

ZASTOSOWANIE MATERIAŁÓW ODPADOWYCH DO PRODUKCJI BIOGAZÓW

Karolina Kucharska^a, Edyta Słupek^a, Marian Kamiński^a

^a *Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

karkucha@pg.edu.pl

Słowa kluczowe: biomasa lignocelulozowa, fermentacja ciemna, biowodór, hydroliza

1. WPROWADZENIE

Wyczerpywanie paliw kopalnych, będących obecnie głównymi źródłami energii oraz negatywny wpływ produktów ich spalania na środowisko, spowodowały wzrost zainteresowania produkcją biopaliw, jako obiecujących źródeł energii w przyszłości. Biogaz, a szczególnie biowodór, cechuje się wysoką wartością kaloryczną netto w porównaniu z innymi paliwami. (tabela 1) [1,2] Jeden kilogram wodoru odpowiada 2,75 kg benzyny i aż 6 kg metanolu w odniesieniu do jego wartości opałowej [3]. Ze względu na wysoką efektywność energetyczną wodór jest również konkurencyjny w stosunku do innych alternatywnych źródeł energii, takich jak energia wiatrowa, słoneczna, pływowa i geotermalna [2]. W dobie degradacji środowiska ważne jest również to, że wodór jest czystym ekologicznie źródłem energii. Obecnie najpopularniejszymi źródłami wodoru są nieodnawialne paliwa kopalne, takie jak ropa naftowa (około 30%), gaz ziemny (około 48%), węgiel (około 18%) i elektroliza wody (około%) [4]. Wiodące technologie produkcji wodoru wykorzystujące konwencjonalne źródła energii obejmują reforming parowy gazu ziemnego i ropy naftowej, obróbkę gazu ziemnego i zgazowanie węgla lub koksu. Metody te są bardzo energochłonne i wymagają wysokich temperatur (> 700 °C). Ponadto wszystkie powyższe procesy zanieczyszczają środowisko poprzez emisję do atmosfery dużych ilości tlenków węgla, siarki i azotu, a także popiołów zawierających substancje radioaktywne i metale ciężkie [5,6].

Produkcja wodoru z odnawialnych źródeł energii, w tym, z biomasy, jest alternatywą dla tradycyjnych metod pozyskiwania tego pierwiastka. Odpady przemysłu rolno-spożywczego bogate w skrobię i celulozę (słoma, obornik, serwatka, wywary po destylacji etanolu, melasa), odpady przemysłu celulozowo-papierniczego, odpady z produkcji biopaliw (gliceryna techniczna) i osady ściekowe, a także drewno odpadowe, czy trociny mogą być wykorzystywane jako biomasa do produkcji wodoru w procesach mikrobiologicznych [7]. Uprawy szybko rosnących roślin (wierzba energetyczna i topola, trawa srebrna, trawa trawiasta, itp.) to również surowce do wytwarzania biomasy. Biologiczne technologie wytwarzania biowodoru obejmują biofotolizę bezpośrednią i pośrednią oraz fotofermentację, jak również ciemną fermentację, bioelektrolizę i biokonwersję tlenku węgla [8].

Ponieważ wiele czynników może wpływać na wydajność wodoru wytwarzanego przez fermentację, projektowanie i utrzymanie optymalnych warunków procesu jest trudne. Dlatego podejmowane są liczne badania optymalizacji warunków ciemnej fermentacji w celu uzyskania wydajności zbliżonej do teoretycznego maksimum [9–14]. Jednym z najważniejszych czynników w optymalizacji procesów jest dobór surowca, będącego źródłem związków organicznych służących, jako substraty do produkcji biopaliwa. Najkorzystniejszymi źródłami węgla do konwersji metabolicznej są monosacharydy, takie jak glukoza i disacharydy, takie jak laktoza lub sacharoza [10]. Wykorzystanie źródeł bogatych w celulozę i hemicelulozę jest również możliwe, choć bardziej skomplikowane.

2. ODPADY STOSOWANE W PRODUKCJI BIOGAZÓW

Materiały odpadowe o potencjalnym zastosowaniu w produkcji biogazów można podzielić na następujące główne grupy, tj. organiczne odpady komunalne, odpady pochodzenia zwierzęcego, odpady przemysłowe i ścieki, odpady roślinne z produkcji rolniczej, surowce wtórne, typu makulatura, odpadowe tworzywa sztuczne itp.

