zanieczyszczeń ścieków, określonych wskaźnikiem ChZT. Po upływie tego czasu obliczano aktywność osadu jako mg usuwanego ChZT przez 1g s.m. w ciągu doby.
- Siarkowodór w biogazie - metoda jodometryczna, BN-59/0541-03/05
- Własności biogazu (gęstość, ciepło spalania, wartość opałowa, liczba Wobbego) - metoda obliczeniowa na podstawie składu chemicznego biogazu

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Charakterystyka ścieków używanych do badań

W tabeli 1 zamieszczono charakterystykę ścieków cukrowniczych używanych do badań fermentacji metanowej.

**Tabela 1.** Jakość ścieków cukrowniczych używanych do badań fermentacji metanowej  
*Quality of sugar wastewater used for methane fermentation studies*

Lp.	Wskaźniki zanieczyszczeń	Jednostki	Wartości wskaźników zanieczyszczeń				
			Przed kampanią cukrowniczą	Po czasie trwania kampanii cukrowniczej			
				5 d	10 d	15 d	20 d
1.	Odczyn	pH	7,4	6,8	7,0	7,0	7,2
2.	ChZT	mg O <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup>	485	650	1 200	5 250	6 000
3.	BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup>	52	80	242	2 009	4 200
4.	Zawiesina ogólna	mg dm <sup>-3</sup>	360	398	485	550	595
5.	Zawiesina organiczna	mg dm <sup>-3</sup>	220	190	248	296	308
6.	Zawiesina mineralna	mg·dm <sup>-3</sup>	240	208	237	254	287
7.	Azot Kjeldahla	mg N <sub>KJ</sub> ·dm <sup>-3</sup>	27,8	67,6	95,0	108,0	115,0
8.	Azot organiczny	mg N <sub>org</sub> ·dm <sup>-3</sup>	10,2	30,2	34,8	38,4	40,0
9.	Azot amonowy	mg N <sub>NH4</sub> ·dm <sup>-3</sup>	17,6	37,4	60,2	69,6	75,0
10.	Azot azotanowy	mg N <sub>NO3</sub> ·dm <sup>-3</sup>	2,1	1,0	1,3	1,7	1,8
11.	Azot azotynowy	mg N <sub>NO2</sub> ·dm <sup>-3</sup>	0,009	0,001	0,010	0,012	0,013
12.	Azot całkowity	mg N·dm <sup>-3</sup>	29,9	68,6	96,3	109,7	116,8
13.	Fosfor ogólny	mg P·dm <sup>-3</sup>	1,4	2,2	3,6	4,0	5,2

Ścieki cukrownicze używane do badań psychrofilnej fermentacji metanowej, w okresie symulującym rozruch fermentora przed kampanią cukrowniczą, były nisko zanieczyszczone ChZT < 500 i BZT<sub>5</sub> < 100 mg·dm<sup>-3</sup>. Używano je do przygotowywania mieszanin z innymi źródłami węgla w serii I, w cyklach badawczych I - IV.

Stosunek BZT<sub>5</sub> do ChZT wynosił tylko 10,7% i świadczył o tym, że spośród wszystkich związków organicznych zawartych w ściekach (ChZT) ponad 89% zanieczyszczeń jest już trudno rozkładalna na drodze biologicznej (BZT<sub>5</sub>).

Stosunek BZT<sub>5</sub>: N: P wymagany do prawidłowego przebiegu fermentacji metanowej powinien wynosić min. 100:0,6:0,1. Wzajemna relacja między zawartością związków węgla określanych, jako BZT<sub>5</sub>, a zawartością azotu i fosforu wynosi: 100:57,5:2,7. Ilość związków azotu i fosforu była dużo wyższa od wymaganego minimalnego poziomu i wystarczająca dla zapotrzebowania na te pierwiastki przez bakterie metanowe.

Zanieczyszczenie ścieków, pobieranych do badań bezpośrednio z cukrowni, w ciągu pierwszych dni kampanii wzrastało zdecydowanie w zakresie wszystkich wskaźników. Ścieki te używane były do badań mezofilnej fermentacji metanowej w okresie symulującym rozruch fermentora podczas kampanii cukrowniczej (seria I, cykle badań V- VIII).

Wynosiły one w momencie rozpoczęcia kampanii (rozruchu fermentora): ChZT 650 mg·dm<sup>-3</sup>, BZT<sub>5</sub> 80 mg·dm<sup>-3</sup>, azot 68,6 mg·dm<sup>-3</sup> i fosfor 2,2 mg·dm<sup>-3</sup>. Natomiast po upływie 15 dni kampanii wzrosły do wartości: ChZT 6 000 mg·dm<sup>-3</sup>, BZT<sub>5</sub> 4 200 mg·dm<sup>-3</sup>, azot 116,8 mg·dm<sup>-3</sup> i fosfor 5,2 mg·dm<sup>-3</sup>.

Wzajemna relacja między zawartością związków węgla określanych jako BZT<sub>5</sub>, a zawartością azotu i fosforu zmieniała się w miarę upływu kampanii z 100:85,75:2,75 (rozpoczęcie kampanii) do 100:2,78:0,12 (po 15 dniach kampanii). Wobec stosunku BZT<sub>5</sub>:N:P = min. 100:0,6:0,1, wymaganego do prawidłowego przebiegu fermentacji metanowej, ilość związków azotu i fosforu była zdecydowanie wyższa od wymaganego minimalnego poziomu i wystarczająca dla zapotrzebowania na te pierwiastki przez bakterie metanowe, zarówno w ściekach na początku kampanii, jak i po 3 tygodniach jej trwania.

W tabeli 2 zamieszczono charakterystykę serwatki, ścieków z produkcji jabłek i melasu używanych do badań fermentacji metanowej.



