

**BEATA MOKRZYCKA-WIETESKA,
JERZY PRZYBIŃSKI**

Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska
Politechniki Łódzkiej
Instytut Inżynierii Środowiska

WPŁYW SIARCZANÓW NA FERMENTACJĘ METANOWĄ GARBARSKICH ODPADÓW WAPNIOWYCH

Opiniodawca: **dr Barbara Felicjaniak**

Wpływ siarczanów na fermentację metanową badano w laboratoryjnej komorze fermentacyjnej na materiale pochodzącym z mechanicznego mizdrowania skór wapniowych. Proces prowadzono w pięciu 10-dniowych cyklach, w tym trzy pierwsze cykle w środowisku siarczanów o początkowym stężeniu 955, 1433 i 1538 mg SO_4^{2-}/dm^3 , a kolejne dwa w stężeniach malejących od 323 do 205, a następnie do 157 mg SO_4^{2-}/dm^3 . Zakłócenia procesu fermentacji, objawiające się zmniejszeniem wydajności i jakości metanu oraz zwiększeniem zawartości siarkowodoru w biogazie, pojawiły się w cyklu III. Jednak pierwsze objawy zakłóceń w postaci wartości stosunku LKT/Z zaczęły pojawiać się już w cyklu II, szczególnie w jego końcowej fazie. W końcu II cyklu, czyli 20. dnia fermentacji, wartość stosunku LKT/Z wzrosła z 0,061 do 0,290, a w końcu cyklu III wynosiła aż 0,405. Po wycofaniu z użycia kwasu siarkowego (VI) i zmniejszeniu stężenia siarczanów do 323 mg SO_4^{2-}/dm^3 intensywność zakłóceń zaczęła słabnąć. Nastąpił stopniowy wzrost wydajności i jakości biogazu, zmniejszenie zawartości siarkowodoru przy jednoczesnym zmniejszeniu wartości stosunku LKT/Z do wartości początkowych, czyli do ok. 0,09. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że szkodliwość siarczanów dla fermentacji metanowej zależała od ich stężenia oraz od sposobu dodawania do komory fermentacyjnej. Sukcesywne dostarczanie substratu bakteriom sulfidogennym powodowało ich rozwój, objawiający się poważnymi zakłóceniami fermentacji metanowej. Szybki ubytek siarczanów między poszczególnymi dawkami świadczył o intensywnym rozwoju bakterii desulfurykacyjnych i utrudniał określenie bezpiecznych dla procesu fermentacji stężeń siarczanów. Na podstawie przeprowadzonych badań można jednak sądzić, że nawet niewielkie stężenia siarczanów, ale wprowadzane sukcesywnie do komory fermentacyjnej, powodować mogą zakłócenia procesu fermentacji metanowej, do jej zahamowania włącznie.