2.1. Organiczne odpady komunalne

Ta grupa obejmuje frakcję organiczną łatwo ulegających biodegradacji odpadów pochodzących głównie z gospodarstw domowych, restauracji, zakładów przetwórstwa żywności itp. Odpady te mogą zawierać składniki bogate w polisacharydy, takie jak skrobia, celuloza i hemiceluloza, a także białka, lipidy i proste węglowodany. Takie odpady są jednym ze źródeł uwalniania metanu do atmosfery. W przypadku odpadów spożywczych skład surowca do fermentacji może być różny w zależności od pory roku, która może wpływać na wydajność wodoru i produktów ubocznych.

2.2. Odpady pochodzenia zwierzęcego

Odpady zwierzęce, najczęściej reprezentowane przez obornik i resztki paszy stanowią poważny problem dla środowiska. Ich składowanie powoduje uwolnienie do atmosfery metanu i innych szkodliwych gazów, głównie pochodnych siarki, azotu i fosforu. W celu wykorzystania tego typu odpadów w produkcji biowodoru należy poddać je wstępnej obróbce za pomocą wysokiej temperatury lub mikrofal, ultradźwięków, kwasów lub zasad, a tym samym usunąć mikroorganizmy nieprzetrwalnikujące. Azot można przy tym zredukować do amoniaku podczas fermentacji.

2.3. Odpady przemysłowe i ścieki

Odpady przemysłowe i ścieki bogate w węglowodany mogą być dobrymi substratami do ciemnej fermentacji. Wymagają one jednak standaryzacji i kontroli parametrów wsadu przed rozpoczęciem obróbki i konwersji. W skład tej grupy mogą wchodzić ścieki z przemysłu browarniczego, mleczarskiego, z produkcji kwasu cytrynowego i z gliceryny odpadowej. Nie wszystkie z wymienionych substratów zawierają glukozę lub inne monosacharydy. Ich zastosowanie wymaga zatem adaptacji mikroorganizmów lub starannego doboru warunków procesowych.

2.4. Odpady roślinne z produkcji rolniczej

Do tej grupy należą surowce pochodzenia roślinnego bogate w lignocelulozę i skrobię. Odpadowa lignoceluloza, stanowiąca pozostałość po uprawie i przetwarzaniu zbóż i roślin (pszenica, żyto, ryż, kukurydza itp.), obejmuje słomy, skórki, łodygi, łęty, trzciny, liście i trawy nieodpowiednie do celów paszowych. Lignoceluloza składa się z trzech biopolimerów związanych wiązaniami kowalencyjnymi: celulozy i hemicelulozy (reprezentujących do 70-80% biomasy lignocelulozy), które są związane z ligniną. W zależności od pochodzenia materiału roślinnego stosunek zawartości każdego z trzech polimerów jest różny [91]. Celuloza i hemiceluloza są pożądanymi polimerami do ciemnej fermentacji. Celuloza zawiera wyłącznie glukozę. W skład hemicelulozy wchodzi różne heksozy i pentozy (tj. ksyloza, arabinoza, mannoza, galaktoza). Obecność ligniny jest niekorzystna ze względu na jej odporność na biodegradację. Z drugiej strony, z wykorzystaniem biorafinacji można otrzymać z ligniny wiele cennych i użytecznych związków chemicznych.

2.5. Przykłady produktów gazowych i ciekłych uzyskanych z materiałów odpadowych

Przykłady odpadów z różnych gałęzi przemysłu zamieszczono w tabeli 1. Zestawiono zróżnicowane surowce, które w wyniku obróbki wstępnej mogą stać się źródłem węgla w

procesach biokonwersji odpadów do biogazów, a w szczególności do biowodoru. Należy zwrócić uwagę, że wsady do fermentacji prezentowane w tab. 1 zawierają także potencjalne inhibitory fermentacji.

Tabela 1. Zestawienie warunków i wyników fermentacji ciemnej na podstawie danych literaturowych i własnych.