**Tabela 2.** Jakość serwatki, ścieków z produkcji jabłek i melasu używanych do badań fermentacji metanowej  
*Quality of whey, sewage from apple processing and molasses used for methane fermentation studies*

Lp.	Wskaźniki zanieczyszczeń	Jednostki	Wartości wskaźników zanieczyszczeń		
			Serwatki	Ścieków z produkcji jabłek	Melasu
1.	Odczyn	pH	5,9	4,6	7,8
2.	ChZT	mg dm <sup>-3</sup> O <sub>2</sub>	68 845	16 748	712 000
3.	BZT <sub>5</sub>	mg dm <sup>-3</sup> O <sub>2</sub>	31 000	12 500	352 000
4.	Zawiesina ogólna	mg·dm <sup>-3</sup>	8 720	10 480	-
5.	Zawiesina organiczna	mg dm <sup>-3</sup>	6 760	6 850	-
6.	Zawiesina mineralna	mg dm <sup>-3</sup>	1 960	3 630	-
7.	Azot Kjeldahla	mg·dm <sup>-3</sup> N <sub>KJ</sub>	2 600	459,0	26 410
8.	Azot organiczny	mg·dm <sup>-3</sup> N <sub>org</sub>	2 530	454,8	23 680
9.	Azot amonowy	mg·dm <sup>-3</sup> N <sub>NH4</sub>	70,3	4,2	2 730
10.	Azot azotanowy	mg·dm <sup>-3</sup> N <sub>NO3</sub>	13,9	1,0	2 300
11.	Azot azotynowy	mg·dm <sup>-3</sup> N <sub>NO2</sub>	0,11	1,03	5
12.	Azot całkowity	mg dm <sup>-3</sup> N	2614	461,0	29 710
13.	Fosfor ogólny	mg·dm <sup>-3</sup> P	50,0	49,0/	1 000

Wyniki badań jakości chemicznej serwatki, przedstawione w tabeli 2 wskazują, że jest to odpad o dużym zapotrzebowaniu na tlen (wysokie ChZT ok. 68 845 i BZT<sub>5</sub> ok. 31 000 mg·dm<sup>-3</sup>).

Stosunek BZT<sub>5</sub> do ChZT w ściekach podatnych na rozkład biologiczny powinien wynosić ponad 50%. Stosunek BZT<sub>5</sub> do ChZT wynoszący 45% świadczy o tym, że spośród wszystkich związków organicznych zawartych w ściekach (ChZT) ponad 55% zanieczyszczeń będzie trudno rozkładalna na drodze biologicznej (BZT<sub>5</sub>).

Również analiza zawiesin, złożonych w 77,5% z substancji organicznych wskazuje, że serwatka stanowi trudne medium do biologicznego oczyszczania.

Spośród związków biogennych serwatka zawiera  $2\ 614\ \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  azotu ogólnego, w którym dominują formy nieorganiczne (96,8%). Zawartość fosforu wynosi  $50\ \text{mg}\ \text{P}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Stosunek  $\text{BZT}_5:\text{N}:\text{P}$  wymagany do prawidłowego przebiegu fermentacji metanowej powinien wynosić min. 100:0,6:0,1. Wzajemna relacja między zawartością związków węgla określanych jako  $\text{BZT}_5$ , a zawartością azotu i fosforu wynosi: 100:8,4:0,2. Ilość związków azotu i fosforu jest wyższa od wymaganego minimalnego poziomu i wystarczająca dla zapotrzebowania na te pierwiastki przez bakterie metanowe.

W ściekach z przerobu jabłek stosunek  $\text{BZT}_5$  do ChZT wynosił 75%.

Stosunek  $\text{BZT}_5:\text{N}:\text{P}$  w ściekach z przerobu jabłek wynosił 100:3,7:0,4. Wynika stąd, że zawartość związków biogennych (N i P) w badanych ściekach była wystarczająca dla prawidłowego przebiegu procesu fermentacji metanowej.

Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 2, badane ścieki zawierają wysoką zawartość zawiesin  $10\ 480\ \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , w których dominują substancje organiczne (65,4%), mogące stanowić źródło biogazu, ale też dodatkowe obciążenie fermentora.

Analizy wyników dot. jakości melasu, pod kątem jego przydatności do produkcji biogazu w procesie fermentacji metanowej, dokonane w oparciu o wartość stosunku  $\text{BZT}_5$  do ChZT, wskazały na ich podatność na rozkład biologiczny. Stosunek  $\text{BZT}_5$  do ChZT melasu wynosił 49,4%, świadcząc o tym, że blisko połowa związków będzie trudno rozkładalna w procesie fermentacji.

Stosunek  $\text{BZT}_5:\text{N}:\text{P}$  wynosił w melasie 100:8 440:284. Biorąc pod uwagę, że w ściekach podatnych na rozkład w warunkach fermentacji powinien wynosić min. 100:0,6:0,1, to ilość związków azotu i fosforu w melasie jest w olbrzymim nadmiarze.

### ***Badania efektów zastosowania dodatkowych źródeł węgla w procesie fermentacji ścieków cukrowniczych***

W tabeli 3 zestawiono średnie parametry i efekty fermentacji metanowej mieszaniny ścieków cukrowniczych i serwatki, uzyskane w I serii badań.

**Tabela 3.** Średnie parametry i efekty fermentacji metanowej mieszaniny ścieków cukrowniczych i serwatki (seria I badań)  
*Average parameters and effects of methane fermentation of a mixture of sugar wastewater and whey (series I research)*

Cykl badań	Parametry fermentacji							Efekty fermentacji							
	Przepływ, $\text{dm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	Udział serwatki w mieszaninie, % obj.	Czas retencji, d	Ładunek ChZT, $\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$	Ładunek azotu całkowitego, $\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$	Ładunek fosforu całkowitego, $\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$	Obciążenie ładunkiem ChZT, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	Redukcja ChZT, %	Usuwany ładunek ChZT, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	Redukcja azotu całkowitego, %	Usuwany ładunek azotu całkowitego, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	Redukcja fosforu całkowitego, %	Usuwany ładunek fosforu całkowitego, $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	Ilość biogazu, $\text{Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	Ilość biogazu $\text{Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ usuw. ChZT,
<i>Fermentacja psychrofilna (okres przed kampanią cukrowniczą)</i>															
I	26,1	0,3	2,30	16,8	0,68	0,23	0,28	41,6	7,0	5,3	0,04	36,0	0,08	1,75	0,25
II	25,8	1,3	2,33	38,9	1,41	0,22	0,65	65,6	25,5	32,8	0,46	33,7	0,07	7,92	0,31
III	26,1	3,3	2,30	70,1	2,20	0,27	1,17	76,0	53,3	32,6	0,72	21,9	0,06	16,0	0,30
IV	25,2	3,7	2,38	77,9	2,24	0,39	1,30	74,9	58,3	33,3	0,75	20,6	0,08	18,1	0,31
<i>Fermentacja mezofilna (kampania cukrownicza)</i>															
V	27,0	8,7	2,22	175,7	6,45	2,30	2,93	79,2	139,2	26,9	1,74	57,6	1,32	55,7	0,40
VI	26,5	4,3	2,26	180,5	4,89	2,15	3,01	80,6	145,5	31,5	1,54	54,3	1,17	58,0	0,40
VII	26,5	4,0	2,26	205,3	4,12	1,33	3,42	80,3	164,9	46,3	1,91	70,2	0,93	67,7	0,41
VIII	26,5	3,3	2,26	213,3	2,88	1,02	3,56	80,9	172,6	48,3	1,39	58,3	0,59	70,6	0,41