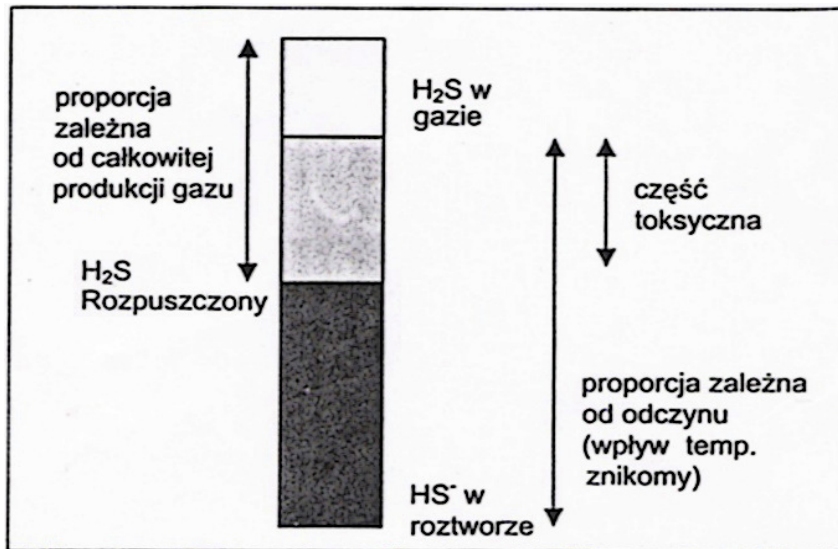
1. Wprowadzenie

Odpady skór niegarbowanych zawierają biodegradowalny komponent organiczny, wykorzystywany do produkcji biogazu i nawozów naturalnych. Można je przetwarzać samodzielnie lub w mieszaninie z innymi odpadkami, np. odpadkami gospodarczymi, sierścią bydłą czy osadami ściekowymi [1], [2], [3]. Odpady niegarbowane pozyskiwane ze skór wapnionych, tzw. odpady wapnione mają odczyn alkaliczny (pH ok. 12) i wymagają obniżenia pH do wartości optymalnej dla fermentacji metanowej, tj. do 7,0-7,5 [4]. Graniczne wartości pH wynoszą od 6,5 do 8,5 [5]. Obniżenie odczynu można zrealizować za pomocą kwasu siarkowego (VI), ale trzeba uwzględnić możliwość zahamowania fermentacji metanowej przez siarczany. Siarczany są substratem dla bakterii desulfurykacyjnych, np. dla bakterii z rodzaju *Desulfovibrio*, które redukują siarczany do siarkowodoru [6]. Bakterie te, podobnie jak bakterie metanowe, są obligatoryjnymi beztlenowcami, ale nie są autotrofami. Czerpią energię z utleniania wodoru, a źródłem węgla są związki organiczne. Natomiast dla bakterii metanowych źródłem węgla i akceptorem elektronów jest dwutlenek węgla, ale energię zdobywają, podobnie jak bakterie z rodzaju *Desulfovibrio*, z utleniania wodoru cząsteczkowego. Bakterie desulfurykacyjne redukują siarczany do siarkowodoru, który zajmuje miejsce metanu w biogazie, pogarszając w ten sposób jego jakość i wydajność. Z badań Jackson-Mossa i Dunkana [7] wynikało, że zmniejszenie wydajności metanu nastąpiło przy stężeniach mniejszych od 6000 mg SO₄²⁻/dm³.

Siarkowódór jest naturalnym składnikiem biogazu, pochodzącym głównie z rozkładu substancji białkowych. Jego zawartość w biogazie, przy prawidłowo prowadzonym procesie, wynosi od 0,1 do 0,7% [4]. Według Jędrzaka [8] stężenie H₂S w gazie fermentacyjnym (z instalacji fermentacyjnych) waha się od 0,01 do 0,4% (v/v), w zależności od składu surowca, a może nawet wynosić do 3,5 g/m³. Zdaniem Sadeckiej [9] przy stężeniu 25 mg/dm³ rozpoczyna się jego działanie inhibicyjne. Przy stężeniu powyżej 200 mg/dm³ (co odpowiada 10% zawartości H₂S w biogazie, w temperaturze 35°C) następuje całkowite zahamowanie procesu metanogenezy [9]. Formy występowania siarkowodoru w układzie przedstawiono na rysunku 1.

W obecności H₂S i CO₂ podczas fermentacji metanowej zachodzą reakcje wiązania metali ciężkich, w wyniku których powstają trudno rozpuszczalne siarczki metali. Zdaniem Liamleam i Annachhatre [10] jednym z użytecznych zastosowań biologicznej redukcji siarczanów jest właśnie usuwanie metali ciężkich z układu w postaci siarczków. Efektywną metodą usuwania siarkowodoru z biogazu jest dawkowanie chlorku żelaza (III) do komory fermentacyjnej. Przy dużych stężeniach H₂S w biogazie, metoda ta pozwala obniżyć stężenie siarkowodoru w gazie poniżej 100 mg/m³ [8]. Prowadzi to do unieszkodliwiania metali toksycznych i osłabia niekorzystne działanie siarkowodoru, poprzez zmniejszenie jego stężenia w układzie.

Parametrami pozwalającymi ocenić prawidłowość przebiegu procesu fermentacji metanowej są między innymi zasadowość ogólna (ang. – *total alkalinity TA*) i zawartość lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) (ang. – *volatile fatty acids VFA*). Stężenie LKT nie powinno przekraczać 2000 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$. Optymalny zakres stężeń LKT powinien wynosić od 100 do 500 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$, przy zasadowości nie mniejszej niż 500 mg $\text{CaCO}_3/\text{dm}^3$ [4]. Według Sadeckiej [11] przy pH 6,8 stężenie kwasów lotnych ok. 2000 mg/dm³ (w przeliczeniu na kwas octowy) powoduje 50% spadek wydajności metanogenezy, natomiast przy podwyższeniu odczynu do 7,4 pH, nie obserwuje się hamowania procesu.



