

22

Wpływ promieniowania mikrofalowego na przebieg fermentacji metanowej odpadów poubojowych w warunkach termofitowych

Marcin Dębowski, Marcin Zieliński, Mirosław Krzemieniewski Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

1. Wprowadzenie

Wykorzystanie na szeroka skalę fermentacji metanowej, jako sposobu na energetyczną utylizację powstających odpadów poubojowych, związane jest bezpośrednio z opracowaniem skutecznych rozwiązań technologicznych warunkujących uzyskiwanie wydajnych efektów końcowych. Jednym z czynników wpływających i ograniczających sprawne prowadzenie beztlenowej degradacji odpadowych tkanek zwierzęcych jest konieczność zapewnienia odpowiedniej temperatury stosowanego procesu [3, 5]. Z uwagi na wysoką koncentrację trudno dostępnych dla mikroorganizmów beztlenowego osadu czynnego związków organicznych w tego rodzaju substracie, konieczne jest zastosowanie fermentacji mezofilowej lub termofilowej. Warunkuje to bezpośrednio wysokie nakłady energetyczne związane z ogrzaniem substratu oraz całej objętości fermentorów.

Kłopoty związane ze stosowaniem wymienników, płaszczy wodnych czy injektorów pary mogą być wyeliminowane poprzez wykorzystanie ogrzewania mikrofalowego. Działanie promieniowania mikrofalowego ma charakter selektywny, co oznacza, że oddziałuje jedynie z substancjami o odpowiednich właściwościach dielektrycznych np. takich jak woda będąca cząsteczką polarną [4, 7]. Promieniowanie mikrofalowe cechuje objętościowy charakter, dodatkowo umożliwia natychmiastowe przerwanie ogrzewania po odcięciu źródła zasilania. Zalety te wskazują, że przy odpowiednim zastosowaniu rozwiązań technicznych możliwe będzie wykorzystanie promieniowania mikrofalowego do kształtowania warunków termicznych w reaktorze beztlenowym [1, 8, 9]. W licznych danych literaturowych wskazuje się na wzrost aktywności procesów enzymatycznych w układach poddawanych działaniu promieniowania mikrofalowego w porównaniu do badań prowadzonych w identycznej temperaturze procesu ale uzyskiwanej w sposób konwencjonalny [6, 7]. Jest to bezpośrednio związane z atermicznym oddziaływaniem promieniowania mikrofalowego, które w określonych okolicznościach może wpływać na kształtowanie się specyficznej biocenozy mikroorganizmów w reaktorach [10].

W prezentowanych badaniach podjęto próbę określenia możliwości zastosowania promieniowania mikrofalowego jako czynnika kształtującego warunki temperaturowe w procesie beztlenowego rozkładu opadów poubojowych oraz wpływ tego rozwiązania technologicznego na uzyskiwane efekty końcowe.

2. Metodyka badań

Prowadzone eksperymenty podzielono na dwa warianty. Kryterium podziału stanowił sposób zapewnienia odpowiednich warunków termicznych (55°C) we wnętrzu reaktorów beztlenowych. W wariancie pierwszym reaktory umieszczone zostały w komorze termostatującej, w której wymagane warunki termiczne zapewniane były dzięki wykorzystaniu zestawu grzałek. W wariancie drugim do ogrzewania zastosowano promieniowanie mikrofalowe. Każdy wariant doświadczenia podzielono na sześć serii, różniących się zastosowanym obciążeniem komory fermentacyjnej ładunkiem związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT:

seria I	-1,0 g ChZT·dm ⁻³ ·d ⁻¹ ,
seria II	-2,0 g ChZT·dm ⁻³ ·d ⁻¹ ,
seria III	-3,0 g ChZT·dm ⁻³ ·d ⁻¹ ,
seria IV	-4,0 g ChZT·dm ⁻³ ·d ⁻¹ ,
seria V	-5,0 g ChZT·dm ⁻³ ·d ⁻¹ ,
seria VI	-6.0 g ChZT·dm ⁻³ ·d ⁻¹ .