W pierwszych czterech pięciodniowych cyklach badań, prowadzonych w warunkach psychrofilnych w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ , symulujących warunki temperaturowe przed rozpoczęciem kampanii cukrowniczej w sierpniu, uzyskiwano niskie efekty redukcji zanieczyszczeń (tabela 3).

Przy obciążeniu fermentora mieszaniną ścieków cukrowniczych i serwatki ładunkiem ChZT w zakresie  $0,28 - 1,30 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  uzyskiwano redukcję ChZT wahającą się od 41,6% do 76,0%, redukcję azotu 5,3% - 33,3% i fosforu 20,6% - 36,0%.

Ilość wydzielanego biogazu była niewielka, rosła wraz z obciążeniem reaktora ładunkiem zanieczyszczeń i wahała się w granicach  $1,75 - 18,1 \text{ Ndm}^3$  z każdego  $\text{dm}^3$  fermentora w ciągu doby. W przeliczeniu na g usuwanego ChZT ilość biogazu wahała się w wąskich granicach od 0,25 do  $0,31 \text{ Ndm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  usuwanego ChZT.

Po dwudziestu dniach prowadzenia fermentacji psychrofilnej ustawiono temperaturę na  $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  i do fermentora doprowadzano świeże ścieki cukrownicze z kampanii cukrowniczej dociążając je w poszczególnych cyklach badań serwatką w ilościach gwarantujących ChZT dopływu na poziomie  $6\ 500 - 8\ 000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , co zapewniało obciążenie reaktora ładunkiem ChZT w granicach od ok. 2,93 do  $3,56 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ .

Uzyskiwano redukcję ChZT wahającą się od 79,2% do 80,9%, redukcję azotu 26,9% - 48,3% i fosforu 54,3% - 70,2%.

Aktywność biochemiczna osadu fermentacyjnego wzrosła z początkowej wynoszącej 10g do 13g usuwanego ChZT przez 1g osadu w ciągu doby.

W takich warunkach uzyskiwano ilość wydzielanego biogazu znacznie wyższą, wahającą się w granicach  $55,7 - 70,6 \text{ Ndm}^3$  z każdego  $\text{dm}^3$  fermentora w ciągu doby. W przeliczeniu na 1g usuwanego ChZT, ilość biogazu wahała się w granicach od 0,40 do  $0,41 \text{ Ndm}^3$ .

W tabeli 4 zestawiono średnie parametry i efekty fermentacji metanowej mieszaniny ścieków cukrowniczych i z przerobu jabłek, uzyskane w II serii badań.

**Tabela 4.** Średnie parametry i efekty fermentacji metanowej mieszaniny ścieków cukrowniczych i z przerobu jabłek (seria II badań)  
Average parameters and effects of methane fermentation of a mixture of sugar wastewater and apple processing (series II research)

Cykl badań	Parametry fermentacji							Efekty fermentacji							
	Przepływ, $\text{dm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	Udział serwatkii w mieszaninie, % obj.	Czas retencji, d	Ładunek ChZT, $\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$	Ładunek azotu całkowitego, $\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$	Ładunek fosforu całkowitego, $\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$	Obciążenie ładunkiem ChZT, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	Redukcja ChZT, %	Usuwany ładunek ChZT, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	Redukcja azotu całkowitego, %	Usuwany ładunek azotu całkowitego, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	Redukcja fosforu całkowitego, %	Usuwany ładunek fosforu całkowitego, $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	Ilość biogazu, $\text{Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	Ilość biogazu $\text{Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ usuw. ChZT,
<b>Fermentacja psychrofilna (okres przed kampanią cukrowniczą)</b>															
I	26,2	1,0	2,29	16,9	1,35	0,23	0,28	40,2	6,8	6,1	0,08	34,8	0,08	1,70	0,25
II	25,6	6,7	2,34	40,3	1,66	0,25	0,67	62,5	25,2	25,8	0,44	34,3	0,09	7,31	0,30
III	26,1	13,5	2,30	70,1	2,46	0,33	1,17	75,1	52,6	30,4	0,75	30,4	0,10	15,8	0,30
IV	25,0	16,0	2,40	77,3	2,61	0,46	1,29	72,3	55,9	29,6	0,77	24,9	0,11	17,3	0,31
<b>Fermentacja mezofilna (kampania cukrownicza)</b>															
V	27,0	36,3	2,22	175,5	2,97	0,10	2,93	78,8	138,3	39,1	1,16	47,4	0,05	52,6	0,38
VI	27,0	36,3	2,22	184,3	2,66	0,07	3,07	79,8	147,4	39,5	1,05	35,7	0,03	56,0	0,38
VII	26,5	21,7	2,26	204,9	2,15	0,09	3,42	80,0	163,9	40,0	0,86	33,3	0,03	62,3	0,38
VIII	26,5	19,0	2,26	212,8	2,04	0,07	3,55	80,0	170,6	42,0	0,85	35,7	0,02	64,8	0,38

W warunkach psychrofilnych uzyskiwano niskie efekty redukcji zanieczyszczeń (tabela 4).