Rys. 1. Formy występowania siarkowodoru i ich toksyczność [9]
 Fig. 1. Forms of occurrence of hydrogen sulfide and their toxicity [9]

Lepszym wskaźnikiem oceny prawidłowego przebiegu fermentacji jest stosunek lotnych kwasów tłuszczowych do zasadowości (LKT/Z). Według Heidricha i Nieścier [4] wartość stosunku LKT/Z nie powinna przekroczyć 0,3, a zdaniem Pulavendran i wsp. [12] – 0,35. Wartości stosunku LKT/Z mniejsze od 0,35 były niezbędne do utrzymania pojemności buforowej, właściwej dla beztlenowej fermentacji i dużej wydajności biogazu.

Lotne kwasy tłuszczowe mogą obniżać odczyn mieszaniny fermentacyjnej i mogą być inhibitorem procesu fermentacji [12]. Jednak obniżenie pH następuje dopiero po załamaniu procesu, czyli wówczas, gdy w komorze fermentacyjnej dominuje fermentacja kwaśna. Dlatego lepszym parametrem charakteryzującym przebieg fermentacji jest stosunek LKT/Z, ponieważ jego wzrost poprzedza obniżenie pH i umożliwia podjęcie działań eliminujących zakłócenia fermentacji [4].

Skuteczność takich działań została sprawdzona w przeprowadzonych badaniach, które dotyczyły zakłóceń spowodowanych obecnością siarczanów.

2. Sposób prowadzenia badań

Proces fermentacji prowadzono w komorze fermentacyjnej o pojemności roboczej 40 dm³ w temperaturze 35°C, wyposażonej w mieszadło, ultratermostat i analizator biogazu. Materiał doświadczalny stanowiły rozdrobnione odpady wapniane, pozyskiwane w wyniku maszynowego odmięśniania skór bydłych. Materiałem zaszczepiającym była pozostałość po uprzednio prowadzonej fermentacji metanowej odpadów niewapnionych.

Doświadczenie prowadzono w pięciu cyklach. Cztery 10-dniowe cykle zaczynały się doładowaniem komory 2 kg odpadów wapnionych o zawartości suchej masy ok. 44,1% i suchej masy organicznej ok. 89,9% s.m. Odpowiadało to każdorazowemu doładowaniu 0,882 kg suchej masy (s.m.), w tym 0,793 kg stanowiła sucha masa organiczna (s.m.o.). Łączna masa odpadów poddanych fermentacji, w przeliczeniu na suchą masę i suchą masę organiczną, wynosiła odpowiednio 3,528 kg i 3,192 kg. Cykl V prowadzono bez doładowania komory odpadami, do zaniku wydzielania biogazu.

Alkaliczny odczyn odpadów dodawanych w I, II i III cyklu neutralizowano stężonym kwasem siarkowym (VI), rozcieńczonym 1:1. W cyklu IV dodano odpady bez kwasu siarkowego (VI). Było to spowodowane zakłóceniami w produkcji biogazu. Wytworzony biogaz odprowadzono do zbiornika z zamknięciem wodnym. Jednorazowo w zbiorniku można było zgromadzić 19,6 dm³ biogazu. Podczas opróżniania zbiornika biogaz przepuszczano przez analizator GA 94, określając procentową zawartość metanu i dwutlenku węgla. Udział siarkowodoru traktowano jako uzupełnienie składu biogazu do 100%.

3. Zakres analiz

1. Lotne kwasy tłuszczowe oznaczano metodą destylacji z parą wodną, zgodnie z PN-C-04616-04: 1975.
2. Zasadowość ogólną oznaczono wg PN-EN ISO 9963-1: 2001 i PN-EN ISO 9963-1:2001/Ap1: 2004.
3. Suchą masę (s.m.) oznaczano wg PN-EN 12879: 2004.
4. Suchą masę organiczną (s.m.o.) oznaczano wg PN-EN 12879: 2004.
5. Siarczany (VI) oznaczano metodą grawimetryczną (wagową) z chlorkiem baru wg PN-ISO 9280: 2002.