Wsad do fermentacji	Warunki mikrobiologiczne	Rodzaj reaktora/ parametry procesu	Produkty ciekłe	Produktywność wodoru	Zawartość H ₂ w biogazie (v/v)	Oдноśnik
Odpady kuchenne: 66% żywnościowe mieszane, 27% warzywne, 0.96% herbata, 1.09% skorupy jaj, 1.36 % materiały opakowaniowe, 3.61% popiół	Kultury mieszane	Reaktor ciągły, pH = 5.5	Kwas butanowy, Kwas octowy Kwas Propionowy	-	46	[15]
Stałe odpadki organiczne (110 g TVS/ dm ³ /d)	Kultury mieszane	CSTR Reaktor półciągły pH = 5.0 T = 50 °C	Kwas butanowy, Kwas octowy	5,7 dm ³ H ₂ / dm ³ / doba	55	[16]
Stałe odpadki organiczne, odpady z rzeźni 70.86 g / dm ³	Mezofilne bakterie anaerobowe	Kolba Erlenmayera, hodowla ciągła pH = 6.0 T = 34 °C	Kwas butanowy, Kwas octowy Kwas Propionowy Kwas Kaprynowy	-	27,5	[17]
Śmieci kuchenne 66% żywnościowe 34% mieszane	Anaerobowe kultury trawiące	CSTR Reaktor ciągły pH = 5.0 T = 55 °C	Kwas butanowy, Kwas octowy Kwas mlekowy Etanol	1,7 dm ³ H ₂ / dm ³ /doba	7,2	[18]
Obierki ziemniaczane 10 g glukozy/ dm ³	Kultury mieszane	Reaktor periodyczny pH = 6.9 T = 75 °C	Kwas octowy Kwas mlekowy	12,5 mmol H ₂ / dm ³ h	-	[19]
Odpady z kawiarni 50 g COD/ dm ³	Osad nadmierny	Reaktor periodyczny pH = 5.5 T = 55 °C	Kwas butanowy, Kwas octowy Kwas mlekowy	79 mmol H ₂ /L- wsadu/doba)	54,4	[20]
Odpady mleczarskie 70 g/ dm ³	<i>Clostridium sp</i>	CSABR Reaktor ciągły pH=5.0 T=36 °C	Kwas butanowy, Kwas octowy, Etanol, Kwas Propionowy Butanol	31,5 cm ³ /g TVS	38,6	[21]
Ścieki z hodowli bydła 1.3 g COD/ dm ³	Mikroflora naturalna ścieków	Reaktor periodyczny pH= 5.5, T=45 °C	Kwas butanowy, Kwas octowy, Etanol, Kwas Propionowy	12,41 mmol/g COD	32	[22]



Serwatka podpuszczkowa 20 g/dm ³	Kultury mieszane	Reaktor periodyczny pH=5.2 T=35 °C	Kwas butanowy, Kwas octowy, Etanol, Kwas Mlekowy	2.9 dm ³ H ₂ / dm ³ /doba]	23,8	[23]
Odpad z produkcji biodiesla, FAME z oleju słonecznikowego 25 g COD/dm ³	Kultury mieszane	Reaktor ciągły pH=6.8 T=35 °C	Kwas butanowy, Kwas heksanowy, 1,3-propanodiol, kwas octowy, etanol	0.52 mol H ₂ /mol glicerolu	45	[24]
Odciek z gorzelnii 60 g węglowodanów/ dm ³	Kultury mieszane	Reaktor periodyczny, pH=5.5 T=35 °C	Kwas butanowy, Kwas octowy, Kwas walerianowy etanol, butanol	2 mol H ₂ /mol heksoz	52	[25]
Odciek z produkcji kwasu cytrynowego 18 g COD/dm ³	Kultury mieszane	Reaktor ciągły pH=7 T=36 °C	Kwas butanowy, Kwas octowy, Kwas propionowy	0.84 mol H ₂ /mol heksoz	67	[26]
Hydrolizat alkaliczny z trawy polnej	<i>Enterobacter aerogenes ATCC 13048</i>	Reaktor periodyczny pH=7 T=35 °C	Kwas mrówkowy Kwas octowy Kwas bursztynowy	17,54 ml H ₂ / g biomasy	51	Badania własne
Hydrolizat ze zrębków wierzby energetycznej	Kultury mieszane osadu nadmiernego	Reaktor periodyczny pH=7 T=35 °C	Kwas mrówkowy Kwas octowy	20,49 ml H ₂ / g biomasy	62	Badania własne
CSTR (ang. continuous stirred-tank reactor) – reaktor przepływowy z całkowitym wymieszaniem; CSABR (ang. continuous stirred anaerobic bioreaktor) – bioreaktor beztlenowy z całkowitym wymieszaniem; TVS (ang. total volatile solids) – suma składników lotnych; COD (ang. chemical oxygen demand) – chemiczne zapotrzebowanie tlenu.						