W eksperymencie zastosowano reaktory o objętości czynnej 4.0 dm³, które przed rozpoczeciem eksperymentu zostały całkowicie wypełnione osadem beztlenowym pochodzącym z ZKF oczyszczalni ścieków "Łyna" w Olsztynie. Koncentracja beztlenowego osadu czynnego w eksploatowanych komorach beztlenowych utrzymywana była na poziomie od 15000 mg s.m.o. dm⁻³ do 16000 mg s.m.o. dm⁻³. Reaktory wyposażone zostały w czujniki temperatury, elektrody do pomiaru odczynu, system mieszania, układ zasilający reaktory substratem i odprowadzający produkty procesu, system do zbierania, magazynowania i analizy biogazu. W eksploatowanych reaktorach czas ogrzewania i ilość wprowadzanej energii cieplnej pozostawała w funkcji temperatury. W wyniku funkcjonowania systemu grzejnego, grzałek w wariancie I lub promieniowania mikrofalowego w II wariancie badań, następowało podniesienie temperatury we wnętrzu eksploatowanych reaktorów beztlenowych. Zgodnie z założeniami badania przeprowadzono w temperaturze 55°C. Uruchomienie grzałek (wariant I) lub generatora mikrofalowego (wariant II) sterowane było poprzez sterownik termiczny, który reagował bezpośrednio na wskazania czujników temperaturowych zlokalizowanych wewnatrz eksploatowanych reaktorów modelowych. Gdy temperatura spadła poniżej założonych wartości 55°C uruchamiane zostawały systemy grzewcze. Gdy czujnik temperaturowy umieszczony we wnętrzu reaktora wskazywał odpowiednią wartość temperatury następowało automatyczne odcięcie zasilania grzałek lub generatorów mikrofalowych. Przyjęto histerezę ±1°C. W przypadku wariantu II ilość wprowadzanego promieniowania mikrofalowego określano poprzez elektroniczny licznik czasu pracy generatora mikrofalowego. Przy znanej sprawności generatora umożliwiło to precyzyjne określenie wielkości wprowadzanej dawki promieniowania.

Czas zatrzymania substratu w reaktorach wynosił 20 dni. Raz w ciągu doby odbierany był substrat przefermentowany, który poddawano analizom fizyko-chemicznym. Z tą samą częstotliwością do układu technologicznego wprowadzano wstępnie przetworzone odpady poubojowe. Zastosowany sposób mieszania zawartości reaktora wynikał z wcześniejszych doświadczeń autorów i polegał na zastosowaniu mieszadeł pionowych, które uruchamiane były z częstotliwością co 30 minut i pracowały 5 minut z wydajnością 20 obrotów na minutę. Sposób przygotowania odpadów poubojowych przed procesem fermentacji metanowej polegał na zastosowaniu procesu 10 minutowej homogenizacji testowanych odpadów poubojowych, a następnie ich pasteryzacji w temperaturze 70°C przez okres 60 minut. Po procesie kondycjonowania przetworzone odpady poubojowe były uwadniane do poziomu 90%. Charakterystykę przetworzonych i uwodnionych odpadów poubojowych zaprezentowano w tabeli 1.

Przed przeprowadzeniem analiz przetworzony wsad poddawano wirowaniu przez okres 20 minut, z wydajnością 5000 obrotów/minutę. Następnie pozyskiwano wydzielony supernatant, w którym wykonywano założone badania analityczne. Wydzielony osad beztlenowy wprowadzany był do komór lub usuwany poza układ technologiczny. Zakres analiz fizyko-chemicznych w tej części eksperymentu obejmował: ChZT metodą dwuchromianową [PN-74/C-04578.03], odczyn [PN-91/C-04540.05], ilość i skład biogazu przy wykorzystaniu analizatora typu LMSxi/G4.18 firmy Gas Data Ltd..

3. Wyniki badań i dyskusja

W trakcie badań stwierdzono, iż końcowa wartość ChZT uzależniona była bezpośrednio od zastosowanego rozwiązania technologicznego eksperymentu (obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń, sposób ogrzewania). W przeprowadzonych przez Zielińskiego i Krzemieniewskiego [10] badaniach nad wpływem promieniowania mikrofalowego na aktywność błony biologicznej w reaktorach z unieruchomioną biomasą stwierdzono znaczny wzrost aktywności mikroorganizmów poddawanych działaniu tego czynnika. Szczególnie w przypadku aktywności nitryfikacyjnej w identycznych warunkach technologicznych uzyskano znaczący wzrost sprawności procesu. Przy różnicy temperatur pomiędzy reaktorem kontrolnym, a reaktorem napromieniowywanym nie przekraczającej 3°C sprawność procesu wzrosła o około 30%.

