

Justyna GRZELAK, Radosław ŚLĘZAK, Liliana KRZYSZEK

e-mail: justyna_grzelak@hotmail.com

Katedra Inżynierii Bioprosesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

Otrzymywanie lotnych kwasów tłuszczowych oraz wodoru z frakcji organicznej stałych odpadów komunalnych

Wstęp

Utylizacja odpadów komunalnych jest jednym z poważniejszych wyzwań XXI. wieku, zwłaszcza dla krajów rozwijających się. Udokumentowano, że w tych krajach ok. 50% wszystkich odpadów komunalnych stanowią odpady biodegradowalne [Bertolini, 2000]. Tak duża ilość niezagospodarowanego odpadu, kończąca się zasoby ropy i gazu oraz ciągły wzrost, zmuszają naukowców do poszukiwania alternatywnych źródeł energii.

Wykorzystanie frakcji organicznej odpadów komunalnych do pozyskiwania energii za pomocą dwufazowej fermentacji beztlenowej może być Jednym z rozwiązań nowoczesnej biotechnologii. Polega ona na tym, że związki organiczne zawarte w odpadach są rozkładane do lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) w pierwszym etapie, a następnie w drugim ulegają rozkładowi do metanu i dwutlenku węgla. Bakterie acetogenne prowadzą w pierwszej fazie głównie konwersję węglowodanów do kwasu octowego, propionowego i masłowego [Yu, 2001].

Podczas pierwszego etapu fermentacji kwaśnej powstaje również wodór. Proces konwersji materii organicznej do LKT jest prowadzony przez bakterie należące do fakultatywnych bądź obligatoryjnych anaerobów, które rozwijają się w procesie fermentacji kwaśnej [Kim i in., 2013]. Źródła naukowe podają, iż wodór jest uniwersalnym gazem o wysokim potencjale wykorzystania [Okamoto i in., 2000].

Mikrobiologiczne konsorcja obecne w osadzie czynnym stanowią cenne źródło inokulum do wyżej opisanych procesów, głównie ze względów ekonomicznych. W dodatku zawierają szeroki wachlarz bakterii fermentujących, począwszy od bakterii acetogennych po metanogeny. Chcąc wyeliminować tę ostatnią grupę z mieszaniny reakcyjnej, stosuje się obróbkę termiczną, tj. wygrzewanie inokulum [Jayalakshmi i in., 2009].

Lotne kwasy służą nie tylko jako substrat do produkcji biogazu czy wodoru. Stosuje się je również w mikrobiologicznych ogniach wodorowych, biologicznych oczyszczalniach ścieków, czy też jako substrat do produkcji lipidów potrzebnych do syntezy biodiesla [Lee i in., 2014]. LKT mogą być również substratem do syntezy biopolimerów (PHA) przez specjalnie wyselekcjonowane szczepy bakterii, np. *Cupriavidus necator* [Lee i in., 2014].

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu początkowego stężenia materii organicznej i pH na produkcję lotnych kwasów tłuszczowych oraz gazów w procesie fermentacji kwaśnej organicznej frakcji stałych odpadów komunalnych.

Materiały i metody

W pracy za substrat posłużyła frakcja organiczna stałych odpadów z gospodarstw domowych w składzie: włoszczyzna, owoce, warzywa, herbata, kawa oraz papier. Inokulum stanowił przefermentowany osad z *Grupowej Oczyszczalni Ścieków* w Łodzi. Zawartość suchej masy oraz suchej masy organicznej przefermentowanego osadu wynosiła odpowiednio 29,37 g/dm³ oraz 19,3 g/dm³, natomiast odpadów organicznych - 0,102 g/dm³ oraz 0,094 g/dm³.

Inokulum wygrzewano przez 30 min w 70°C celem termicznej eliminacji bakterii metanogennych [Jayalakshmi i in., 2009]. Proces fermentacji kwaśnej prowadzono w warunkach beztlenowych w temperaturze 37±0,5°C przez 4 doby w kolbach wstrząsanych o objętości 500 dm³ (prędkość wytrząsania 180 obrotów na minutę). Przed rozpoczęciem procesu kolby przepłukiwano azotem, aby zapewnić warunki beztlenowe.