4. Wyniki badań i dyskusja

Zastosowane w badaniach odpady pochodziły z mizdrowania bydłych skór wapnionych. W związku z tym ich pH wynosiło ok. 12 i wymagało skorygowania do wartości optymalnej dla fermentacji beztlenowej, czyli do pH 7,0-7,5. Do skorygowania pH użyto kwasu siarkowego (VI), ponieważ celem badań było sprawdzenie wpływu siarczanów na przebieg fermentacji metanowej. Załadunek odpadów wykonywano co 10 dni w czterech porcjach po 2 kg (w tym 0,882 kg s.m. i 798 kg s.m.o.). Pierwsza porcja odpadów wraz z 20 cm³ stężonego H₂SO₄, które odpowiadały około 955 mg SO₄²⁻/dm³, została załadowana do komory zawierającej pozostałość po fermentacji odpadów niewapnionych. Załadunek pierwszej porcji prowadzono w ciągu 4 dni, ponieważ ten czas uznano za potrzebny do zaadaptowania zawartości fermentora do nowego materiału (substratu).

Tabela 1. Zawartość lotnych kwasów tłuszczowych, zasadowość, wartość LKT/Z i pH masy fermentacyjnej
Table 1. Volatile fatty acids, alkalinity, the value of VFA/A and pH of pulp digester

Doba procesu	LKT ^{1/}	Z ^{2/}	LKT/Z	Odczyn, pH
	mg CH ₃ COOH/dm ³	mg CaCO ₃ /dm ³	-	-
0.	600	6580	0,09	7,3
1.	Cykl I - dodano 2 kg odzierań i 20 cm ³ H ₂ SO ₄			
4.	720	6900	0,09	7,2
10.	770	7690	0,10	7,2
	Cykl II - dodano 2 kg odzierań i 20 cm ³ H ₂ SO ₄			
11.	790	6840	0,12	7,1
20.	2300	7900	0,29	7,3
	Cykl III - 2 kg odzierań i dodano 20 cm ³ H ₂ SO ₄			
21.	2700	8900	0,30	7,1
30.	4090	10100	0,41	7,6
	Cykl IV - doładowano 2 kg odzierań, nie dodano kwasu			
31.	3000	9900	0,30	7,7
40.	750	6400	0,12	7,5
	Cykl V - do zaniku produkcji biogazu (bez doładowania odzierań i kwasu)			
42.	644	6700	0,10	7,5.
49.	890	9050	0,09	7,7

Objaśnienia: ^{1/} Volatile fatty acids (VFA), ^{2/} Alkalinity (A)

Wartość pH mieszaniny fermentacyjnej w czasie 10-dniowego cyklu I utrzymywała się na poziomie 7,2. W tym czasie wartość lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) wahała się w granicach 620-770 mg CH₃COOH/dm³, a zasa-

dowość 6900-7690 mg CaCO₃/dm³ (Z) (tabela 1). Wartości te, zgodnie z opinią Heidricha i Nieścier [4] oraz Pulavendran i wsp. [12], świadczyły o dobrym przebiegu procesu fermentacji, ponieważ stosunek LKT/Z był znacznie mniejszy od 0,30-0,35, czyli wartości uznanych za graniczne [4], [12] i wynosił od 0,09 do 0,10 (tabela 1). Otrzymany biogaz zawierał średnio 70,6% CH₄, 28,9% CO₂ i 0,5% H₂S (tabela 2).

Tabela 2. Wydajność i jakość biogazu w poszczególnych cyklach fermentacji metanowej

Table 2. Performance and quality of biogas in the individual cycles of methane fermentation

Cykl	Czas, d	Załadunek komory – odzierki wapniane			Objętość biogazu razem dm ³ /cykl	Wydajność biogazu		Zawartość CH ₄ , %	Zawartość H ₂ S, %
		m.m. ^{1/} (kg)	s.m. ^{2/} (kg)	s.m.o. ^{3/} (kg)		dm ³ /kg s.m. ^{2/}	dm ³ /kg s.m.o. ^{3/}		
I	1	2	0,882	0,793	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	484	549	606	73,2	0,9
II	10	2	0,882	0,793	-	-	-	-	-
	20	-	-	-	382	433	477	67,1	5,2
III	20	2	0,882	0,793	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	286	324	358	58,6	15,2
IV	30	2	0,882	0,793	-	-	-	-	-
	40	-	-	-	494	560	626	70,9	8,4
V – cykl prowadzono bez doładowania odzierek, do zaniku wydzielania się biogazu, co nastąpiło przy 41% zawartości s.m.o.									
V	49	-	-	-	172,8	-	-	78,3	1,5