Przy obciążeniu fermentora mieszaniną ścieków cukrowniczych i z przerobu jabłka ładunkiem ChZT w zakresie  $0,28 - 1,29 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  uzyskiwano redukcję ChZT wahającą się od 40,2% do 75,1%, redukcję azotu 6,1% – 30,4% i fosforu 24,9% – 34,8%.

Ilość wydzielanego biogazu wahała się w granicach  $1,70 - 17,3 \text{ dm}^3$  z każdego  $\text{dm}^3$  fermentora w ciągu doby. W przeliczeniu na 1 g usuwanego ChZT ilość biogazu wahała się w wąskich granicach od 0,25 do  $0,31 \text{ Ndm}^3$ .

Ilości biogazu uzyskiwanego w procesie fermentacji mieszaniny ścieków cukrowniczych i z przerobu jabłka były niższe niż przy fermentacji z dodatkiem serwatki, podobnie jak redukcja zanieczyszczeń.

Po ustawieniu temperatury na  $37^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ , do fermentora doprowadzano świeże ścieki cukrownicze z kampanii cukrowniczej, dociążając je ściekami z przerobu jabłek co 5 dni w ilościach powodujących wzrost ChZT dopływu w poszczególnych cyklach badań na poziomie  $6\ 500 - 8\ 030 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , co zapewniało obciążenie reaktora ładunkiem ChZT w granicach od ok.  $2,93$  do  $3,55 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ .

Uzyskiwano redukcję ChZT wahającą się od 78,8 do 80,0%, redukcję azotu 39,1 – 42,0% i fosforu 33,3% - 47,4%.

Aktywność biochemiczna osadu fermentacyjnego wzrosła z początkowej wynoszącej 10g do 12g usuwanego ChZT przez 1 g osadu w ciągu doby.

Ilość wydzielanego biogazu wahała się w granicach  $52,6 - 64,8 \text{ Ndm}^3$  z każdego  $\text{dm}^3$  fermentora w ciągu doby. W przeliczeniu na 1 g usuwanego ChZT, ilość biogazu wynosiła  $0,38 \text{ Ndm}^3$ .

W warunkach mezofilowych redukcja azotu i wydajność biogazu przy fermentacji ścieków cukrowniczych z dodatkiem ścieków z przerobu jabłek była niższa niż przy dodatku serwatki, a pozostałe efekty można uznać za porównywalne.

W tabeli 5 zestawiono średnie parametry i efekty fermentacji metanowej mieszaniny ścieków cukrowniczych i melasu, uzyskane w III serii badań.

**Tabela 5.** Średnie parametry i efekty fermentacji metanowej mieszaniny ścieków cukrowniczych i melasu (seria III badań)  
*Average parameters and effects of methane fermentation of a mixture of sugar wastewater and molasses (series III research)*

Cykl badań	Parametry fermentacji							Efekty fermentacji							
	Przepływ, $\text{dm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	Udział serwatkii w mieszaninie, % obj.	Czas retencji, d	Ładunek ChZT, $\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$	Ładunek azotu całkowitego, $\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$	Ładunek fosforu całkowitego, $\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$	Obciążenie ładunkiem ChZT, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	Redukcja ChZT, %	Usuwany ładunek ChZT, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	Redukcja azotu całkowitego, %	Usuwany ładunek azotu całkowitego, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	Redukcja fosforu całkowitego, %	Usuwany ładunek fosforu całkowitego, $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	Ilość biogazu, $\text{Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	Ilość biogazu $\text{Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ usuw. ChZT,
<i>Fermentacja psychrofilna (okres przed kampanią cukrowniczą)</i>															
I	25,7	0,02	2,33	16,1	2,18	0,07	0,27	13,3	2,1	44,3	0,97	55,7	0,04	0,53	0,25
II	24,8	0,08	2,42	26,7	2,28	0,08	0,45	15,6	4,2	53,1	1,21	51,6	0,04	1,18	0,28
III	18,3	0,15	3,27	28,2	2,64	0,07	0,47	19,3	5,4	33,4	0,88	47,2	0,03	1,62	0,30
IV	15,5	0,23	3,87	32,8	2,17	0,05	0,55	19,4	6,4	44,7	0,88	40,6	0,02	1,92	0,30
<i>Fermentacja mezofilna (kampania cukrownicza)</i>															
V	26,1	0,8	2,30	170,0	6,96	0,52	2,83	78,0	132,6	46,8	3,26	55,2	0,29	50,4	0,38
VI	26,8	0,8	2,24	182,4	6,47	0,50	3,04	78,9	143,9	53,1	3,44	51,6	0,26	54,7	0,38
VII	26,8	0,3	2,24	206,1	4,84	0,34	3,44	79,5	163,8	29,8	1,44	47,2	0,16	60,6	0,37
VIII	26,5	0,3	2,26	212,3	3,32	0,26	3,54	79,6	167,0	16,9	0,56	40,6	0,11	61,8	0,37

Fermentacja ścieków cukrowniczych z dodatkiem melasu przebiegała ze zdecydowanie najmniejszą efektywnością, w porównaniu z fermentacją zarówno z dodatkiem serwatki, jak i ścieków z przerobu jabłek.

W warunkach psychrofilnych w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ , uzyskiwano niskie efekty redukcji zanieczyszczeń. Przy obciążeniu fermentora mieszaniną ścieków cukrowniczych i melasu ładunkiem ChZT w zakresie  $0,27 - 0,55 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  uzyskiwano bardzo niską redukcję ChZT wahającą się tylko od 13,3% do 19,4%. Stosunkowo wysoka, porównywalna z innymi mieszaninami była natomiast redukcja azotu wynosząca 33,4% - 53,1% i fosforu 40,6%-55,7%.

Ilość wydzielanego biogazu również była bardzo niska i wahała się w granicach  $0,53 - 1,92 \text{ N dm}^3$  z każdego  $\text{dm}^3$  fermentora w ciągu doby. W przeliczeniu na g usuwanego ChZT ilość biogazu wahała się w wąskich granicach od 0,25 do  $0,30 \text{ Ndm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  ChZT.

