

Agnieszka Piotrowska-Cyplik, Paweł Cyplik, Zbigniew Czarnecki

BIODEGRADACJA ODPADÓW Z PRZEMYSŁU TŁUSZCZOWEGO METODĄ KOMPOSTOWANIA

BIODEGRADACJA OF WASTES FROM OIL INDUSTRY BY COMPOSTING PROCESS

Streszczenie

Celem pracy było zbadanie możliwości biodegradacji odpadu z przemysłu tłuszczowego charakteryzującego się bardzo dużą zawartością substancji tłuszczowych (57%) oraz wynikającą stąd mazistą konsystencją. Proces kompostowania prowadzono w warunkach tlenowych metodą pryzmową w trzech niezależnie, jednocześnie przygotowanych stosach kompostowych. Warunkiem skuteczności prowadzonego procesu było polepszenie właściwości fizycznych wyżej wspomnianego odpadu poprzez dobranie odpowiedniego materiału strukturotwórczego stwarzającego warunki tlenowe dla prawidłowego funkcjonowania mikroorganizmów odpowiedzialnych za rozkład substancji tłuszczowych. Istotne znaczenie w przeprowadzonych badaniach odegrało ustalenie odpowiedniej wilgotności pryzm kompostowych na początku procesu (w zakresie 60–75%) w celu zapewnienia odpowiedniej aktywności wodnej dla rozwoju mikroorganizmów i zainicjowania wytwarzania metabolitów przez bakterie mezofilne, które ulegając utlenieniu zainicjowały wytworzenie dużej ilości ciepła, a tym samym gwałtowny wzrost temperatury w pryzmach już w trzeciej dobie do 40°C, a następnie osiągnięcie temperatury maksymalnej (60°C) w dwunastej dobie i utrzymywanie się zakresu temperaturowego 50–57°C przez kolejne 15 dni. Ustalone optymalne wilgotności i proporcje materiałów do skomponowania stosów kompostowych przyczyniły się do ustalenia również właściwego pH wewnątrz stosów kompostowych w zakresie pH 6,5 do 7,5, co przy niekorzystnej wartości pH = 3 odpadu podlegającego biodegradacji czyli zaolejonej ziemi bielącej, stanowiło niebagatelny problem na początku procesu. Konsekwencją intensywnie przebiegającego procesu mineralizacji wyrażonego wzrostem temperatury były ilościowe zmiany węgla i azotu ogólnego prowadzące z kolei do systematycznego zmniejszania się wartości stosunku C:N z 29:1 do 15:1 po 6 miesiącach kompostowania. W gotowym

kompozycji zawartość substancji tłuszczowych wynosiła $9,1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.s.}$, która to wartość nie obniża wartości nawozowej uzyskanego kompostu.

Słowa kluczowe: kompostownie, zaolejona ziemia bieląca, osad ściekowy

Summary

The aim of the study was to investigate biodegradability of fat industry waste, characterized by very high contents of fatty substances (57%) and the resulting greasy consistency. The composting process was run under aerobic conditions using the compost heap method in three independent, simultaneously prepared compost heaps. A necessary pre-condition to ensure the effectiveness of the conducted process was to improve physical properties of the above mentioned waste by selecting an appropriate structure-forming material, providing aerobic conditions for the adequate functioning of microorganisms responsible for decomposition of fatty substances. In the conducted investigations it was essential to determine adequate moisture content of compost heaps at the beginning of the process (ranging from 60 to 75%) in order to provide appropriate water activity for the development of microorganisms and initiation of metabolite production by mesophilous bacteria, which when oxidized initiated generation of large amounts of heat, and thus a rapid increase in temperature in heaps already at the third day to 40°C , and next reaching the maximum temperature (60°C) at day 12, and the maintenance of the temperature range of $50\text{--}57^{\circ}\text{C}$ for the next 15 days. Determined optimal moisture contents and proportions of component materials for compost heaps contributed additionally to the determination of appropriate pH inside compost heaps to be within the range of 6.5 to 7.5, which at the adverse value $\text{pH} = 3$ of the biodegradable waste, i.e. oiled fuller's earth, constituted a serious problem at the beginning of the process. The intensive mineralization process, manifested in an increase in temperature, resulted in quantitative changes in carbon and total nitrogen, leading in turn to a regular decrease in the values of the C:N ratio from 29:1 to 15:1 was reduced. The content of fat substances was $9,1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{d.m}$ in mature compost. That concentration of fat not reduce organic value of prepared compost.