Objaśnienia:

^{1/} – mokra masa odzierek ;

^{2/} – sucha masa odzierek (44,1%);

^{3/} – sucha masa organiczna odzierek (89,9% s.m.);

Druga porcja odpadów wraz z kolejnymi 20 cm³ kwasu siarkowego (VI) (tj. ok. 955 mg SO₄²⁻/dm³) została wprowadzona do komory fermentacyjnej 10. dnia, po uprzednim wykonaniu analiz. Pozostałość siarczanów w komorze wynosiła 478 mg SO₄²⁻/dm³, co razem z dodanym kwasem siarkowym (VI) stanowiło 1433 mg SO₄²⁻/dm³ (tabela 3). Ten etap fermentacji nazwany cyklem II trwał 10 dni, czyli do 20. dnia, licząc od początku procesu. Od 19. dnia procesu, zawartość lotnych kwasów tłuszczowych i wartość stosunku LKT/Z zaczęły wzrastać. W 20. dniu zawartość LKT wynosiła 2300 mg CH₃COOH/dm³, a stosunek LKT/Z – 0,29 (tabela 1). Zmniejszyła się ilość wytworzonego biogazu z 484 dm³ w I cyklu do 382 dm³ w II cyklu (tabela 2). Jednocześnie zwiększyło

się zanieczyszczenie biogazu siarkowodorem. Średnia zawartość CH_4 wynosiła 67,1%, CO_2 27,7%, a H_2S 5,2% (tabela 2).

Trzecia porcja odpadów z dodatkiem 20 cm^3 H_2SO_4 (ok. 955 $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$), została doładowana w 20. dniu procesu (po uprzednim wykonaniu analiz). Stanowiło to łącznie z pozostałością siarczanów w komorze (po cyklu II) 1538 $\text{mgSO}_4^{2-}/\text{dm}^3$ (tabela 3). Ten etap fermentacji trwał do 30. dnia i został nazwany cyklem III. W tym czasie nastąpił dalszy wzrost zawartości lotnych kwasów tłuszczowych przy niewielkim wzroście zasadowości. Zawartość lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) wzrosła od 2700 do 4090 $\text{mg CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$, a zasadowość ogólna od 8900 do 9500 $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$. Już w 21. dobie stosunek LKT/Z przekroczył wartość 0,3, a w końcu cyklu III wynosił aż 0,41 (tabela 1). W czasie 10-dniowego III cyklu zmniejszyła się znacznie ilość i jakość wytworzonego biogazu. Łączna ilość biogazu na zakończenie cyklu III wynosiła tylko 286 dm^3 , a zawartość metanu zmniejszyła się do 58,6% CH_4 , przy jednoczesnym wzroście zawartości siarkowodoru do 15,2 % (tabela 2).

Pogarszanie wydajności i jakości produkowanego biogazu następowało wraz ze zmniejszaniem się zawartości siarczanów (tabela 3). W I cyklu, czyli w ciągu 10 dni, stężenie siarczanów zmniejszyło się z 955 $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$ do 478 $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$. W II cyklu, po dodaniu drugiej porcji H_2SO_4 , początkowe stężenie siarczanów wynosiło 1433 $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$, a po 10 dniach tylko 583 $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$. Cykl III rozpoczął się przy stężeniu wynoszącym 1538 $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$, z czego na zakończenie cyklu III pozostało 323 $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$ (tabela 3). W tym okresie, czyli od cyklu I do końca cyklu III, nastąpiło zmniejszenie wydajności i jakości biogazu z 606 $\text{dm}^3/\text{kg s.m.o.}$ do 358 $\text{dm}^3/\text{kg s.m.o.}$ (tabela 2). Spadkowi wydajności biogazu towarzyszył spadek jego jakości, ponieważ zmniejszała się zawartość metanu przy jednoczesnym wzroście siarkowodoru. Początkowa zawartość metanu wynosiła 73,2% i 0,9% siarkowodoru (I cykl), natomiast końcowa (cykl III) 58,6% i aż 15,2% siarkowodoru.