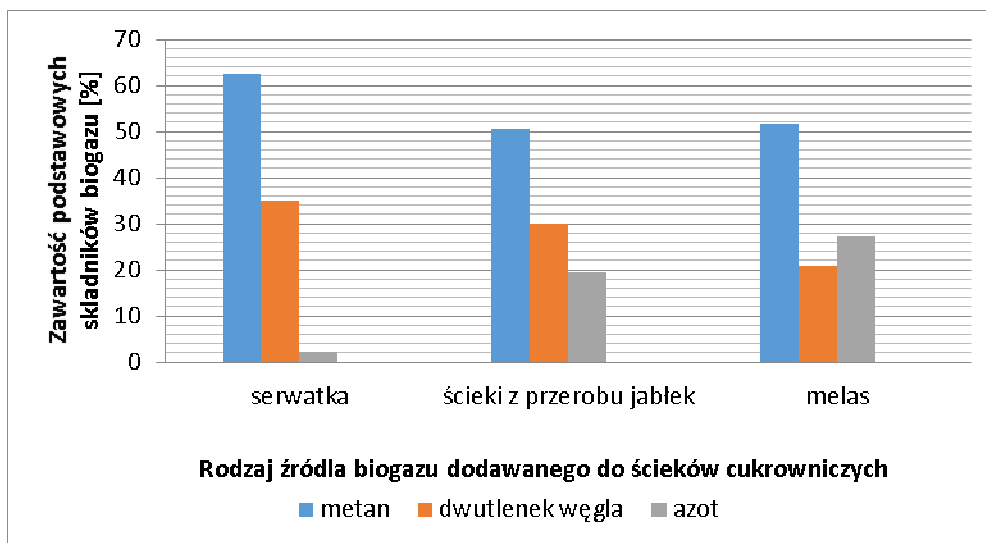
Po zmianie temperatury na  $37^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ , do fermentora doprowadzano świeże ścieki cukrownicze z kampanii cukrowniczej z dodatkiem melasu, zwiększając w poszczególnych cyklach badań ChZT dopływu do poziomu  $6\ 515 - 8\ 009 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , co zapewniało obciążenie reaktora ładunkiem ChZT w granicach od ok.  $2,83$  do  $3,54 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ .

Uzyskiwano już znacznie wyższe efekty fermentacji, w tym redukcję ChZT od 78,0% do 79,6%, redukcję azotu 16,9% - 53,1% i fosforu 40,6% - 55,2%, ale nie stwierdzono wzrostu aktywności biochemicznej osadu fermentacyjnego w stosunku do wartości początkowej.

Ilość wydzielanego biogazu wahała się w granicach  $50,4 - 61,8 \text{ Nm}^3$  z każdego  $\text{m}^3$  fermentora w ciągu doby. W przeliczeniu na 1 kg usuwanego ChZT, ilość biogazu wynosiła  $0,37 - 0,38 \text{ Nm}^3$ .



**Badania jakości chemicznej i energetycznej biogazu uzyskanego z zastosowaniem dodatkowych źródeł węgla w procesie fermentacji ścieków cukrowniczych**



**Rysunek 2.** Skład chemiczny biogazu z fermentacji metanowej ścieków cukrowniczych z dodatkiem serwatki, ścieków z przerobu jabłek i melasu  
*Chemical composition of biogas from methane fermentation of sugar wastewater with the addition of whey, of wastes from apple processing and molasses*

Biogaz otrzymywany w wyniku procesu fermentacji mezofilnej mieszaniny ścieków cukrowniczych i serwatki, jak wynika z rys. 2, zawierał 62,7% metanu, 35,1% dwutlenku węgla i 2,2 % azotu.

Z procesu fermentacji metanowej ścieków cukrowniczych z dodatkiem ścieków z przerobu jabłek otrzymywany biogaz zawierał w swoim składzie mniej metanu: 50,5% i dwutlenku węgla: 30,15% niż biogaz z fermentacji z dodatkiem serwatki. Natomiast zawierał więcej azotu 19,34% tj. o ponad 17% (rys. 2).

Biogaz otrzymywany w procesie fermentacji metanowej mieszaniny ścieków cukrowniczych i melasu zawierał 51,71% metanu i 20,95% dwutlenku węgla. Charakteryzował się najwyższą zawartością azotu spośród wszystkich analizowanych biogazów, wynoszącą 27,34% (rys. 2).

Poza omówionymi wyżej podstawowymi składnikami ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_2$ ) badane biogazy różniły się zawartością takich zanieczyszczeń jak wodór, siarkowodór i amoniak oraz parametrami energetycznymi biogazu (tab. 6).

**Tabela 6.** Zanieczyszczenia i parametry energetyczne biogazu z procesu fermentacji metanowej mieszanin ścieków cukrowniczych z dodatkiem różnych źródeł węgla  
*Impurities and biogas energy parameters from the methane fermentation process of sugar wastewater mixtures with the addition of various coal sources*

Wyszczególnienie	Biogaz uzyskany w procesie fermentacji ścieków cukrowniczych z dodatkiem:		
	serwatki	ścieków z przerobu jabłek	melasu
<b>Zanieczyszczenia biogazu</b>			
Zawartość H <sub>2</sub> [%]	0,013	0,010	0,010
Zawartość H <sub>2</sub> S [g·Mg <sup>-1</sup> ]	339	4	20
Zawartość NH <sub>3</sub> [g·Mg <sup>-1</sup> ]	190	2	ślad
<b>Parametry energetyczne biogazu</b>			
Ciepło spalania [MJ·Nm <sup>-3</sup> ]	24,988	20,123	20,605
Wartość opałowa [MJ·Nm <sup>-3</sup> ]	22,828	18,134	18,563
Wartość opałowa [kWh·Nm <sup>-3</sup> ]	6,339	5,037	5,156
Liczba Wobbego [MJ·Nm <sup>-3</sup> ]	26,264	21,012	21,515
Gęstość względna [-] (0°C, 101,325 kPa)	0,9060	0,9122	0,9172

Biogaz z procesu fermentacji metanowej ścieków cukrowniczych z dodatkiem serwatki, poza podstawowymi składnikami, zawiera najwięcej zanieczyszczeń: siarkowodoru 339 mg·kg<sup>-1</sup> i amoniaku 190 mg·kg<sup>-1</sup> (tab. 6).

