Wpływ dezintegracji FNA/NO_2 na biodegradowalność osadów rybnych i produkcję metanu w procesie kofermentacji z osadem nadmiernym

Impact of FNA/NO_2-based disintegration on the biodegradability of fish sludge and methane yield in co-digestion with waste activated sludge

DOROTA SZYPULSKA, RENATA TOMCZAK-WANDZEL, BEATA SZATKOWSKA, KAMIL JANIAK, MATEUSZ MUSZYŃSKI-HUHAJŁO, STANISŁAW MIODOŃSKI

DOI 10.36119/15.2026.1.1

Recyrkularyjne systemy akwakulturowe (RAS, *ang. Recirculating Aquaculture System*) są powszechnie stosowane w hodowlach ryb na całym świecie. Skład osadu rybnego (FS, *ang. Fish sludge*), obejmujący między innymi odchody ryb i pozostałości paszy pochodzące z systemu RAS, czyni go wartościowym surowcem do procesów fermentacji metanowej. Dezintegracja osadu czynnego za pomocą kwasu azotowego (III) (FNA, *ang. Free Nitrous Acid*) jest uznawana za skuteczną metodę zwiększania produkcji metanu. Pomimo, że osad rybny często jest współfermentowany z osadem nadmiernym, brak jest badań oceniających skuteczność metody FNA w odniesieniu do tego typu surowca.
W niniejszym badaniu wykazano, że dodatek osadu rybnego może zwiększyć efektywność dezintegracji FNA do 42,8% (przy 30% zawartości FS) oraz produkcję metanu o 10% w odniesieniu do próby referencyjnej. Niestety, wyniki produkcji metanu nie są jednoznacznie skorelowane ze wzrostem $ChZT_{rozp}$.
Słowa kluczowe: osad rybny; osad nadmierny; kwas azotowy (III); fermentacja metanowa

Recirculating Aquaculture Systems (RAS) are widespread in fish farms globally. The distinctive characteristics and composition of fish sludge (FS), comprising fish feces and food remnants, from RAS systems, render them a valuable resource for anaerobic digestion processes. Free Nitrous Acid (FNA) disintegration of waste activated sludge (WAS) is known as a beneficial method for enhancing methane generation. Despite the fact that fish sludge is frequently co-digested with waste activated sludge, there are no studies on the efficiency of the FNA method concerning this medium.
In this study, findings revealed that fish sludge addition can increase FNA disintegration efficiency up to 42.8% (30%FS). Unfortunately, methane production was not clearly correlated with the SCOD increase. The greatest increase in methane production was recorded for 30% FS addition into WAS and amounted to 10% compared to the reference sample.
Keywords: fish sludge; WAS; FNA; anaerobic digestion

Wprowadzenie

Produkcja biogazu z odpadów organicznych jako zrównoważone źródło energii zyskała w ostatnich dekadach na znaczeniu na całym świecie, przynosząc istotne korzyści środowiskowe i ekonomiczne. W regionach o dobrze rozwiniętym przemyśle rybnym, akwakulturze i przetwórstwie rybnym, takich jak zachodnia Norwegia, wykorzystanie biogazu stwarza szczególne możliwości dla rozwoju regionalnego oraz efektywnego gospodarowania zasobami. Tradycyjnie produkcja biogazu w tym regionie opierała się głównie na osadach ściekowych jako podstawowym substracie. W ostatnich latach dostrzeżono jednak potencjał współfermentacji dodatkowych substratów odpadowych w istniejących instalacjach biogazowych W szczególności zwrócono uwagę na znaczne ilości odpadów organicznych generowanych przez przemysł rybny, hodowle oraz zakłady przetwórstwa (Estevez et al., 2022; Sarker, 2020).

Badania Bergheim i in. (2007) dostarczyły istotnych danych dotyczących składu i ilości osadów sedymentacyjnych powstających w morskich gospodarstwach rybnych, podkreślając ich potencjał jako surowca do fermentacji metanowej. W porównaniu z tradycyjnymi nawozami zwierzęcymi czy osadami ściekowymi, osady rybne charakteryzują się specyficznymi właściwościami – wysoką zawartością wody, intensywnym zapachem oraz dużą koncentracją składników odżywczych – co stanowi zarówno wyzwanie, jak i szansę w kontekście ich przetwarzania (Paraschiv et al., 2022). Postępujący rozwój akwakultury lądowej w Norwegii i Polsce prawdopodobnie