Key words: *composting, oily bleaching earth, sewage sludge*

WSTĘP

Działalność gospodarcza człowieka wprowadza do środowiska, oprócz planowanego produktu znaczną ilość substancji ubocznych. Każdy nie zagospodarowany i nie mający określonego przeznaczenia produkt nabywa miano odpadu. Poważny problem stanowi utylizacja i zagospodarowanie zaolejonej ziemi bielącej. Ziemie bielące otrzymuje się ze złóż mineralnych, najczęściej bentonitów, których podstawowym składnikiem, występującym w ilości powyżej 80%, jest montmorylonit. Ziemie bielące są głównymi adsorbentami stosowanymi w procesie oczyszczania olejów przeznaczonych do celów jadalnych. W Polsce

zakłady przemysłu tłuszczowego produkują rocznie około 40 000 ton zaolejonej ziemi bielącej, a według prognoz ilość ta może w najbliższych latach wzrosnąć [Wierzba i in. 2000]. Dotychczasowe próby zagospodarowania odpadu między innymi do produkcji sorbentów technicznych, materiałów budowlanych, brykietów węglowych nie zdały egzaminu ze względu na wysokie koszty produkcji, transportu oraz niewielki popyt rynku na wytwarzane produkty. Niekorzystne właściwości fizyczno–chemiczne wynikające z dużej zawartości substancji tłuszczowych, których zawartość powyżej 3% masy gleby negatywnie wpływa na jej właściwości fizyczno-chemiczne, a tym samym na wzrost i rozwój roślin sprawiają, że odpad ten również nie może być bezpośrednio stosowany w rolnictwie [Jędrzak, Haziak 2005]. Jednym z najbardziej racjonalnych sposobów utylizacji zaolejonej ziemi bielącej jest zatem zastosowanie metod biotechnologicznych. Metody te wymagają jednak poprawy niekorzystnych właściwości odpadu, a także ustalenia czynników determinujących skuteczne działanie mikroorganizmów. Wśród proponowanych metod zagospodarowania zaolejonej ziemi bielącej jest proces kompostowania, w którym wykorzystywane są wyselekcjonowane mikroorganizmy zdolne metabolizować tłuszcze, wykorzystując je jako substrat do produkcji biomasy. W prowadzonych w ostatnich latach badaniach wykazuje się dużą przydatność tej metody do utylizacji, m. in. zaolejonej ziemi bielącej, osadów tłuszczowych czy też pofiltracyjnych kwasów tłuszczowych [Wierzba i in. 2000]. Niekorzystne właściwości, jak mazista konsystencja oraz duża zawartość substancji tłuszczowych powoduje, że odpad ten nie nadaje się również do bezpośredniego wykorzystania w rolnictwie. Jest to jednak możliwe po wcześniejszym przetworzeniu tego odpadu na kompost.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Pryzmę (w trzykrotnym powtórzeniu) skomponowano w oparciu o stosunki masowe, w przeliczeniu na ilość węgla i azotu wniesionych do masy kompostowej w każdym z jej komponentów. Kompost (każda z trzech przyzm) został sporządzony z:

- 2m³ zaolejonej ziemi bielącej;
- 2m³ świeżego osadu ściekowego;
- 4m³ przerobionego osadu ściekowego ze słomą pszenną.

Materiał kompostowy wymieszano podczas formowania każdej z trzech przyzm oraz dodatkowo został napowietrzany, przy użyciu rozrzutnika, po 20 dobie procesu kompostowania.

Uformowane przyzmy okryto warstwą słomy, aby zabezpieczyć przed nadmiernym wyschnięciem oraz ograniczyć wpływ warunków atmosferycznych.

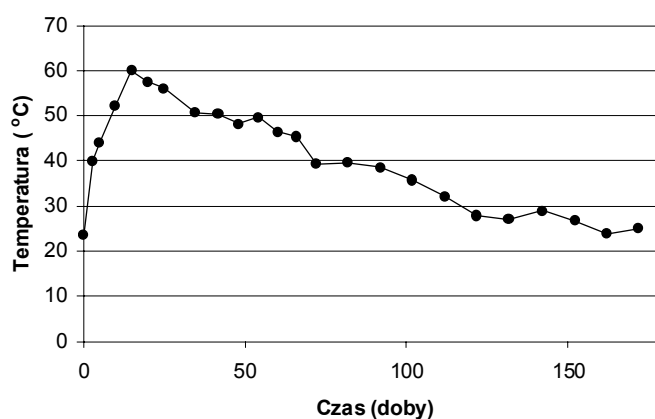
W celu pomiaru pH i przewodności właściwej kompostu przygotowywano zawiesinę 10 g próbki w wodzie bidestylowanej w stosunku 1:10 i wytrząsano przez godzinę przy 150 obr./min. Oznaczanie suchej substancji wykonano meto-