Spadek jakości i wydajności biogazu przy znacznym wzroście wartości stosunku LKT/Z na koniec III cyklu, tj. z początkowych 0,09 do 0,41 oraz zmniejszanie się stężenia siarczanów pomimo dodawania kwasu siarkowego (VI), przy jednoczesnym wzroście zawartości siarkowodoru w biogazie sugerowały, że przyczyną tego stanu były siarczany. W celu potwierdzenia tej tezy postanowiono wycofać z użycia kwas siarkowy (VI), a w razie potrzeby do korygowania odczynu odpadów wapnionych użyć kwas mlekowy. W praktyce okazało się jednak, że kwasowość pozostałości w fermentorze po III cyklu była wystarczająca do neutralizacji odczynu nowej porcji odpadów wapnionych. W związku z tym do dalszych cykli, tj. IV z załadunkiem odpadów wapnionych i V prowadzonego bez załadunku nie dodawano żadnego kwasu.

Kontynuowanie doświadczenia bez dodawania kwasu siarkowego (VI) spowodowało zmniejszenie wartości stosunku LKT/Z, zmniejszenie stężenia siarczanów i jednoczesny wzrost wydajności i jakości biogazu. Wartość stosunku LKT/Z zmniejszała się stopniowo od momentu dodania nowej porcji odpadów. W końcu cyklu IV wartość stosunku LKT/Z wynosiła 0,12, a wydajność biogazu

z kg suchej masy organicznej wzrosła z 358 do 626 dm³. Otrzymany biogaz zawierał 70,9% metanu i 8,4% siarkowodoru. Po kolejnych 9 dniach, czyli na zakończenie doświadczenia (cykl V), zawartość metanu wzrosła do 78,3%, a zawartość siarkowodoru wynosiła tylko 1,5%.

Poprawa jakości i wydajności biogazu po wyeliminowaniu kwasu siarkowego (VI) potwierdziła, znany od dawna [7], [9], negatywny wpływ siarczanów na fermentację metanową. Jednak z przeprowadzonych badań wynikało, że zakłócenia procesu fermentacji wystąpiły przy znacznie mniejszych stężeniach niż wynikało to z badań Jackson- Mossa i Dunkana [7]. Już od 15. dnia fermentacji, czyli w cyklu II, przy stężeniu początkowym wynoszącym 1433 mg SO₄²⁻/dm³ zaczęła wzrastać wartość stosunku LKT/Z. Od tego dnia następowało stopniowe pogarszanie wydajności i jakości biogazu przy jednoczesnym wzroście stosunku LKT/Z i zmniejszaniu się stężenia siarczanów (tabela 3). Stężenie siarczanów zmniejszało się od początku fermentacji, tj. w cyklu I czyli w ciągu 10 pierwszych dni, ubyło 49% siarczanów, w II cyklu – 59%, w III cyklu 79%, a w cyklach VI i V, czyli po zaprzestaniu dodawania kwasu siarkowego (VI), ubytek siarczanów zmniejszył się odpowiednio o 36% i 30% (tabela 3).

Z przeprowadzonych badań wynikało, że intensywność zakłóceń fermentacji metanowej zwiększała się wraz z upływem czasu oddziaływania siarczanów na procesy fermentacji metanowej. Potwierdzeniem negatywnego wpływu siarczanów na fermentację metanową był wzrost jakości i ilości biogazu po wyeliminowaniu kwasu siarkowego. Kwas siarkowy (VI) używany do korygowania odczynu odpadów planowano zastąpić kwasem mlekowym. Jednak po dodaniu czwartej porcji odpadów wapnionych (w ilości 2 kg) nie było potrzeby korygowania pH. Wartość pH w czasie całego IV cyklu, czyli w okresie od 30. do 40. dnia doświadczenia, utrzymywała się w granicach 7,5-7,6. Nieznaczny wzrost wartości pH wystąpił w V cyklu, czyli w końcowym okresie doświadczenia.