W przeciwieństwie do biogazu z procesu fermentacji z dodatkiem serwatki, biogaz z procesu fermentacji metanowej ścieków cukrowniczych ze ściekami z przerobu jabłek, zawiera poza podstawowymi składnikami małe ilości siarkowodoru i amoniaku (tab.6).

Również biogaz z procesu fermentacji z dodatkiem melasu zawiera mniej zanieczyszczeń niż uzyskiwany z dodatkiem serwatki: 20 mg·kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>S i śladowe ilości NH<sub>3</sub> (tab. 6).

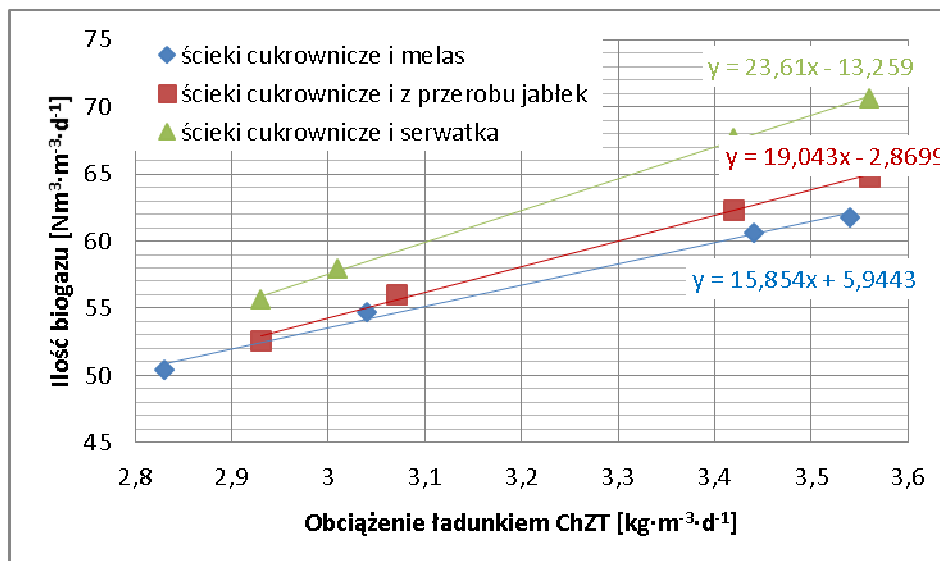
Podsumowując uzyskane wyniki badań dot. jakości biogazu należy stwierdzić, że choć wszystkie badane biogazy zawierały ponad 50% metanu, to na podstawie PN-C-04753:2002 nie można zakwalifikować go do żadnej grupy gazów ziemnych zaazotowanych (powyżej 7% azotu).

Oznacza to, że uzyskane biogazy nie posiadają jakości umożliwiającej bezpośrednie dostarczanie ich do sieci rozdzielczej bez ustandardowienia. Mogą być wykorzystywane na wiele innych sposobów. Wyprodukowane biogazy, po usunięciu siarkowodoru, mogą być kierowane do silnika gazowego, w którym energia chemiczna biogazu ulegnie konwersji na energię elektryczną oraz ciepłą. Część tej energii może być przeznaczana na pokrycie

potrzeb własnych oczyszczalni ścieków, pozostała sprzedawana odbiorcom zewnętrznym. Biogaz może być wykorzystywany też jako paliwo bezpośrednio w kotłowni lub suszarni.

Spodziewana ilość biogazu w okresie uruchamiania fermentora podczas pierwszych dwudziestu dni kampanii będzie różna w zależności od stosowanego obciążenia reaktora i rodzaju substratu fermentacji, co ilustruje rysunek nr 3.

Ustalono wzory, na podstawie których można obliczać spodziewaną wydajność biogazu, zależnie od zastosowanego obciążenia reaktora ładunkiem ChZT (rys. 3).



**Rysunek 3.** Ilość wydzielanego biogazu fermentacji metanowej ścieków cukrowniczych z dodatkiem różnego źródła węgla w zależności od obciążenia reaktora  
*Amount of biogas released in the methane fermentation of sugar wastewater with the addition of a different carbon source depending on the reactor load*

### PODSUMOWANIE

Badania nie obejmowały badań technologicznych fermentacji metanowej ścieków cukrowniczych bez dodatkowego źródła biogazu, ponieważ autorzy pracy dysponowali w tym zakresie doświadczeniem wynikającym z kilkunastokrotnego przeprowadzania podczas kampanii cukrowniczych rozruchu fermentorów ścieków cukrowniczych, zarówno w skali mikrotechnicznej jak i przemysłowej.

W tabeli 7 zestawiono średnie porównawcze dane efektów dotychczas stosowanego w oczyszczalniach ścieków cukrowniczych, tradycyjnego sposobu rozruchu fermentora ścieków cukrowniczych podczas kampanii bez dodatku dodatkowego źródła węgla z efektami zastosowania dodatkowych źródeł węgla, uzyskanymi w ramach zrealizowanej pracy.

Ponieważ nigdy w cukrowniach nie prowadzono rozruchu fermentora ścieków cukrowniczych przed kampanią w warunkach psychrofilnych, dlatego w tabeli 7 porównano tylko efekty badań prowadzonych w warunkach mezofilnych.

**Tabela 7.** Efekty rozruchu fermentora ścieków cukrowniczych podczas kampanii bez i z zastosowaniem dodatkowych źródeł węgla  
*Effects of starting the sugar wastewater fermenter during the campaign without and using additional carbon sources*