Dorota Szypulska – Politechnika Wrocławska
Renata Tomczak-Wandzel https://orcid.org/0000-0002-6066-1666, Beata Szatkowska https://orcid.org/0000-0003-1971-1104 – Aquateam COWI, Karvesvingen 2, 0579 Oslo, Norwegia,
dr inż. Kamil Janiak https://orcid.org/0000-0001-5021-9084 – MPWiK S.A. we Wrocławiu, Politechnika Wrocławska,
dr inż. Mateusz Muszyński-Huhajło https://orcid.org/0000-0001-6639-8320,
dr inż. Stanisław Miodoński https://orcid.org/0000-0002-3917-3772 – Politechnika Wrocławska.
Adres do korespondencji/ Corresponding address:kamil.janiak@pwr.edu.pl

zwiększy ilość generowanych osadów, co wymaga wdrożenia zrównoważonych strategii ich zagospodarowania. Wykorzystanie osadów z akwakultury jako substratu do kofermentacji w istniejących instalacjach przetwarzających osady ściekowe może poprawić efektywność produkcji biogazu oraz sprzyjać recyrkulacji składników odżywczych.

Współfermentacja, polegająca na łącznym przetwarzaniu różnych substratów organicznych w procesie fermentacji metanowej. Jest uznawana za skuteczną strategię zwiększania wydajności wytwarzania biogazu przy jednoczesnym ograniczaniu problemów charakterystycznych dla poszczególnych substratów (Kunatsa i Xia, 2022). Badania dotyczące fermentacji beztlenowej osadów z akwakultury słodkowodnej i systemów recyrkulacyjnych (RAS) wskazują na duży potencjał tego rodzaju substratów, choć wymagają one odpowiedniego dostosowania parametrów procesu (Solli i in., 2014; Estevez i in., 2014; Fjørtoft i in., 2014). Kluczowe znaczenie dla optymalizacji produkcji biogazu i zapewnienia stabilności procesu ma właściwy dobór typu reaktora, warunków operacyjnych, metod wstępnej obróbki (dezintegracji) oraz strategii współfermentacji.

Jedną z rozwijających się metod poprawy wydajności fermentacji metanowej jest dezintegracja osadu czynnego (WAS) z zastosowaniem kwasu azotowego (III) (FNA, *ang. Free Nitrous Acid*). Wykazano, że dezintegracja osadu nadmiernego (WAS, *ang. waste activated sludge*) z zastosowaniem FNA/NO_2 prowadzi do zwiększenia produkcji metanu oraz poprawy właściwości odwadniających osadu, co potwierdzono zarówno w badaniach okresowych, jak i w procesach ciągłych (Meng i in., 2020; Szypulska i in., 2021; Wei i in., 2018; Zahedi i in., 2018). Chociaż osady rybne są często współfermentowane z WAS (Wu i Song, 2021), dotychczas brak jest wystarczających danych dotyczących wpływu FNA/NO_2 na ten rodzaj substratu oraz na efektywność produkcji biogazu.

Celem niniejszego badania była ocena zastosowania FNA/NO_2 w procesie dezintegracji WAS w połączeniu z dodatkiem osadów rybnych pochodzących z systemów RAS. Eksperymenty podzielono na dwie części: w pierwszej oceniono skuteczność dezintegracji osadu, natomiast w drugiej przeanalizowano proces fermentacji metanowej oraz wydajność produkcji biogazu z osadów poddanych dezintegracji.

Materiały i metody

Źródła osadów

Inokulum (aktywny osad beztlenowy) oraz osad nadmierny (WAS) pobrano z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Dębogórzu, która prowadzi obróbkę osadów ściekowych w warunkach mezofilnych. Osad rybny pobrano z Zakład Chowu i Hodowli Ryb Jurassic Salmon (system RAS) zlokalizowanej w Karnicach (Polska) i składał się głównie z odchodów ryb oraz niewykorzystanej paszy z chowu łososia (Salmo salar).

Osad rybny wykazuje znaczną zmienność składu, zależną od wielu czynników związanych z cyklem życia ryb oraz parametrami pracy systemu recyrkulacyjnego (RAS). Etap życia ryb (wylęganie i rozwój narybku w wodzie słodkiej, faza smolt – wzrost ryby w wodzie słonawej oraz faza wzrostu ryb do wagi konsumpcyjnej w wodzie słonej) wpływa na biochemiczny skład osadu. Również rodzaj stosowanej paszy ma istotny wpływ na skład osadu; zmiany w formulacji paszy, w tym zawartości białka i lipidów, wpływają bezpośrednio na profil składników odżywczych osadu. Na przykład diety bogate w białko i tłuszcze zazwyczaj generują osad o wyższej zawartości substancji organicznych, co może wpływać na efektywność fermentacji metanowej. Ponadto wyposażenie i sposób eksploatacji systemu RAS wpływają na charakterystykę osadu. Czynniki takie jak przepływy wody, natlenianie i systemy usuwania osadów mogą zmieniać skład i konsystencję wytwarzanego osadu. Zrozumienie tych zmiennych jest niezbędne do optymalnego wykorzystania osadu rybnego w produkcji biogazu i innych procesach gospodarki odpadami.