W trakcie procesu badano ilość oraz skład wyprodukowanego gazu (CH₄, CO₂, H₂), pH oraz ilość wytworzonych lotnych kwasów tłuszczowych. Analizę suchej masy oraz suchej masy organicznej przeprowadzono zgodnie z normą PN-75/C-04616/01.

Pomiar lotnych kwasów wykonano przy pomocy aparatu *BÜCHI B-324 Instrument*. Stężenie gazów mierzono wykorzystując chromatograf gazowy *GC-8610C*, *SRI Instruments* (USA) wyposażony w detektor TCD. Nastrzyk gazów odbywał się przy temperaturze kolumny wynoszącej 60°C oraz temperatury detektora 150°C. Jako gazu nośnego użyto helu, przepływającego z prędkością 10 dm³/min. Nastrzykiwano próbę o objętości 0,5 dm³.

Pomiar pH odbywał się przy użyciu elektrody pH - WTW pH 540 GLP.

W pracy przeprowadzono dwie serie eksperymentalne. Dla obu serii próbę kontrolną stanowił przefermentowany osad, z tą różnicą, że w serii I nie regulowano pH osadu, a dla serii II próbę kontrolną zakwaszono do pH 5,5.

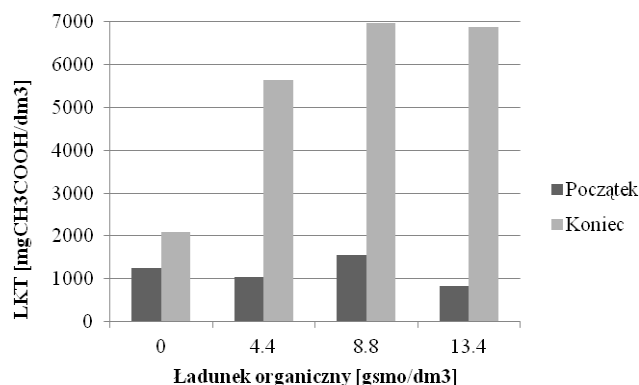
W serii I badania procesu fermentacji kwaśnej przeprowadzono dla następujących zawartości ładunku organicznego: 4,4 gsmo/dm³; 8,8 gsmo/dm³ oraz 13,4 gsmo/dm³, a proces prowadzony był w warunkach nieregulowanego pH.

W serii II badania prowadzono przy zachowaniu stałego ładunku organicznego - 8,8 gsmo/dm³ dla różnych wartości początkowego pH: 4,5; 5,5 oraz 6,5. Przefermentowany osad użyty w obu seriach został wcześniej podgrzany w temperaturze 70°C przez 30 min w celu dezaktywacji bakterii metanogennych. Doświadczenia wykonano w dwóch powtórzeniach.

Wyniki i dyskusja

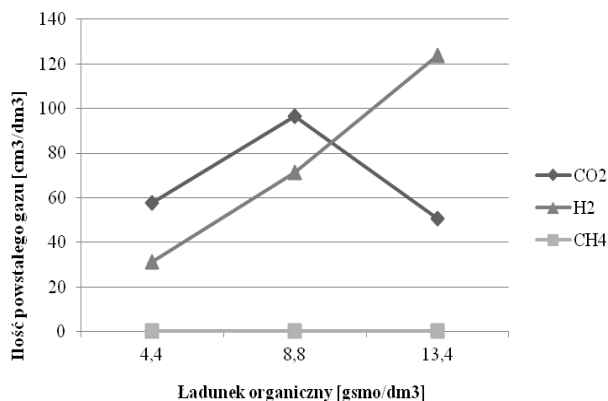
Pierwsza seria badawcza dotyczyła zbadania wpływu początkowej ilości ładunku organicznego na produkcję lotnych kwasów tłuszczowych. Na rys. 1a przedstawiono ilość powstałych lotnych kwasów w serii I. Zaobserwowano stopniowy wzrost ilości wyprodukowanych lotnych kwasów tłuszczowych wraz ze wzrostem początkowej wartości ładunku organicznego. Ilość powstałych LKT jest porównywalna dla zawartości materii organicznej wynoszącej 8,8 oraz 13,4 gsmo/dm³ i wynosi odpowiednio 6972 i 6876 mgCH₃COOH/dm³.