Parametry i jednostki	Wartości parametrów po czasie trwania kampanii cukrowniczej:			
	5 d	10 d	15 d	20 d
<b>Fermentacja ścieków cukrowniczych bez dodatkowych źródeł węgla</b>				
ChZT dopływu do fermentora [ $\text{g O}_2 \cdot \text{m}^{-3}$ ]	650	1 200	5 250	6 000
Obciążenie fermentora ładunkiem ChZT [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ]	0,33	0,60	2,63	3,00
Redukcja ChZT [%]	65,0	70,0	80,2	85,4
Ilość biogazu [ $\text{Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ]	5,6	10,3	45,2	51,7
Zawartość metanu w biogazie [%]	53,88 – 76,31			
Zawartość dwutlenku węgla w biogazie [%]	4,19 – 45,28			
Zawartość azotu w biogazie [%]	0,84 – 19,49			
Zawartość siarkowodoru w biogazie [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	202 - 405			
Wartość opałowa [ $\text{MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$ ]	19,37 – 27,39			
<b>Fermentacja ścieków cukrowniczych z dodatkiem serwatki</b>				
ChZT dopływu do fermentora [ $\text{g O}_2 \cdot \text{m}^{-3}$ ]	6 509	6 810	7 746	8 050
Obciążenie fermentora ładunkiem ChZT [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ]	2,93	3,01	3,42	3,56
Redukcja ChZT [%]	79,2	80,6	80,3	80,9
Ilość biogazu [ $\text{Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ]	55,7	58,0	67,7	70,6
Zawartość metanu w biogazie [%]	62,7			
Zawartość dwutlenku węgla w biogazie [%]	35,1			
Zawartość azotu w biogazie [%]	2,19			
Zawartość siarkowodoru w biogazie [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	339			
Wartość opałowa [ $\text{MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$ ]	22,828			
<b>Fermentacja ścieków cukrowniczych z dodatkiem ścieków z przerobu jabłek</b>				
ChZT dopływu do fermentora [ $\text{g O}_2 \cdot \text{m}^{-3}$ ]	6 500	6 825	7 732	8 030
Obciążenie fermentora ładunkiem ChZT [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ]	2,93	3,07	3,42	3,55
Redukcja ChZT [%]	78,8	79,8	80,0	80,0
Ilość biogazu [ $\text{Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ]	52,6	56,0	62,3	64,8
Zawartość metanu w biogazie [%]	50,5			
Zawartość dwutlenku węgla w biogazie [%]	30,2			
Zawartość azotu w biogazie [%]	19,34			
Zawartość siarkowodoru w biogazie [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	4			
Wartość opałowa [ $\text{MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$ ]	18,134			
<b>Fermentacja ścieków cukrowniczych z dodatkiem melasu</b>				
ChZT dopływu do fermentora [ $\text{g O}_2 \cdot \text{m}^{-3}$ ]	6 515	6 805	7 692	8 009
Obciążenie fermentora ładunkiem ChZT [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ]	2,83	3,04	3,44	3,54
Redukcja ChZT [%]	78,0	78,9	79,5	79,6
Ilość biogazu [ $\text{Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ]	50,4	54,7	60,6	61,8
Zawartość metanu w biogazie [%]	51,7			
Zawartość dwutlenku węgla w biogazie [%]	21,0			
Zawartość azotu w biogazie [%]	27,34			
Zawartość siarkowodoru w biogazie [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	20			
Wartość opałowa [ $\text{MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$ ]	18,563			

Wartości dotyczące ilości biogazu uzyskanego w procesie fermentacji psychrofilnej, po czasie 20 d trwania okresu przedkampanijnego, zestawiono w tabeli 8, w której zamieszczono także wartości odchylenia standardowego. W badaniach procesu fermentacji psychrofilnej nie analizowano składu biogazu.

W badaniach procesu fermentacji mezofilnej analizowano skład biogazu. Wartości parametrów biogazu (ilości i jakości) uzyskanego w procesie fermentacji mezofilnej, po czasie 20 d trwania kampanii cukrowniczej, zestawiono w tabeli 9 wraz z wartościami odchylenia standardowego.

**Tabela 8.** Zestawienie efektów dotyczących ilości biogazu uzyskanego w procesie fermentacji psychrofilnej (cykle IV z serii I, II, I III badań)  
*List of effects regarding the amount of biogas obtained in the process of psychrophilic fermentation (cycles IV from series I, II and III studies)*

Rodzaj fermentowanego substratu	Ilość biogazu [Nm <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> ]	Ilość biogazu [Nm <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> usuw. ChZT]
Mieszanina ścieków z cukrowni i serwatki	18,1	0,31
Mieszanina ścieków z cukrowni i z przerobu jabłek	17,3	0,31
Mieszanina ścieków z cukrowni i melasu	1,92	0,30
<b>SD</b>	<b>7,45</b>	<b>0,00</b>

**Tabela 9.** Zestawienie efektów dotyczących ilości i jakości biogazu uzyskanego w procesie fermentacji mezofilnej (cykle VIII z serii I, II, I III badań)  
*List of effects regarding the quantity and quality of biogas obtained in the mesophilic fermentation process (cycles VIII from series I, II, and III studies)*

Rodzaj fermentowanego substratu	Ilość biogazu [Nm <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> ]	Ilość biogazu [Nm <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> usuw. ChZT]	Zawartość CH <sub>4</sub> [% obj.]	Zawartość H <sub>2</sub> S [g·Mg <sup>-1</sup> ]	Zawartość NH <sub>3</sub> [g·Mg <sup>-1</sup> ]	Liczba Wobbego biogazu [MJ·Nm <sup>-3</sup> ]
Mieszanina ścieków z cukrowni i serwatki	70,6	0,41	62,66	339	4	26,264
Mieszanina ścieków z cukrowni i z przerobu jabłek	64,8	0,38	50,50	4	2	21,012
Mieszanina ścieków z cukrowni i melasu	61,8	0,37	51,71	20	1	21,515
<b>SD</b>	<b>3,65</b>	<b>0,02</b>	<b>5,47</b>	<b>154,29</b>	<b>1,25</b>	<b>2,37</b>

W fermentacji psychrofilnej, w przypadku fermentacji poszczególnych mieszanin, wysokie odchylenie standardowe wykazywały wyniki ilości biogazu w  $\text{Nm}^3$  z  $\text{m}^3$  fermentora w ciągu doby, a zerowe w  $\text{Nm}^3$  z kg usuwanego ChZT w ciągu doby.

Natomiast w procesie mezofilnym, w przypadku fermentacji poszczególnych mieszanin, najwyższe odchylenie standardowe wykazywały wyniki zawartości  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{CH}_4$  w biogazie oraz ilości biogazu w  $\text{Nm}^3$  z  $\text{m}^3$  fermentora w ciągu doby, a najniższe wyniki ilości biogazu w  $\text{Nm}^3$  z kg usuwanego ChZT w ciągu doby.