Procedura testowa i wstępna obróbka osadu (dezintegracja) za pomocą FNA/NO_2

Badano zawartość reaktorów o następującym składzie:

R1 – WAS bez dezintegracji – próba referencyjna (dodano taką samą objętość wody, jaką dodano NO2-N do prób z dezintegracją)
R2 – WAS + FNA/NO_2
R3 – WAS + FS (20% wagowo) + FNA/NO_2
R4 – WAS + FS (30% wagowo) + FNA/NO_2
R5 – WAS + FS (20% wagowo) bez dezintegracji
R6 – FS + FNA/NO_2

Podsumowanie ustawień reaktorów przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Parametry reaktorów
Table 1. Reactors parameters

Nazwa reaktora	WAS, % [w/w]	FS, % [w/w]	FNA, mgN/L	Liczba powtórzeń
WAS+20%FS	80%	20%	0	1
WAS	100%	0%	0	5
WAS+FNA	100%	0%	8	5
WAS+20%FS+FNA	80%	20%	8	5
WAS+30%FS+FNA	70%	30%	8	4
FS	0%	100%	0	1

Do korekty pH użyto 24% H_2SO_4. Do korekty stężenia NO_2-N zastosowano roztwór buforowy $NaNO_2$ (20 g NO_2-N/L). W oparciu o wcześniejsze badania (Szypulska i in., 2021), w których uzyskano dobre efekty dezintegracji przy stężeniu FNA rzędu 8 mgN/L, w badanych układach utrzymano to samo stężenie. W celu jego uzyskania utrzymywano wartość pH = 5 oraz stężenie NO_2-N na poziomie 365 mg/L, korygując parametry co najmniej 5 razy w ciągu 48 godzin. Reaktory umieszczono w łaźni wodnej z mieszadłem przy temperaturze 25°C i prędkości obrotowej 80 obr./min. Proces prowadzono przez 2 dni (48 godzin). Pobierane próbki odwirowywano z prędkością 10 000 obr./min przez 15 min, a następnie odfiltrowywano nadmiar (filtr membranowy 1,2 µm). Związki rozpuszczalne analizowano za pomocą zestawów kuwetowych HACH Lange. Analizowano stężenia NH_4-N, NO_3-N, ChZT oraz azotu całkowitego (TN) w reaktorze referencyjnym oraz po dezintegracji w każdym reaktorze.

Test biochemicznego potencjału metanowego (BMP)

Testy BMP (*ang. Biochemical methane potential*) przeprowadzono w laboratoryjnych reaktorach przy użyciu The Automatic Methane Potential Test System (AMPTS®) (BPC Instruments, Szwecja). AMPTS składa się z 15 butelek fermentacyjnych/reaktorów, które można uruchamiać jednocześnie. Każdy reaktor połączony jest rurkami z butelkami absorpcyjnymi CO_2 (wypełnionymi roztworem NaOH 3M oraz wskaźnikiem barwnym – roztwór nasycony zmienia barwę w obecności wskaźnika). Butelki te połączone są z układem pomiarowym gazu, gdzie gaz jest zbierany pod dźwigniami zanurzonymi w wodzie – siła wyporu gazu unosi dźwignię, gaz zostaje uwolniony i zmierzony. Butelki fermentacyjne zanurzone są w łaźni wodnej utrzymywanej w stałej temperaturze, a każda butelka posiada zewnętrzne mieszadło napędzane silniczkiem. Każdy reaktor doświadczalny

jest przechowywany w identycznych warunkach, więc różnice w zmierzonych objętościach metanu wynikają jedynie z zastosowanych substratów. Jedną z zasad przygotowania testu jest zasilenie każdej butelki tą samą ilością zawiesin organicznych SMO, a zawiesiny ogólne SM powinno mieścić się w zakresie 2,5–3%. Test prowadzono w warunkach mezofilnych (37 °C).

W celu oznaczenia tych wartości każdy substrat umieszczano w aluminiowych naczyniach oznaczonych wagowo. Naczynia suszono w suszarce w temperaturze 105°C przez noc. Po wysuszeniu naczynia ważono ponownie. Następnie próbki spalano w muflowym piecu w temperaturze 550°C przez 30 minut po osiągnięciu zadanej temperatury. Po ostudzeniu ponownie ważono próbki. Oznaczenia procentowe SM i SMO obliczono na podstawie różnych wag próbki na poszczególnych etapach.