Najniższe stężenia związków organicznych wyrażone wskaźnikiem ChZT stwierdzono w serii I doświadczenia, w której obciążenie wynosiło 1,0 g ChZT·dm⁻³·d⁻¹, a sposób ogrzewania opierał się na zastosowaniu promieniowania mikrofalowego. Wartość ChZT na odpływie wynosiła średnio 3047,2 mg O_2 ·dm⁻³, a sprawność usunięcia ładunku zanieczyszczeń organicznych kształtowała się na poziomie 98,1%.

aute 1. 1 cumonogical par	allicicity of processor a	uru rryurateu pus	U-SIAUBILICI WASIC	nocu III uic cyp	
Parametr	Jednostka	Wartość min.	Wartość max.	Średnia	Odchylenie standardowe
OWO	mg OWO·dm ⁻³	26785	32078	29047	1912,5
ChZT	$mg O_2 \cdot dm^{-3}$	133456	175908	156042,8	16551,6
LKT	mg·dm ⁻³	679,1	1327,0	983,6	314,8
Azot ogólny	mg N _{og} ·dm ⁻³	4796	5826	5123,4	422,5
Azot amonowy	mg N-NH ₄ ·dm ⁻³	307,6	461,4	336,1	81,8
Fosfor ogólny	mg P _{og.} ·dm ⁻³	967,5	1276,0	1146,2	120,3
Hd	-	62'9	6,91	6,83	$90^{\circ}0$
Sucha masa	g∙dm⁻ ³	L'L6	103,3	100,4	2,8
Substancje organiczne	g∙dm⁻ ³	87,3	6'68	88,4	1,1
Substancji mineralne	g∙dm⁻ ³	10,4	13,4	12,0	1,5
Białko	g·dm ⁻³	47,9	50,6	49,2	4,6
Tłuszcz	g∙dm ⁻³	38,1	40,3	39,2	1,1
Węglowodany	g·dm ⁻³	0,16	0,17	0,165	0,005

Tabela 1. Parametry technologiczne przetworzonych i uwodnionych odpadów poubojowych stosowanych w doświadczeniu Table 1. Technological parameters of processed and hvdrated post-slaughter waste used in the exneriment Istotnie wyższą koncentrację związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT stwierdzono w wariancie, w którym zastosowano konwencjonalny sposób ogrzewania reaktorów beztlenowych. Zanotowana wartość ChZT na odpływie wynosiła średnio $3673,6 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ (Rys. 1).





Fig. 1. The value of COD in the outflow from reactors depending on the experiment variant

Zwiększenie obciążenia do poziomu 2,0 g ChZT·dm⁻³·d⁻¹ wpłynęło na fakt, iż notowane stężenia ChZT na odpływie były wyraźnie wyższe od osiąganych w serii I. W reaktorze ogrzewanym mikrofalowo stwierdzono 6173,4 mg O_2 ·dm⁻³. Zastosowanie konwencjonalnej metody ogrzewania zawartości wykorzystywanych reaktorów beztlenowych spowodowało, iż wartość ChZT w tym wynosiła 6631,0 mg O_2 ·dm⁻³. Skuteczność zmniejszenia ładunku zanieczyszczeń kształtowała się na poziomie 95,86%. Stwierdzono, iż eksploatowanie układu technologicznego obciążonego ładunkiem związków organicznych na poziomie 3,0 g ChZT·dm⁻³·d⁻¹ spowodowało, iż nie notowano istotnych statystycznie różnic w końcowym stężeniu związków organicznych w zależności od sposobu ogrzewania zawartości reaktora (Rys. 1).