dą suszarkową. Oznaczanie zawartości materii organicznej polegało na wagowym określeniu straty przy prażeniu próbki w temperaturze 500 °C. Oznaczanie zawartości ogólnego węgla organicznego wykonano metodą miareczkową z dwuchromianem potasowym. Oznaczanie zawartości azotu ogólnego metodą Kjeldahla. Destylację przeprowadzano na aparacie KJELTEC SYSTEM 1026 Distilling Unit Tecator. Oznaczanie zawartości fosforu i potasu ogólnego metodą miareczkową (BN-88 9103-06/02, BN-88 9103-05/02). Oznaczanie zawartości metali ciężkich (Pb, Cd, Cr, Cu, Ni i Zn) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) oraz potasu metodą fotometrii płomieniowej. Oznaczenia wykonywano przy użyciu aparatu SpectrAA 250 Plus, firmy Varian, z deuterową korekcją tła. Oznaczanie substancji tłuszczowych metodą ekstrakcyjną w aparacie Soxhleta.

WYNIKI BADAŃ

Temperatura jest czynnikiem niezbędnym do oceny procesu biodegradacji. Intensywny wzrost temperatury obserwowany zwykle w pierwszych dobach procesu kompostowania spowodowany jest szybkim rozwojem mikroorganizmów.

Po założeniu stosu kompostowego temperatura wewnątrz pryzmy wynosiła 24°C. Gwałtowny wzrost temperatury nastąpił już w 3. dobie kompostowania (40°C). Maksymalną wartość 60°C zanotowano w 12 dobie. Przez kolejne 15 dni temperatura utrzymywała się na poziomie 50–57°C. Następnie obserwowano powolny spadek temperatury, a po 50. dobie spadła poniżej 50°C (rys. 1).

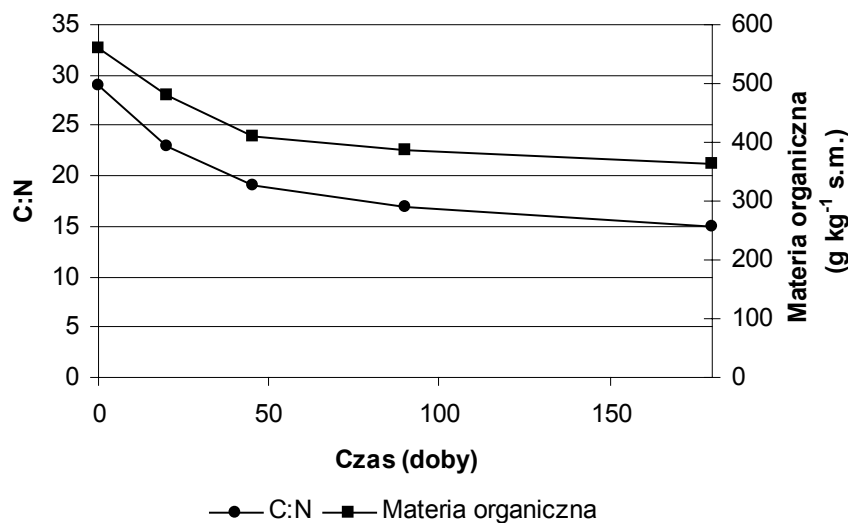


Rysunek 1. Zmiany temperatury wewnątrz pryzmy podczas procesu kompostowania
Figure 1. Temperature changes in composting pile

Konsekwencją ilościowych zmian węgla i azotu ogólnego było systematyczne zmniejszanie się wartości stosunku C:N z 29:1 do 15:1 po 6 miesiącach kompostowania [Sasaki i in. 2003].