Metody analityczne

Analizy ChZT oraz form azotu przeprowadzono przy użyciu testów kuwetowych Hach Lange.

Ze względu na dodatek azotynu do osadu, wyniki ChZT (COD) skorygowano o teoretyczne zapotrzebowanie tlenowe związane z utlenianiem azotynu. ‚Standard Methods' podają, że azotyny odpowiadają wartości ChZT równej 1,1 mg O_2/mg NO_2-N (APHA, 2000).

Zapotrzebowanie ChZT na denitryfikację

Teoretyczne zapotrzebowanie na ChZT do denitryfikacji obliczono zgodnie ze stechiometrią reakcji denitryfikacji NO_2 – (Riffat, 2012; Szypulska i in., 2021). Obliczone zapotrzebowanie $ChZT_{rozp}$ na denitryfikację azotynów, uwzględniając wzrost biomasy (0,075 mg ChZT/mg ChZT), wynosi 2,06 mg O_2/mg NO_2-N (Szypulska i in., 2021).

Skuteczność dezintegracji

Efektywność dezintegracji oceniano na podstawie wzrostu uwolnionego $ChZT_{rozp}$. Do ilościowego określenia skuteczności procesu użyto stopnia dezintegracji (DDM). DDM obliczano według równania (Khanal, 2009),

$$DD_M = \frac{ChZT_{dezintegracja} - ChZT_{początkowe}}{ChZT_{NaOH} - ChZT_{początkowe}} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie ChZT dezintegracja oznacza ChZT próbki po obróbce, a ChZT początkowe to $ChZT_{rozp}$ próbki przed dezintegracją. ChZT_NaOH to maksymalna wartość $ChZT_{rozp}$ po 48 h dezintegracji 1,0 mol NaOH – wartość tę wyznaczono eksperymentalnie dla każdego typu osadu.

Wyniki i dyskusja

Charakterystyka osadu rybnego

Skład FS różni się w zależności od gatunku hodowanych ryb oraz zastosowanych technologii separacji i zagęszczania. W niniejszym badaniu zaobserwowano znaczną zmienność składu osadu. Jak przedstawiono w Tabeli 2, odchylenia standardowe obliczone dla form azotu oraz wartości $ChZT_{rozp}$ wynoszą niemal 50% wartości średnich. Średnie stężenie rozpuszczalnej materii organicznej było porównywalne z wynikami podanymi przez da Borso i in. (2021). Jednak stosunek SMO/SM był wyraźnie wyższy w tym badaniu i wynosił 0,65 w porównaniu do 0,33 (da Borso i in., 2021). Według danych literaturowych stosunek SMO/SM może być nawet wyższy i przekraczać 0,8 (Choudhury i in., 2023). Różnice te utrudniają opracowanie uniwersalnego rozwiązania i określenie jego opłacalności ekonomicznej.

Tabela 2. Charakterystyka osadu rybnego
Table 2. Fish sludge characteristic

Parametr	Średnia	Odchylenie standardowe
$N\text{-}NH_4$, mgN/L	76	36
$N\text{-}NO_2$, mgN/L	0.0	0.0
$N\text{-}NO_3$, mgN/L	1.2	0.7
TN, mgN/L	141	81
$ChZT_{rozp}$, mgO_2/L	3225	1036
pH	5.1	0.2
przewodność, µS/ml	2934	3176
SM, %	7.5	1.4
SMO, %	4.9	1.2