Zaburzenie procesu i skokowe zwiększenie koncentracji związków organicznych w odpływie wyrażonych wskaźnikiem ChZT zanotowano w serii V, gdy testowane obciażenie reaktorów beztlenowych wynosiło 5,0 g ChZT·dm⁻³·d⁻¹. Wartości wskaźnika ChZT na odpływie wynosiły odpowiednio 96308,8 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ w reaktorze, gdzie warunki sposób konwencjonalny stymulowane były w termiczne oraz 93501,2 mg O₂ dm⁻³ w przypadku zastosowania promieniowania mikrofalowego. Wykorzystanie promieniowania mikrofalowego pozwoliło na 41,6% usunięcie ładunku zanieczyszczeń. Natomiast w wariancie pierwszym uzyskano 39,8% sprawność redukcji ładunku substancji weglowych. Zastosowanie obciążenia na poziomie 6,0 g $ChZT \cdot dm^{-3} \cdot d^{-1}$ spowodowało całkowite zahamowanie procesu rozkładu związków organicznych. Najwyższą sprawność zanotowano w przypadku ogrzania reaktora beztlenowego do temperatury 55°C z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego i wynosiła ona 22,8% (Rys. 1).

Podczas eksperymentu analizowano wpływ zastosowanych rozwiązań technologicznych na ilość oraz skład powstającego biogazu, głównie pod kątem zawartości metanu. Stwierdzono, że głównym czynnikiem determinującym zarówno skład, jak i objętość produkowanego biogazu było zastosowane obciążenie układu ładunkiem związków organicznych. Mniejsze znaczenie miało zastosowanie odmiennego systemu ogrzewania systemu doświadczalnego.

W pierwszej serii doświadczenia, gdzie obciążenie układu ładunkiem związków organicznych zapewnione zostało na poziomie 1,0 g ChZT·dm⁻³·d⁻¹, zależnie od sposobu stymulowania warunków termicznych w modelowych reaktorach beztlenowych stwierdzono istotne statystycznie różnice w odniesieniu do procentowej zawartości metanu w fazie gazowej. W wariancie pierwszym stwierdzono, iż produkcja biogazu wynosiła 0,32 dm³·g⁻¹ChZT wprowadzonego, a zawartość metanu wynosiła 62,6%. Podczas ogrzewania mikrofalowego pozyskiwano 0,30 dm³·g⁻¹ ChZT o koncentracji metanu 67,0% (Rys. 2, Rys. 3).

Zwiększenie obciążenia komór beztlenowych do poziomu 2,0 g ChZT·dm⁻³·d⁻¹ spowodowało zmniejszenie objętości biogazu wytwarzanego podczas beztlenowego rozkładu odpadów poubojowych, jednak zabieg ten wpłynął pozytywnie na jego jakość. W przypadku, w którym zastosowane obciążenie reaktorów fermentacyjnych utrzymywane było na poziomie 3,0 g ChZT·dm⁻³·d⁻¹ stwierdzono najwyższe koncentracje metanu w biogazie. Zastosowanie promieniowania mikrofalowego pozwoliło na uzyskanie 70,4%. Uzyskana ilość wytwarzanego biogazu kształtowała się na poziomie 0,152 dm³·g⁻¹ ChZT wprowadzonego (Rys. 2, Rys. 3).



Rys. 2. Zawartość metanu w biogazie w zależności od wariantu eksperymentu **Fig. 2.** Methane concentration in biogas depending on the experiment variant



Rys. 3. Wydajność produkcji biogazu w zależności od wariantu eksperymentu **Fig. 3.** Efficiency of biogas production depending on the experiment variant

Wraz ze zwiększaniem ładunku zanieczyszczeń wprowadzanych do reaktorów beztlenowych obserwowano sukcesywne ograniczenie intensywności wytwarzania biogazu, a także pogarszanie jego składu pod kątem zawartości metanu. Najniższą zawartość metanu w biogazie uzyskano w przypadku testowania najwyższych obciążeń ładunkiem zanieczyszczeń. W serii VI notowane stężenia metanu w biogazie kształtowały się w wąskim zakresie od 29,2% do 30,4%. Stwierdzono, iż obserwowane ilości produkcji biogazu w seriach V i VI były istotnie niższe w stosunku do wcześniejszych serii eksperymentu. Objętość powstającego biogazu w eksploatowanych reaktorach beztlenowych w V serii eksperymentu mieściła się granicach od 0,122 dm³·g⁻¹ ChZT do 0,128 dm³·g⁻¹ ChZT, natomiast w VI od 0,102 dm³·g⁻¹ ChZT do 0,105 dm³·g⁻¹ ChZT w zależności od stosowanego rozwiązania technologicznego (Rys. 2, Rys. 3).