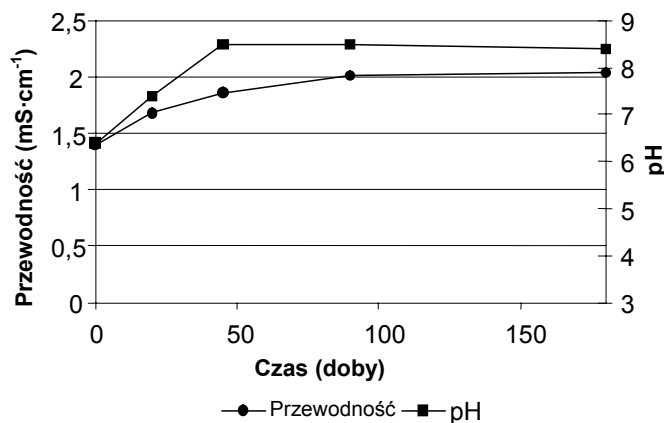
Jak podają Yamada i Kawase [2006] indeks dojrzałości kompostów C:N jest bardzo ważnym czynnikiem procesu biodegradacji i na początku powinien wynosić 20–35. Natomiast w dojrzałym kompoście przewaga węgla nad azotem nie powinna być większa niż dwudziestokrotna. Zatem otrzymane wyniki wskazują, że w momencie zakończenia procesu biodegradacji uzyskano stabilny, dojrzały kompost.

Mikroorganizmy prowadzące proces kompostowania wykorzystują materię organiczną jako źródło węgla i energii. W tym celu przekształcają ją najpierw w związki uboższe w energię, a w sprzyjających warunkach przeprowadzają do mineralnych substratów wyjściowych. Proces mineralizacji najintensywniej przebiegał do 45. doby kompostowania. W tym okresie nastąpiła największa (o 20%) redukcja materii organicznej (rys. 2). W kolejnych dobach trwania procesu tempo zmian znacznie zmalało. Całkowita strata materii organicznej wyniosła 30% na końcu procesu kompostowania.



Rysunek 2. Zmiany indeksu dojrzałości C:N oraz materii organicznej podczas procesu kompostowania
Figure 2. Changes of C:N maturity index and organic matter content in pile in dependence on composting period

W badanym kompoście pH produktu wyjściowego wynosiło 6,4. Do 45. doby obserwowano wzrost odczynu odpowiednio do 8,5. Po 45 dniach trwania procesu nie zanotowano istotnych zmian odczynu kompostu. Natomiast początkowa przewodność właściwa kompostowanego materiału wynosiła $1,4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (rys. 3). Największy wzrost tego parametru obserwowano do 90 doby procesu biodegradacji i wyniosła $2,01 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Do końca trwania kompostowania przewodność utrzymywała się na niezmiennym poziomie. Podobny przebieg zmian przewodności właściwej (największy wzrost do 90 doby procesu kompostowania) zanotowano w badaniach własnych Piotrowska-Cyplik i in. [2008] nad kompostowaniem odpadów tytoniowych lecz tylko w jednym z wariantów przyz. tzn. z nierozdrobnionym brykietem tytoniowym, w której to zanotowano wolniejszy przebieg procesów mineralizacji, w stosunku do stosu kompostowego z brykietem wcześniej rozdrobnionym.



Rysunek 3. Zmiany przewodności i pH podczas procesu kompostowania
Figure 3. Conductivity and pH changes in composting pile

Zmiany pozostałych parametrów fizyczno-chemicznych podczas kompostowania przedstawiono w tabeli 1. W wyniku postępującego procesu mineralizacji substancji organicznej zawartość potasu i fosforu w czasie dojrzewania kompostu wykazywały wyraźną tendencję wzrostową [Drozd i in. 1996].

Przeprowadzona analiza zmian zawartości fosforu ogółem potwierdziła istotny statystycznie wzrost udziałowy tego pierwiastka podczas kolejnych dni biodegradacji. W badanym kompoście wzrost zawartości fosforu ogólnego wynosił 37% na końcu procesu.

W badaniach prowadzonych przez Vuorinen i Saharinen nad kompostowaniem obornika, w momencie zakończenia procesu zanotowano wzrost zawartość fosforu o 70%.

Procesy zachodzące w kompostowanym stosie przyczyniły się do wzrostu zawartości potasu ogólnego. Gwałtowne zmiany obserwowano w pierwszych dniach kompostowania. W 180 dobie procesu odnotowano 52% wzrost zawartości tego pierwiastka w stosunku do suchej substancji kompostu (tab. 1). Stwierdzono również istotny wzrost zawartości metali ciężkich, jednak ich stężenie końcowe nie przekraczało dopuszczalnych norm.