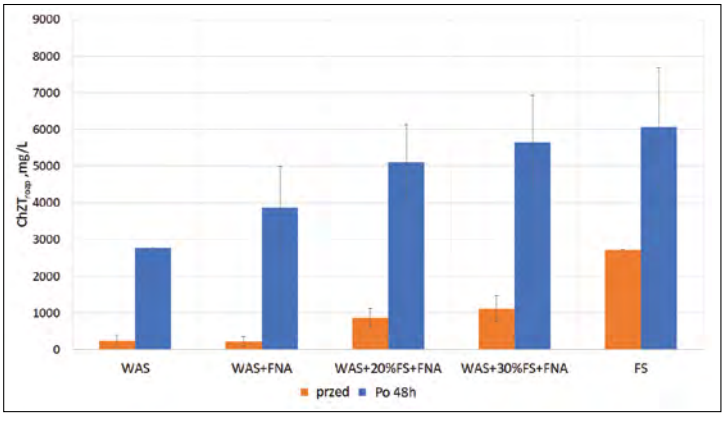
Wydajność dezintegracji

Różnice w składzie substratów

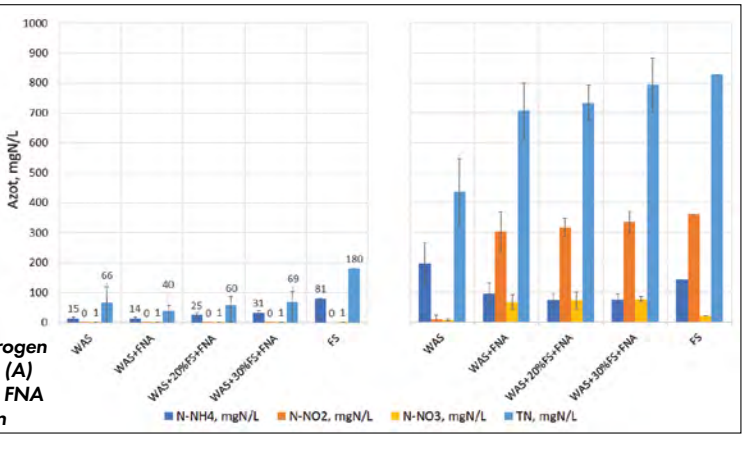
Uwalnianie substancji organicznych wyrażonych jako $ChZT_{rozp}$ na skutek dezintegracji FNA/NO_2 jest wyraźnie widoczne na Rysunku 1. Najwyższą wydajność zaobserwowano dla dezintegracji osadu nadmiernego – stężenie uwolnionego $ChZT_{rozp}$ było ponad 18 razy większe niż stężenie początkowe. Wyniki te są zgodne z danymi dotyczącymi dezintegracji WAS uzyskanymi przez Szypulską i in. (2021).

Dodatek osadu rybnego spowodował wzrost ilości materii organicznej w surowcu. Uzyskane stężenie $ChZT_{rozp}$ było o około 1000 mg/L wyższe w porównaniu z WAS+FNA, jednak uwolnione $ChZT_{rozp}$ stanowiło jedynie 5-krotność wartości

Rysunek 1. Stężenie $ChZT_{rozp}$ przed i po 48h dezintegracji FNA/NO_2
Figure 1. SCOD release after 48hours of exposure



Rysunek 2. Stężenia form azotu przed (A) i po (B) dezintegracji FNA/NO_2.
Figure 2. Nitrogen forms before (A) and after (B) FNA disintegration



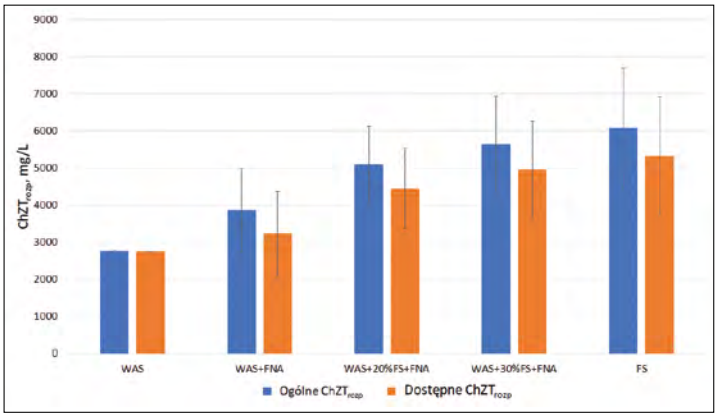
początkowej. Wzrost udziału FS względem WAS skutkował dalszym spadkiem efektywności dezintegracji. Należy jednak zauważyć, że najwyższe bezwzględne stężenie $ChZT_{rozp}$ zaobserwowano w próbce FS.

Dezintegracja FNA istotnie wpływa na stężenia form azotu. Wzrost azotynów ($N\text{-}NO_2$) jest konsekwencją dodatku $NaNO_2$. Dla każdej próbki stężenie $N\text{-}NO_2$ po procesie było porównywalne (zob. Rysunek 2B). Zaobserwowano wzrost stężenia azotu amonowego w wyniku mieszania WAS przez 48 h (bez dodatku FNA/NO_2), co wskazuje na proces amonifikacji. Dodatek FNA/NO_2 zahamował ten proces niemal o 50%. Hamowanie to było jeszcze większe w przypadku dodatku FS (WAS+20%FS+FNA; WAS+30%FS+FNA). Jak wskazano w Szypulska i in. (2021), może to być korzystne dla procesu fermentacji metanowej. Amoniak jest jednym z krytycznych czynników wpływających na proces fermentacji metanowej – szczególnie metanogeneza jest wrażliwa na wysokie stężenia amoniaku (powyżej 1700 mg/L). Zwiększenie zasadowości związane z wysokim stężeniem amoniaku w skrajnych przypadkach może całkowicie zahamować metanogenezę (Christou i in., 2021; Szypulska i in., 2021). Jak pokazano na Rysunku 2A, osad rybny jako surowiec jest relatywnie bogaty w amoniak, dlatego zahamowanie amonifikacji w wyniku dezintegracji FNA/NO_2 jest korzystne dla dalszego procesu fermentacji metanowej tego substratu.