Podczas fermentacji produktów odpadowych do biowodoru obok produktów gazowych powstają również związki organiczne, w tym m. in. kwasy octowy, masłowy, mrówkowy i bursztynowy oraz etanol, które ze względów ekonomicznych powinny być także odzyskiwane. Średnia ilość wodoru wytworzonego podczas fermentacji ciemnej przeprowadzonej przez *Enterobacter aerogenes ATCC 13048* w brzeczkiach na bazie hydrolizatów z trawy polnej wynosiła 17,54 ml H₂/g biomasy, a w brzeczkiach na bazie hydrolizatów ze zrębków wierzby energetycznej poddanych fermentacji z mikroorganizmami osadu nadmiernego – 20,49 ml H₂/g biomasy [13,27,28]. Wydajność produkcji biowodoru wydaje się więc niska, jeśli porówna się ją do warunków modelowych, w których zastosowano jako źródło węgla czystą glukozę [29]. Jednak na tle analogicznych wyników uzyskanych, gdy medium fermentacyjne charakteryzuje się bogatą matrycą związków organicznych, produkcja biowodoru uzyskana podczas fermentacji hydrolizatów z biomasy lignocelulozowej jest na średnim poziomie w porównaniu do analogicznych danych podawanych w literaturze i przedstawionych w tabeli 1.

3. PODSUMOWANIE

Produkcja biogazów i biowodoru z szeroko rozumianej biomasy jest alternatywą dla tradycyjnych metod pozyskiwania tego pierwiastka. Odpady przemysłu rolno-spożywczego bogate w skrobię i celulozę mogą być wykorzystywane, jako biomasa do produkcji wodoru w procesach mikrobiologicznych. Zagadnienie to jest badane przez wiele zespołów na całym świecie, wciąż jednak nie opracowano uniwersalnej technologii biokonwersji.

Wydajność biowodoru i biogazów nie może być jedynym parametrem podlegającym analizie i ocenie, gdyż zarówno podczas fermentacji jak i przygotowania biomasy może powstawać wiele organicznych związków chemicznych, które coraz częściej traktuje się, jako substancje o wartości dodanej, stanowiące potencjalne surowce w procesach bio-rafinacji.

Wydaje się, że powiązane z biorafinacją wytwarzanie gazowych lub ciekłych biopaliw z biomasy lignocelulozowej może być celowe w przyszłości. Szczególnie korzystne powinno być wykorzystywanie w tym celu materiałów dostępnych w dużych ilościach i charakteryzujących się brakiem zmienności sezonowej. Powstające w trakcie obróbki wstępnej organiczne związki chemiczne mogą być źródłem użytecznych bezpośrednio lub po konwersji chemicznej, bądź biotechnologicznej substancji stanowiących wartość dodaną.

Badania sfinansowano w ramach grantu „Badania zasadowej hydrolizy biomasy lignocelulozowej oraz warunków konwersji produktów do biogazów” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki na podstawie umowy nr UMO-2014/13/ST8/04258.

LITERATURA

- [1] M. S. Graboski RLM. Combustion of fat and vegetable oil derives fuels in diesel engines. *Prog Energy Combust Sci* 1998;24:125–64.
- [2] Zajic JE, Kosaric N, Brosseau JD. Microbial production of hydrogen. *Adv. Biochem. Eng. Vol. 9*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1978, p. 57–109. doi:10.1007/BFb0048091.
- [3] Grimes CA, Varghese OK, Ranjan S. *Light, Water, Hydrogen*. 2008. doi:10.1007/978-0-387-68238-9.
- [4] Sinha P, Pandey A. An evaluative report and challenges for fermentative biohydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:7460–78. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.03.077.
- [5] Kapdan IK, Kargi F. Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme Microb Technol* 2006;38:569–82. doi:10.1016/j.enzmictec.2005.09.015.
- [6] Momirlan M, Veziroglu T. Current status of hydrogen energy. *Renew Sustain Energy Rev* 2002;6:141–79. doi:10.1016/S1364-0321(02)00004-7.
- [7] Hallenbeck PC. *Fundamentals of Biohydrogen*. vol. #volume#. 1st ed. Copyright © 2013 Elsevier BV. All rights reserved.; 2013. doi:10.1016/B978-0-444-59555-3.00002-7.
- [8] Nath K DD. Modeling and optimization of fermentative hydrogen production. *Bioresour Technol* 2011;102:8569–81. doi:10.1016/j.biortech.2011.03.108.
- [9] Hawkes FR, Hussy I, Kyazze G, Dinsdale R, Hawkes DL. Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: Principles and progress. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:172–84. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.08.014.
- [10] Hallenbeck PC, Benemann JR. Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27:1185–93. doi:10.1016/S0360-3199(02)00131-3.
- [11] Levin DB, Pitt L, Love M. Biohydrogen production: Prospects and limitations to practical application. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29:173–85. doi:10.1016/S0360-3199(03)00094-6.
- [12] Ivanova G, Rákhely G, Kovács KLKL. Thermophilic biohydrogen production from energy plants by *Caldicellulosiruptor saccharolyticus* and comparison with related studies. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:3659–70. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.02.082.
- [13] Łukajtis R, Hołowacz I, Kucharska K, Glinka M, Rybarczyk P, Przyjazny A, et al. Hydrogen production from biomass using dark fermentation. *Renew Sustain Energy Rev* 2018. doi:10.1016/j.rser.2018.04.043.
- [14] Łukajtis R, Rybarczyk P, Kucharska K, Konopacka-Łyskawa D, Słupek E, Wychodnik K, et al. Optimization of saccharification conditions of lignocellulosic biomass under alkaline pre-treatment and enzymatic hydrolysis. *Energies* 2018;11. doi:10.3390/en11040886.
- [15] Jayalakshmi S, Joseph K, Sukumaran V. Bio hydrogen generation from kitchen waste in an inclined plug flow reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:8854–8. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.08.048.
- [16] Zahedi S, Sales D, Romero LII, Solera R. Hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste in anaerobic thermophilic acidogenesis: Influence of organic loading rate