Tabela 3. Ilości dodawanego kwasu siarkowego (VI) i stężenia siarczanów w poszczególnych cyklach fermentacji

Table 3. Quantities of added sulfuric acid (VI) and sulfate concentrations in the individual cycles of fermentation

Nr cyklu	Dzień fermentacji	Dawka H ₂ SO ₄	Stężenie początkowe (pierwszy dzień cyklu)	Stężenie końcowe (ostatni dzień cyklu)	Ubytek SO ₄ ²⁻	Zawartość H ₂ S w biogazie
		cm ³	mg SO ₄ ²⁻ /dm ³	mg SO ₄ ²⁻ /dm ³	%	%
I	1-10	20	955	478	49	0,9
II	10-20	20	1433	583	59	5,2
III	20-30	20	1538	323	79	15,2
IV	30-40	0	323	205	36	8,4
V	40-49	0	205	142	30	1,5

Poprawa przebiegu procesu fermentacji była widoczna od początku IV cyklu (tabela 2), czyli od dodania odpadów wapnionych bez kwasu siarkowego (VI) (tabela 1). Po dodaniu do komory fermentacyjnej odpadów bez dodatku kwasu siarkowego (VI) obserwowano stopniowe zmniejszanie się zawartości lotnych kwasów tłuszczowych i wartości stosunku LKT/Z (tabela 1). W końcu IV cyklu, czyli w 40. dobie, wartość stosunku LKT/Z wynosiła 0,12, a w 42. dobie – 0,10 i była zbliżona do wartości początkowych. Stan taki utrzymywał się do końca doświadczenia, czyli przez cały cykl V, prowadzony do zaniku wydzielania się biogazu. Zmniejszeniu uległo także stężenie siarczanów. Na początku cyklu IV wynosiło 323 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$, a w końcowej fazie doświadczenia 157 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$ (tabela 3).

Stopniowe zmniejszanie się wartości stosunku LKT/Z po wycofaniu kwasu siarkowego (VI) było połączone ze zwiększaniem ilości i jakości wytwarzanego biogazu. W cyklu IV, który był porównywalny pod względem załadunku odpadów i czasu trwania z cyklem III łączna ilość biogazu wzrosła z 286 dm^3 do 494 dm^3 . Poprawiła się także jego jakość, ponieważ wytworzony biogaz zawierał 70,9 % metanu i 8,4 % siarkowodoru. Kontynuowanie doświadczenia do zaniku wytwarzania biogazu (cykl V) spowodowało dalsze zmniejszenie zawartości siarkowodoru do 1,5%, przy jednoczesnym zwiększeniu udziału metanu w biogazie do 78,3%.

Otrzymane wyniki badań potwierdziły negatywny wpływ siarczanów na procesy fermentacji metanowej. Dowodem była poprawa jakości i wydajności biogazu, uzyskana wyłącznie po wycofaniu kwasu siarkowego (VI). Zwiększający się wraz z upływem czasu fermentacji ubytek siarczanów, tj. z 49% w cyklu I do 79% w cyklu III (tabela 3), przy jednoczesnym wzroście zawartości siarkowodoru i zmniejszaniu się jakości i wydajności biogazu, świadczył o sukcesywnym rozwoju bakterii desulfurykacyjnych, nawet przy niewielkich stężeniach siarczanów. Stężenia po dodaniu każdej nowej porcji kwasu siarkowego (VI) wynosiły 955, 1433 i 1538 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$, ale po 10-dniowych cyklach pozostawało tylko 478, 583, 323 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$. Można zatem przypuszczać, że szkodliwość siarczanów była zależna zarówno od czasu ich oddziaływania, jak i od stężenia. Sukcesywne dostarczanie substratu bakteriom redukującym siarczany powodowało ich rozwój, objawiający zakłóceniami fermentacji metanowej, polegającymi na zatrzymaniu fermentacji na fazie kwaśnej.

Szybki ubytek siarczanów między poszczególnymi dawkami świadczył o intensywnym rozwoju bakterii siarkowych i utrudniał określenie stężeń siarczanów bezpiecznych dla procesu fermentacji. Można jednak sądzić, że nawet niewielkie stężenia siarczanów, ale dostarczane sukcesywnie, powodować mogą zakłócenia procesu fermentacji i dlatego powinno się je całkowicie wyeliminować z użycia.