Stopień dezintegracji

Stopień dezintegracji jest powszechnie stosowaną metodą do ilościowej oceny efektywności metod dezintegracji (Erkan i Engin, 2020; Yildiz i Olabi, 2021). Wydajność dezintegracji dla wszystkich próbek w tym badaniu przedstawiono w Tabeli 3. Średnie wartości DD dla WAS wzrosły istotnie po dodaniu FNA. Dodatek osadu rybnego dodatkowo zwiększył DD aż do wartości ponad dwukrotnie wyższej niż uzyskana dla próbki odniesienia (WAS).

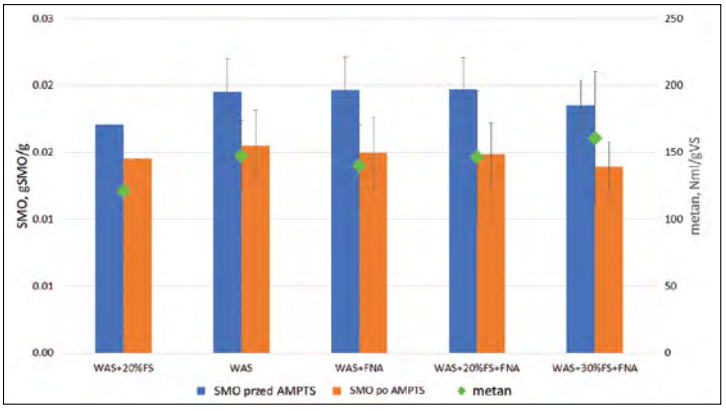
Rysunek 3. Różnica między $ChZT_{rozp}$ uwolnionym w procesie dezintegracji i dostępnym po denitryfikacji pozostałego NO_2.
Figure 3. Differences in SCOD realeased during disintegration and available after denitrification of nitrite



Zapotrzebowanie na denitryfikację

Efektywność dezintegracji FNA/NO_2 nie powinna być oceniana wyłącznie na podstawie surowych wartości $ChZT_{rozp}$, ponieważ w dezintegrowanym osadzie pozostaje pewna ilość azotynów (zob. Rysunek 2B). Podczas fermentacji metanowej nawet relatywnie niskie stężenie azotynów (20 mg/L) może powodować inhibicję metanogenezy (Han i in., 2024). Proces fermentacji zostaje wstrzymany, dopóki azotyny nie zostaną całkowicie zredukowane przez denitryfikację, która konkuruje o źródło węgla z metanogenezą. W związku z tym rozpuszczony węgiel organiczny dostępny dla metanogenów zostaje zmniejszony o ilość węgla zużytego na denitryfikację pozostałych azotynów (Han i in., 2024). Jak pokazano na Rysunku 3, $ChZT_{rozp}$ dostępny dla metanogenów stanowi 85–89% $ChZT_{rozp}$ po dezintegracji.

Rysunek 4. Stężenie SMO przed i po AMPTS oraz produkcja metanu
Figure 4. VS before, and after AMPTS and methane production



Produkcja metanu

Rysunek 4 przedstawia produkcję metanu w zestawieniu ze zmianą VS (volatile solids) przed i po fermentacji. Chociaż średni spadek zawartości VS w trakcie fermentacji beztlenowej był o 7% wyższy dla WAS poddanego dezintegracji niż dla próbki referencyjnej (spadek 40% dla WAS), produkcja metanu była niższa o 5%. Podobne rozbieżności zaobserwowano również w innych próbkach.

Dla prób z dodatkiem 20% FS spadek SMO wynosił średnio 48%. Porównanie tych wyników z WAS+FNA wskazuje na znikomą poprawę dostępności biodegradowalnego węgla w wyniku dodatku FS. Ponadto wzrost produkcji metanu był niewielki (ok. 5%) w porównaniu z dezintegrowanym WAS oraz porównaniu do próbki referencyjnej (0%). Najniższy poziom mineralizacji SMO podczas fermentacji zaobserwowano dla nierozdrobnionego (niezdezintegrowanego) WAS+20%FS. Obserwacja ta zgadza się z danymi literaturowymi – Wu i Song (2021) wykazali, że współfermentacja odpadów rybnych z WAS może znacząco zwiększyć produkcję metanu, lecz jedynie przy niskich dodatkach (do około 6%). Większe udziały odpadów rybnych w mieszance z WAS mogą znacząco hamować fermentację metanową poprzez akumulację krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych (VFA).