Rys. 1b obrazuje ilość wyprodukowanych gazów (dwutlenku węgla, wodoru i metanu) w procesie fermentacji kwaśnej o różnej początkowej zawartości materii organicznej. Ze względu na niewykrywalny poziom gazów w próbce kontrolnej, została ona pominięta.



Rys 1a. Zmiany zawartość LKT na początku i końcu procesu fermentacji kwaśnej

Rys. 1b potwierdza całkowity brak produkcji metanu oraz rosnącą ilość wytwarzanego wodoru wraz ze wzrostem zawartości dodanego ładunku organicznego. Maksymalna ilość wykrytego wodoru wynosi $123,7 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ dla najwyższej ilości ładunku organicznego odpowiadającej $13,4 \text{ gsmo}/\text{dm}^3$. Zawartość wodoru była wtedy ponad dwukrotnie wyższa niż dwutlenku węgla. Różnica między ilością wyprodukowanego wodoru i dwutlenku węgla dla prób zawierających mniejszą ilość materii organicznej $4,4 \text{ gsmo}/\text{dm}^3$ oraz $8,8 \text{ gsmo}/\text{dm}^3$ była stała i wynosiła około 40 dm^3 na korzyść CO_2 .



Rys. 1b Profil gazów powstałych w procesie fermentacji kwaśnej

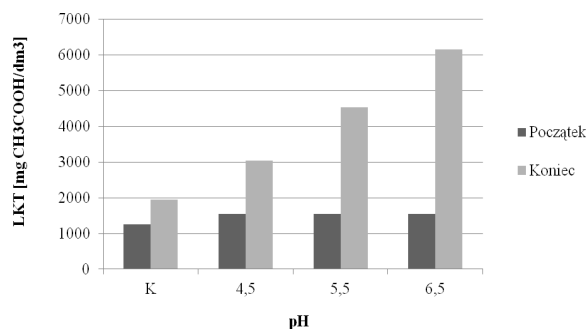
W drugiej serii badawczej analizowano wpływ początkowej wartości pH na przebieg produkcji lotnych kwasów tłuszczowych i gazów. Wyniki dla tej serii zestawiono na rys. 2a. Stwierdzono, że wraz z obniżeniem wartości początkowego pH maleje ilość wyprodukowanych LKT. Najwyższe stężenie lotnych kwasów, $6144 \text{ mgCH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$, odnotowano dla pH 6,5.

Na rys. 2b zaprezentowano także wyniki profilu gazów powstających podczas procesu fermentacji kwaśnej. Ponownie nie odnotowano pików metanu. Zależność pomiędzy ilością wyprodukowanego CO_2 i H_2 wygląda nieco inaczej niż w poprzedniej serii. Pomimo, iż stosunek zawartości obu gazów utrzymywał się na podobnym poziomie w próbach o pH 4,5 oraz 5,5, to tym razem wodór był w większości. Przy najwyższym pH 6,5 stwierdzono zbliżoną zawartość dwutlenku węgla jak dla pH 5,5 oraz dwukrotny spadek stężenia wodoru do najniższego poziomu.