Tabela 1. Zmiany zawartości metali ciężkich, potasu i fosforu w pryzmie podczas procesu kompostowania

Table 1. Changes of heavy metals, potassium and phosphorus in pile during composting process

Parametr	Jednostka	Początek	Koniec
K	$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.	8,5±0,9	12,6±1,1
P	$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.	32,5±4,2	44,1±2,8
Pb	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.	47,61±10,31	71,33±11,14
Cd	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.	1,20±0,20	1,78±0,23
Cr	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.	6,34±1,04	9,71±1,31
Cu	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.	78,6±11,24	120,61±15,1
Ni	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.	21,64±3,16	33,37±4,62
Zn	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.	481,23±67,68	572,60±48,36

Stopień rozkładu kompostów z zaolejonej ziemi bielącej lub utworzonych z komponentów zawierających duże ilości substancji tłuszczowych może być mierzony ubytkiem związków tłuszczowych [Mazur, Malicka 1993].

Największy spadek zawartości substancji tłuszczowych w badanym układzie odnotowano podczas pierwszych dni kompostowania (do 45 doby). W okresie tym stwierdzono redukcję substancji tłuszczowych o 79%. W rezultacie, w odniesieniu do początku procesu 132 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s., w końcowym produkcie biodegradacji zawartość substancji tłuszczowych w badanych próbkach wynosiła 9,1 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.

Zbliżone wyniki uzyskali Dobrzański i in. [1999] prowadząc kompostowanie w systemie pryzmowym zaolejonej ziemi bielącej z dodatkiem obornika. W prowadzonym doświadczeniu zawartość substancji tłuszczowych spadła do poziomu ok. 1%. Według Mazura i Milickiej [1993] taka zawartość tłuszczu nie ogranicza wartości nawozowej kompostów.

WNIOSKI

1. Na podstawie zmiany wartości indeksu dojrzałości C:N stwierdzono, że uzyskany materiał miał cechy w pełni dojrzałego kompostu o końcowym indeksie dojrzałości równym 15:1.

2. Potwierdzeniem zasadności zakończenia procesu biodegradacji była znacząca redukcja substancji tłuszczowych w kompostach o 93% w stosunku do wartości początkowej.

3. Oznaczone parametry fizyczno-chemiczne (zawartość materii organicznej) wskazują na możliwość wykorzystania kompostu do celów nawozowych.

BIBLIOGRAFIA

- Dobrzański Z., Grzelak A., Patorczyk-Pytlik B., Malarz W. *Wykorzystanie zaolejonej ziemi bielącej do produkcji biokompostów i ich wpływ na plonowanie owsa i gorczycy*. Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej w Szczecinie, 54, 1999, s. 63–67.
- Drozd J., Licznar M., Patroczyk-Pytlik B., Rabikowska B. *Zmiany w składzie chemicznym kompostów z odpadów miejskich w czasie ich kompostowania*. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 437, 1996, s. 131–137.
- Jędrzak A., Haziak K. *Określenie wymagań dla kompostowania i innych metod biologicznego przetwarzania odpadów*. 2005, Pracownia Badawczo-Projektowa „Ekosystem” Sp. z o.o.
- Mazur T., Malicka M. *Przetwarzanie osadów tłuszczowych na kompost*. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 409, 1993, s. 77–81.
- Piotrowska-Cyplik A., Cyplik P., Białas W., Czarnecki Z. *Wpływ sposobu kompostowania odpadów z przemysłu tytoniowego na wybrane parametry fizyko-chemiczne i enzymatyczne*. Acta Agrophysica, 12(2), 2008, s. 487–498.
- Sasaki N., Suehara K., Kohda J., Nakano Y., Yuno T. *Effects of C/N Ratio and pH of raw materials on oil degradation efficiency in a compost fermentation process*. Journal of Bioscience and Bioengineering, 1, 2003, s. 47–52.
- Wierzba S., Latała A., Latała B. *Wpływ dodatku węgla brunatnego i torfu na bioutylizację odpadów tłuszczowych – wstępne badania laboratoryjne*. Biotechnologia, 3, 2000 (50), s. 193–201.
- Yamada Y., Kawase Y. *Aerobic composting of waste activated sludge. Kinetic analysis for microbiological reaction and oxygen consumption*. Waste Management, 26, 2006, s. 49–61.
- Vuorinem H., Saharinem H. *Evolution of microbiological and chemical parameters during manure and straw co-composting in a drum composting system*. Agriculture, Ecosystems and Environment, 66, 1997, s. 19–29.

Dr inż. Agnieszka Piotrowska-Cyplik
Prof. dr hab. Zbigniew Czarnecki
Zakład Fermentacji i Biosyntezy
Dr inż. Paweł Cyplik
Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
ul. Wojska Polskiego 31,
60-624 Poznań
E-mail: apio@up.poznan.pl

Recenzent: Prof. dr hab. Stanisław Krzanowski