Odczyn w eksploatowanych reaktorach beztlenowych charakteryzował się dużą stabilnością w zakresie obciążeń komór fermentacyjnych ładunkiem zanieczyszczeń od 1,0 g ChZT·dm⁻³·d⁻¹ do 4,0 g ChZT·dm⁻³·d⁻¹. Niezależnie od serii doświadczenia, a także sposobu kształtowania warunków temperaturowych w układzie technologicznym wartość tego parametru kształtowała się w wąskich granicach pH od 7,49 do 7,51 (Rys. 4).



Rys. 4. Zmiany wartości pH w zależności od wariantu technologicznego **Fig. 4**. Changes in pH in the reactor depending on the experiment variant

Istotny statystycznie spadek wartości tego parametru technologicznego stwierdzono w serii V. W wariancie pierwszym zanotowano zmniejszenie wartości pH do poziomu 7,00. Analogiczne wartości odczynu stwierdzono, gdy ogrzewanie zawartości reaktorów prowadzono z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego. Zwiększenie obciążenia układu technologicznego do poziomu 6,0 g ChZT·dm⁻³·d⁻¹ spowodowało dalsze obniżanie wartości odczynu. W tej części eksperymentu kształtował się on w zależności od wariantu doświadczenia w wąskim zakresie pH od 6,10 do 6,26 (Rys. 4).

Oceny wpływu czasu retencji i wartości odczynu na procesy beztlenowego oczyszczania w reaktorze UASB dokonali Britz i wsp. [2]. Wykorzystali oni ścieki z przetwórni owoców, obciążone głównie węglowodanami. Eksperyment dowiódł, że niski odczyn ścieków surowych nie powoduje drastycznego obniżenia odczynu w reaktorze, zatem ścieki o współczynniku pH równym 5 mogą być poddawane oczyszczaniu bez korekty odczynu.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania udowodniły, iż ogrzewanie mikrofalowe w sposób idealny nadaje się do utrzymania stałej wysokiej temperatury we wnętrzu reaktora fermentacyjnego. Umożliwia ono uzyskanie pełnej kontroli nad warunkami termicznymi w reaktorze. Biorąc pod uwagę sposób dostarczania promieniowania przy wykorzystaniu falowodu, którego zakończenie może znajdować się bezpośrednio w ogrzewanym medium eliminuje się utrudnienia związane z zapychaniem i zarastaniem wymienników ciepła czy niepotrzebne straty energii. Zastosowanie mikrofal pozwala kierować energię bezpośrednio do miejsca, gdzie jest ona najbardziej pożądana.

Badania udowodniły, pozytywny wpływ zastosowania promieniowania mikrofalowego na uzyskiwane efekty końcowe. Zjawisko to było szczególnie istotne w przypadku prowadzenia procesu w zakresie stosowanych obciążeń od 1,0 g ChZT·dm⁻³·d⁻¹ do 2,0 g ChZT·dm⁻³·d⁻¹, testowanie wyższych obciążeń eksploatowanych komór ładunkiem zanieczyszczeń spowodowało, iż uzyskiwane efekty technologiczne były porównywalne niezależnie od wariantu.

Elementem, który w najwiekszym stopniu decydował o uzyskiwanych efektach technologicznych notowanych w tej części eksperymentu było zastosowane obciążenie reaktorów ładunkiem wprowadzonych zwiazków organicznych. Wysoka skuteczność usuwania zwiazków organicznych oraz wydajność wytwarzanego biogazu notowano w zakresie testowanych obciążeń od 1,0 g ChZT·dm⁻³·d⁻¹ do 3,0 g ChZT·dm⁻³·d⁻¹. Istotne zahamowanie procesu beztlenowej degradacji odpadów poubojoobciażeń wych stwierdzono W trakcie testowania powyżej 4.0 g ChZT·dm⁻³·d⁻¹ niezależnie od stosowanego rozwiazania technologicznego.