Tabela 3. Stopień dezintegracji uzyskany po 48 godzinach
Table 3. Disintegration degree obtained after 48 hours

DD, %	WAS	WAS+FNA	WAS+FS20%+FNA	WAS+FS30%+FNA
seria 1	25.7	36.8	38.8	-
seria 2	28.4	36.6	36.7	39.0
seria 3	10.0	20.2	26.0	32.0
seria 4	12.3	26.2	30.6	33.4
seria 5	24.2	37.5	55.3	67.1
Średnia	20.1	31.5	37.5	42.8
odchylenie standardowe	7.5	7.0	10.0	14.2

Niestety w niniejszym badaniu nie mierzono stężenia VFA, co uniemożliwia weryfikację hipotezy o inhibicji związanej z akumulacją VFA.

W przeciwieństwie do tej hipotezy, wyniki dla próbki WAS+30%FS+FNA przeczą tezie o większej inhibicji przy wyższych dawkach FS. Wzrost udziału FS powinien prowadzić do zwiększenia stężenia VFA i tym samym większej inhibicji. Tymczasem produkcja metanu odnotowana dla tej próbki była najwyższa – o 10% większa niż dla WAS+FNA. Ubytek VS był natomiast niższy niż dla WAS+20%FS+FNA. Korzystny wpływ FS potwierdza także wysoka produkcja metanu odnotowana dla samego osadu rybnego – 409 NmL/gVS. Niestety nie dysponujemy dokładnymi wynikami VS przed i po procesie dla tej próbki, stąd brak tego punktu na Rysunku 4. Tak wysoka produkcja metanu z osadu rybnego związana jest z jego składem (ok. 60% białka i 20% tłuszczu), czyli obecnością substratów o wysokiej zawartości energii dla fermentacji beztlenowej. Jednak ta zaleta może jednocześnie przyczyniać się do inhibicji metanogenezy, ponieważ głównymi produktami pośrednimi degradacji tych związków są azot amonowy oraz długocząsteczkowe kwasy tłuszczowe (Hanifa i in., 2022).

Wnioski

Skład osadu rybnego różni się istotnie w zależności od wielu zmiennych (m.in. gatunku hodowanych ryb oraz zastosowanych technologii separacji i sposobu zagęszczania). Ta zmienność utrudnia opracowanie uniwersalnych wytycznych dotyczących wykorzystania osadu rybnego jako współsubstratu do kofermentacji. Skuteczność FNA/NO_2 jako środka dezintegrującego mieszanin WAS i FS pozostaje niejednoznaczna. Zaobserwowano istotny wzrost rozpuszczalnych związków organicznych ($ChZT_{rozp}$), co sugeruje zwiększoną biodegradowalność. Jednak wzrost $ChZT_{rozp}$ nie korelował jednoznacznie z wydajnością produkcji metanu. Przyczyną mogła być akumulacja lotnych kwasów tłuszczowych, co jest zjawiskiem notowanym w literaturze naukowej (Wu i Song, 2021), szczególnie przy wysokich udziałach osadu rybnego. Fermentacja metanowa zdezintegrowanego WAS i FS prowadziła do zróżnicowanych wskaźników produkcji metanu i stopnia mineralizacji lotnych substancji (SMO).

Niniejsze badanie podkreśla znaczenie przeprowadzenia szczegółowych ocen współfermentacji przed przyjęciem nowej frakcji odpadów organicznych do istniejących biogazowni. Badania te powinny obejmować testy produkcji metanu przy różnym udziale osadu rybnego w zakresie od 5% wzwyż. Bilansując efekty dodania osadu rybnego należy uwzględnić zyski z produkcji gazu fermentacyjnego oraz dodatkowe koszty związane ze wzrostem ilości pofermentu oraz potencjalnym pogorszeniem składu odcieków po odwadnianiu. Ze względu na zmienność składu i nieprzewidywalność uzyskiwanych wyników, etap badań należy uznać za obligatoryjny.

Podziękowania

Autorzy składają serdeczne podziękowania za współfinansowanie ze strony Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz programu Norway Grants POLNOR19 (nr grantu NOR/POLNOR/SNIT/0033/2019-00).

Autorzy dziękują także panu Michałowi Kowalskiemu, kierownikowi Jurassic Salmon Sp. z o.o. w Karnicach, za życzliwość i udostępnienie osadu rybnego do badań.