## WNIOSKI

- 1) Badania wykazały, że możliwe jest uruchomienie fermentora ścieków cukrowniczych przed rozpoczęciem kampanii cukrowniczej z zastosowaniem dodatkowych źródeł węgla w postaci serwatki odpadowej z mleczarni, ścieków z przerobu jabłek lub melasu pod warunkiem:
  - temperatury otoczenia ok.  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ,
  - stężenia osadu fermentacyjnego nie mniejszej niż  $30\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  s.m. fermentora, zawartości w nim substancji organicznych nie mniejszej niż 50% oraz aktywności biochemicznej osadu nie niższej niż  $10\text{ g}$  usuwanego ChZT  $\text{g}^{-1}\cdot\text{s.m.}$  osadu w ciągu doby,
  - utrzymania parametrów fermentacji na poziomie: czas retencji 2,2 - 2,5 d, obciążenie ładunkiem do  $1,3\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  (przy stosowaniu serwatki i ścieków z przerobu jabłek) i do  $0,6\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ , przy stosowaniu melasu,  $\text{pH} > 6,8$ , stężenie lotnych kwasów tłuszczowych  $< 500\text{ mg dm}^{-3}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  oraz alkaliczność  $> 2000\text{ mg dm}^{-3}$   $\text{CaCO}_3$ , tj.  $> 40\text{ mval}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,
- 2) Uruchomienie fermentora ścieków cukrowniczych z zastosowaniem dodatkowych źródeł węgla w warunkach psychrofilnych, na ok. 3 tygodnie przed rozpoczęciem kampanii, zapewnia w warunkach mezofilnych, już w pierwszych tygodniach kampanii, pomimo dopływu do fermentora nisko stężonych ścieków cukrowniczych uzyskanie wysokich efektów fermentacji i produkcji biogazu o wysokiej zawartości metanu wynoszących:
  - przy zastosowaniu serwatki do  $172,6\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  usuwanego ChZT oraz wydajności biogazu do  $70,6\text{ Nm}^3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  i liczbie Wobbego  $26,264\text{ MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ,
  - przy zastosowaniu ścieków z przerobu jabłek do  $170,6\text{ kg m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  usuwanego ChZT oraz wydajności biogazu do  $64,8\text{ Nm}^3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  i liczbie Wobbego  $21,012\text{ MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ,

- przy zastosowaniu melasu do  $167,0 \text{ kg m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  usuwanego. ChZT oraz wydajności biogazu do  $61,8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  i liczbie Wobbego  $21,515 \text{ MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$ ,
- 3) Najwyższe efekty zastosowania dodatkowych źródeł węgla, zarówno w okresie przed kampanią, jak i w początkowym okresie kampanii, dało zastosowanie serwatki, ale w składzie biogazu stwierdzono najwyższą zawartość siarkowodoru i amoniaku.

## PIŚMIENNICTWO

1. Amini M., H. Younesi, A.Z.Z. Lorestani, G. Najafpour. (2013). Determination of optimum conditions for dairy wastewater treatment in UAASB reactor for removal of nutrients. *Bios. Tech.*, 145, 71-79
2. Baryga A. (2014). Cukrownie wytwarzające gaz ? Харчовик. (2014). 11-12, 1-5
3. Dębowski M., Zieliński M., Dudek M., Grala A. (2013). Wpływ obciążenia osadu beztlenowego ładunkiem substancji organicznych zawartych w serwatce na kinetykę przemian fermentacyjnych. *Inżynieria Ekologiczna* 32, 25-31
4. Grala A., Zieliński M., Dudek M., Dębowski M. (2010). Efektywność oczyszczania ścieków mleczarskich w reaktorze beztlenowym o przepływie pionowym. *Inżynieria Ekologiczna* 22, 97-105
5. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerze J. (1999). Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa
6. Kozłowski K., Dach J., Lewicki A. Cieślik M. Czekala W., Janczak D. (2016). Parametry środowiskowe oraz procesowe fermentacji metanowej prowadzonej w trybie ciągłym *Inż. Ekol.* 50, 153-160
7. Milecki J., Brózda D., Boczoń W. (2013). Biogaz rolniczy odnawialne źródło energii. Teoria i praktyczne zastosowanie. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne. Warszawa
8. Pilarski K., Witaszek K., Dach J., Janczak D., Szymańska M. (2012). Wpływ ilości zaszczepki bakteryjnej na długość rozruchu biogazowni. *Tech. Rol. Ogród. Leś.* 5, 23-25
9. PN-C-4753:2002. Gaz ziemny. Jakość gazu dostarczanego odbiorcom z sieci rozdzielczej
10. PN-EN 1899-1:2002: Jakość wody. Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu po n dniach ( $\text{BZT}_n$ ). Część 1: Metoda rozcieńczenia i szczepienia z dodatkiem allilotiomicznika
11. PN-EN 25663:2001: Jakość wody. Oznaczanie azotu Kjeldahla. Metoda po mineralizacji z selenem.

12. PN-EN 25813:1997: Jakość wody. Oznaczanie tlenu rozpuszczonego. Metoda jodometryczna
13. PN-ISO 5664:2002: Jakość wody. Oznaczanie azotu amonowego. Metoda destylacyjna z miareczkowaniem
14. PN-ISO 6060:2006: Jakość wody. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu
15. Połec B. (1998). Proekologiczna gospodarka wodno-ściekowa cukrowni. Część II- Biologiczne oczyszczanie ścieków cukrowniczych. Wydawnictwo Fundacja Rozwój SGGW, Warszawa
16. Połec B., Baryga A., Szymański T. (2013). Możliwości oczyszczania ścieków przemysłu spożywczego metodą fermentacji metanowej. Materiały konferencyjne z Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Nowoczesne rozwiązania naukowo-techniczne w przemyśle cukrowniczym Lwów – Warszawa maj 2013, 19-28
17. Struk-Sokołowska J., Wiater J., Rodziewicz J., Mielcarek A. (2016). Przegląd metod oczyszczania ścieków mleczarskich. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 10, 387-394
18. Weiland P. (2010). Biogas production: current state and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85, 849–860
19. Zhang Q., Hu J., Lee D. J. (2016). Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates. *Renewable Energy* 98, 108–119