- and microbial content of the solid waste. *Bioresour Technol* 2013;129:85–91. doi:10.1016/j.biortech.2012.11.003.
- [17] Gomez X, Moran A, Cuetos MJ, Sanchez ME, Gomez X, Moran A, et al. The production of hydrogen by dark fermentation of municipal solid wastes and slaughterhouse waste: A two-phase process. *J Power Sources* 2006;157:727–32. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.01.006.
- [18] Chu CFC-F, Xu K-QKQK-Q, Li YYY-Y, Inamori Y. Hydrogen and methane potential based on the nature of food waste materials in a two-stage thermophilic fermentation process. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:10611–8. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.04.048.
- [19] Mars AE, Veuskens T, Budde MAW, van Doeveren PFM, Lips SJ, Bakker RR, et al. Biohydrogen production from untreated and hydrolyzed potato steam peels by the extreme thermophiles *Caldicellulosiruptor saccharolyticus* and *Thermotoga neapolitana*. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:7730–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.063.
- [20] Mohd Yasin NH, Rahman NA, Man HC, Mohd Yusoff MZ, Hassan MA. Microbial characterization of hydrogen-producing bacteria in fermented food waste at different pH values. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:9571–80. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.05.048.
- [21] Xing Y, Li Z, Fan Y, Hou H. Biohydrogen production from dairy manures with acidification pretreatment by anaerobic fermentation. *Environ Sci Pollut Res* 2010;17:392–9. doi:10.1007/s11356-009-0187-4.
- [22] Tang G-L, Huang J, Sun Z-J, Tang Q-Q, Yan C-H, Liu G-Q. Biohydrogen production from cattle wastewater by enriched anaerobic mixed consortia: influence of fermentation temperature and pH. *J Biosci Bioeng* 2008;106:80–7. doi:10.1263/jbb.106.80.
- [23] Venetsaneas N, Antonopoulou G, Stamatelatos K, Kornaros M, Lyberatos G. Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches. *Bioresour Technol* 2009;100:3713–7. doi:10.1016/j.biortech.2009.01.025.
- [24] Dounavis AS, Ntaikou I, Lyberatos G. Production of biohydrogen from crude glycerol in an upflow column bioreactor. *Bioresour Technol* 2015;198:701–8. doi:10.1016/j.biortech.2015.09.072.
- [25] Chu C-Y, Tung L, Lin C-Y. Effect of substrate concentration and pH on biohydrogen production kinetics from food industry wastewater by mixed culture. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:15849–55. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.07.088.
- [26] Yang H, Shao P, Lu T, Shen J, Wang D, Xu Z, et al. Continuous bio-hydrogen production from citric acid wastewater via facultative anaerobic bacteria. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:1306–13. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.11.018.
- [27] Kucharska K, Hołowacz I, Konopacka-Łyskawa D, Rybarczyk P, Kami M. Key issues in modeling and optimization of lignocellulosic biomass fermentative conversion to gaseous biofuels 2018. doi:10.1016/j.renene.2018.06.018.
- [28] Kucharska K, Rybarczyk P, Hołowacz I, Lukajtis R, Glinka M, Kamiński M. Pretreatment of Lignocellulosic Materials as Substrates for Fermentation Processes. *Molecules* 2018;23:2937. doi:10.3390/molecules23112937.
- [29] Muri P, Osojnik-Črnivec IG, Djinović P, Pintar A. Biohydrogen Production from Simple Carbohydrates with Optimization of Operating Parameters. *Acta Chim Slov* 2016;63:154–64. doi:10.17344/acsi.2015.2085.