BIBLIOGRAFIA

[1] APHA, 2000. 5220 CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD), w: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.
[2] Choudhury, A., Lepine, C., Good, C., 2023. Methane and Hydrogen Sulfide Production from the Anaerobic Digestion of Fish Sludge from Recirculating Aquaculture Systems: Effect of Varying Initial Solid Concentrations.
[3] Christou, M.L., Vasileiadis, S., Kalamaras, S.D., Karpouzas, D.G., Angelidaki, I., Kotsopoulos, A., 2021. Ammonia-induced inhibition of manure-based continuous biomethanation process under different organic loading rates and associated microbial community dynamics. Bioresour. Technol. 320, 124323. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124323
[4] da Borso, F., Chiumenti, A., Fait, G., Mainardis, M., Goi, D., 2021. Applied Sciences. Biomethane Potential of Sludges from a Brackish Water Fish Hatchery. Appl. Sci. 11.
[5] Erkan, H.S., Engin, G.O., 2020. A comparative study of waste activated sludge disintegration by electrochemical pretreatment process combined with hydroxyl and sulfate radical based oxidants. J. Environ. Chem. Eng. 8, 103918. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103918
[6] Estevez, M.M., Tomczak-wandzel, R., Kvamme, K., 2022. Fish sludge as a co-substrate in the anaerobic digestion of municipal sewage sludge – maximizing the utilization of available organic resources. EFB Bioeconomy J. 2, 100027. https://doi.org/10.1016/j.bioeco.2022.100027
[7] Han, Z., Fang, R., Wang, X., Huang, G., Wu, D., Tai, J., 2024. Nitrite acts as the key 'switch' governing the free nitrous acid pretreatment in anaerobic digestion: A comprehensive mechanism of abiotic, bioinformatics and bioenergetics effects. Chem. Eng. J. 480, 148051. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148051
[8] Hanifa, A., Hyeok, S., Chairattanawat, C., Yulisa, A., Hwang, S., 2022. Effect of different microbial seeds on batch anaerobic digestion of fish waste. Bioresour. Technol. 349, 126834. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126834
[9] Kunatsa, T., Xia, X., 2022. A review on anaerobic digestion with focus on the role of biomass co-digestion, modelling and optimisation on biogas production and enhancement. Bioresour. Technol. 344, 126311. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126311
[10] Meng, J., Duan, H., Li, H., Watts, S., Liu, P., Shrestha, S., Zheng, M., Yu, W., Chen, Z., Song, Y., Dwyer, J., Hu, S., Yuan, Z., 2020. Free nitrous acid pre-treatment enhances anaerobic digestion of waste activated sludge and rheological properties of digested sludge: A pilot-scale study. Water Res. 172, 115515. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115515
[11] Paraschiv, G., Ionescu, M., Nicoleta, M., Bianca, S., 2022. Food Waste Management for Biogas Production in the Context.
[12] Riffat, R., 2012. Fundamentals of Wastewater Treatment and Engineering. CRC Press.
[13] Sarker, S., 2020. By-products of fish-oil refinery as potential substrates for biogas production in Norway: A preliminary study. Results Eng. 6, 100137. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2020.100137
[14] Szypulska, D., Miodoński, S., Janiak, K., Muszyński-Huhajło, M., Zięba, B., Cema, G., 2021. Waste activated sludge disintegration with free nitrous acid – Comprehensive analysis of the process parameters. Renew. Energy 172, 112–120. https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.03.005
[15] Wei, W., Wang, Q., Zhang, L., Laloo, A., Duan, H., Batstone, D.J., Yuan, Z., 2018. Free nitrous acid pre-treatment of waste activated sludge enhances volatile solids destruction and improves sludge dewaterability in continuous anaerobic digestion. Water Res. 130, 13–19. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.050
[16] Wu, Y., Song, K., 2021. Anaerobic co-digestion of waste activated sludge and fish waste: Methane production performance and mechanism analysis. J. Clean. Prod. 279, 123678. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123678
[17] Yildiz, S., Olabi, A., 2021. Application of Photocatalysis Methods to Enhance Sludge Disintegration. Waste and Biomass Valorization 12, 4419–4431. https://doi.org/10.1007/s12649-020-01334-5
[18] Zahedi, S., Romero-Güiza, M., Icaran, P., Yuan, Z., Pijuan, M., 2018. Optimization of free nitrous acid pre-treatment on waste activated sludge. Bioresour. Technol. 252, 216–220. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.090

■

Zachęcamy do zamawiania prenumeraty miesięcznika Instal.
Druk zamówienia na **www.informacjainstal.com.pl** i na okładce.