Literatura

- 1. Banik S., Bandyopadhyay S., Ganguly S., Dan D.: *Effect of microwave irradiated Methanosarcina barkeri DSM-804 on biomethanation*. Bioresource Technology. 97 (6), 819-823, 2006.
- 2. Britz T., Trnovec W., Fourie P.C.: Influence of retention time and influent pH on the performance of an UASB treating cannery wastewaters. Int. J Food Sci. and Technol. 35 (26), 267-274, 2000.
- 3. **Dinsdale R.M., Hawkes F.R., Hawkes D.L.:** *Comparison of mesophilic and thermophilic upflow anaerobic sludge blanket reactors treating instant coffee production wastewater.* Wat. Res. 31 (1), 163-169, 1997.
- 4. Haque K. E.: *Microwave energy for mineral treatment processes. A brief review.* Int. J. Miner. Process. 57, 1–24, 1999.
- 5. Lepisto R., Rintala J.: Extreme thermophilic (70°C), VFA-fed UASB reactor: performance, temperature response, load potential and comparison with 35 and 55°C UASB reactors. Wat. Res. 33 (14), 3162-3170, 1999.
- 6. **Parker M.C., Besson T., Lamare S., Legoy M.D.:** *Microwave radiation can increase the rate of enzyme catalysed reaction in organic media.* Te-trahedron Letters. 37 (46), 8383 8386, 1996.
- Ponne C. T., Bartels P.: Interaction of electromagnetic energy with biological material – relation to food processing. Radiat. Phys. Chem. 45 (4), 591-607, 1995.
- 8. Standish N., Worner H.K., Obuchowski D.Y.: Particle size effect in microwave heating of granular materials. Powder Technology. 66, 225-230, 1991.
- 9. Thostenson E.T., Chou T.-W.: *Microwave processing: fundamentals and applications*. Composites. A 30, 1055-1071, 1999.

 Zieliński M., Krzemieniewski M.: Effect of microwave radiation on biomass growth in a reactor with a biological membrane. Pol. J. Env. Stud. 17 (2), 503-515, 2004.

Effect of Microwave Radiation on Post-slaughter Waste Methane Fermentation in Thermophilic Conditions

Abstract

This study analysed the possibility of applying electromagnetic microwave radiation to stimulate the temperature conditions in the process of anaerobic decomposition and the effect of the selected technological solutions on the final results. The experiments were divided into two stages. In the first experiment, the reactors were placed inside a thermostating chamber where the required thermal conditions were achieved with a set of heaters. In the second stage, the system was heated with microwave radiation. The analyses have proved the positive effect of microwave radiation on the final results, both in terms of the efficiency of organic matter degradation and the composition of the biogas produced in the process. However, loading the reactors with organic matter was the major deciding factor in terms of the technological effect of the process.

This study has shown that microwave heating is perfectly suitable for maintaining a high temperature inside a fermentation reactor. It makes it possible to fully control the thermal conditions inside the reactor. Supplying the radiation by a waveguide, whose tip is situated directly in the heated medium, eliminates the problems of clogging or overgrowing heat exchangers or energy waste. Owing to the application of microwaves, energy can be supplied exactly where it is most needed. The study has demonstrated the positive effect of microwave radiation on the final results achieved in the experiment. This was especially important when the process was carried out with loads ranging from 1.0 g COD·dm⁻³·d⁻¹ to 2.0 g COD·dm⁻³·d⁻¹; tests conducted with higher loads of impurities showed that the effects were comparable, regardless of the stage.

The technological effects in this part of the experiment were affected to the greatest extent by the load of organic matter supplied to the reactor. High effectiveness of organic matter removal and the productivity of biogas was recorded within the range of load from 1.0 g COD·dm⁻³·d⁻¹ to 3.0 g COD·dm⁻³·d⁻¹. Significant inhibition of anaerobic degradation of post-slaughter waste was recorded with the loads exceeding 4.0 g COD·dm⁻³·d⁻¹ regardless of the technological solution applied.

392