5. Podsumowanie

Garbarskie odpady wapnione mogą być dobrym surowcem do produkcji biogazu, pod warunkiem niestosowania kwasu siarkowego (VI) do korygowania ich odczynu. Jak wykazały badania kwas siarkowy (VI), dodawany nawet w małych ilościach, może powodować zakłócenia procesów fermentacji polegające na zahamowaniu przemiany produktów fazy kwaśnej. Przyczyną tych zakłóceń były siarczany, będące substratem dla bakterii desulfurykacyjnych, np. *Desulfovibrio*. Bakterie te, podobnie jak bakterie metanowe, zdobywają energię z utleniania wodoru cząsteczkowego, a produktem ich metabolizmu jest siarkowodor zastępujący metan w biogazie. Sukcesywne dostarczanie tym bakteriom substratu w postaci siarczanów, w stężeniach początkowych wynoszących 955, 1433, 1538 mg SO₄²⁻/dm³, spowodowało stopniową dominację fazy kwaśnej, a tym samym zmniejszenie zawartości metanu i zwiększenie udziału siarkowodoru w biogazie. Działo się to przy wartości stosunku LKT/Z większym od 0,3. Przywrócenie właściwego przebiegu fermentacji nastąpiło po wycofaniu z użycia kwasu siarkowego i jednoczesnym obniżeniu stosunku LKT/Z do wartości poniżej 0,3.

Literatura

- [1] Anonymous: Recovered Hair energy source. *World Leather*. Vol. 7, No. 6, 1994, ss. 20-24.
- [2] **Cantera C.S., Buljan J.**: Overview: Hair - a new raw material. *World Leather*. Vol. 10, No 7, 1997, ss. 51-56.
- [3] **Ramasami T., Sahasranaman A.**: Biomethanation of fleshings and sludge from tannery and effluent treatment plants. *World Leather*. Vol. 13, No. 7, 2000, s. 38.
- [4] **Heidrich Z., Nieścier A.**: Stabilizacja beztlenowa osadów ściekowych. Monografie, Seria: Wodociągi i Kanalizacja, nr 4, Warszawa, Wyd. PZliTS, 1999.
- [5] **Magrel L.**: Metodyka oceny efektywności procesu fermentacji metanowej wybranych osadów ściekowych. *Rozprawy Naukowe*, nr 93, Wyd. Politechniki Białostockiej 2002.
- [6] **Schlegel H.G.**: Mikrobiologia ogólna. Wyd. PWN, 2000.
- [7] **Jackson-Moss C.A., Dunkan J.R.**: Anaerobic digestion at high sulfate concentrations. *J. Amer. Leather Chem. Ass.* Vol. 85, 1990, ss. 376-381.
- [8] **Jędrzak A.**: Biologiczne przetwarzanie odpadów. Warszawa, Wyd. Naukowe PWN 2007.
- [9] **Sadecka Z.**: Rola siarki w procesie fermentacji metanowej. *EkoTechnika*. Vol. 30, Nr 2, 2004, ss. 40-41.
- [10] **Liamleam W., Annachhatre A.P.**: Electron donors for biological sulfate reduction. *Biotechnology Advances*, Vol. 25, 2007, ss. 452-463.
- [11] **Sadecka Z.**: Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków. Wyd. Seidel-Przywecki Sp. z o.o. 2010.
- [12] **Pulavendran S., Ganesh R., Thangamani A., Thirumaran K., Ramanujam R.A.**: Anaerobic digestion of animal glue industry solid wastes. *J. Soc. Leather Technol. Chem.* Vol. 89, No. 2, 2005, ss. 67-70.

SULFATE EFFECT ON METHANE FERMENTATION OF LIMED TANNERY WASTE

Summary

Sulfate effect on methane fermentation has been studied under laboratory conditions. The material for the study came from a mechanical fleshings limed hides. The process was conducted in five cycles (each cycle lasted 10 days), the first three cycles were carried out in an environment with an initial concentration of sulfate 955, 1433 and 1538 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$, and the other two at concentrations decreasing from 323 to 205, then to 157 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$. Disruption of the fermentation process, as manifested by a decrease in productivity and quality of methane and increased hydrogen sulfide content in biogas, appeared in cycle III. However, the first signs of disturbance in the form of appreciation towards VFA/A began to appear already in the cycle II. Following this study it was found that the harmfulness of sulfate to methane fermentation depended on its concentration and the way in which it was added to the digester. Successive providing of a substrate to bacteria reducing sulfate to hydrogen sulfide resulted in their development, manifested in severe disruption of methane fermentation. Rapid loss of sulfate between the various doses was a sign of intense development of these bacteria, and made it difficult to determine safe concentrations of sulfate for the fermentation process. However, our study shows that even small concentrations of sulfate gradually introduced into the digester, can cause interference with methane fermentation process, including its inhibition.