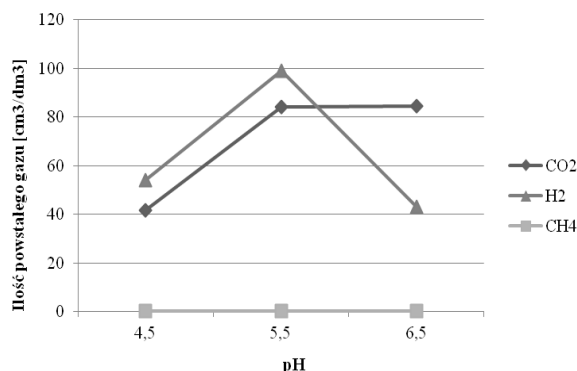
Wnioski

Analizując uzyskane wyniki przeprowadzonych doświadczeń można zauważyć, iż początkowa zawartość ładunku organicznego w mieszaninie reakcyjnej ma bezpośredni wpływ na produkcję lotnych kwasów tłuszczowych. Zawartość materii organicznej w ilości $4,4 \text{ gsmo}/\text{dm}^3$ przekłada się na prawie trzykrotny wzrost produkcji LKT względem próby kontrolnej. Dane uzyskane w tej serii pokazują jednak, iż dla prezentowanych parametrów procesu, optimum produkcji LKT przypada na zawartość materii w ilości $8,8 \text{ gsmo}/\text{dm}^3$ i dalsze jej zwiększenie nie przełożyło się na wzrost ilości LKT.

Otrzymany profil zawartości gazów w serii I potwierdza fakt, iż bakterie metanogenne zostały wyeliminowane z mieszaniny reakcyjnej po zabiegu wyrzewania inokulum. Odnotowano wzrost stężenia dwutlenku węgla i wodoru wraz ze wzrostem zawartości materii organicznej z $4,4 \text{ gsmo}/\text{dm}^3$ do $8,8 \text{ gsmo}/\text{dm}^3$. Jednakże zwiększenie ładunku do $13,4 \text{ gsmo}/\text{dm}^3$ spowodowało gwałtowny spadek ilości CO_2 i prawie dwukrotny wzrost ilości wodoru. Wynik ten wskazuje na fakt, iż przy wysokich zawartościach materii organicznej wodór staje się drugim głównym produktem tego procesu. Jest to bardzo obiecujące ze względu na możliwości jego potencjalnego wykorzystania.



Rys. 2a Porównanie zawartości LKT na początku i na końcu procesu



Rys. 2b. Profil gazów powstałych w procesie fermentacji kwaśnej w próbach o pH 4,5; 5,5 i 6,5

Analiza wyników dla serii drugiej uwiadcza wyraźną tendencję wzrostu ilości wyprodukowanych LKT wraz ze wzrostem pH . Obserwacja ta potwierdza dane literaturowe [Yu, 2001] wskazujące, że optymalne pH dla syntezy lotnych kwasów tłuszczowych zawiera się w granicach 6÷7. Zbyt niskie pH hamuje aktywność bakterii fazy kwaśnej, odpowiadających za produkcję LKT.

Ilość i skład produkowanych gazów także zmienia się wraz ze zmianą wartości pH . Ze względu na produkcję wodoru korzystne byłoby prowadzenie fermentacji kwaśnej przy niskim pH 4,5÷5,0. Z kolei dla wyższego pH , bliskiego obojętnemu, zauważalny jest spadek zawartości wodoru w mieszaninie.

LITERATURA

- Bertolini G., 2000. *Waste generation and markets: world, EC, and France*. ISWA World Congress. July, Paris, France. ISWAAGHTM, Copenhagen, Denmark, 101–107
- Jayalakshmi S., Sukumaran V., Joseph K., 2009. Hydrogen production from kitchen waste using heat treated anaerobic biogas plant slurry. *Int. J. Env. Sust. Dev.*, **8**, 356–362. DOI: 10.1504/IJESD.2009.023710
- Kim B.C., Deshpande T.R., Chun J.S., Yi S.C., Kim H.O., Um Y.S., Sang B.I., 2013. Production of hydrogen and volatile fatty acid by *Enterobacter* sp. T4384 using organic waste materials. *J. Microbiol. Biotechnol.*, **23**, 189–194
- Lee W.S., Chua A.S.M., Yeoh H.K., Ngoh G.C., 2014. A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids. *Chem. Eng. J.*, **235**, 83–99. DOI: 10.1016/j.cej.2013.09.002
- Okamoto M., Miyahara T., Mizuno O., Noike T., 2000. Biological hydrogen potential of materials characteristic of the organic fraction of municipal solid wastes. *Water Sci. Technol.*, **41**, 25–32
- Yu, J., 2001. Production of PHA from starch wastewater via organic acids. *J. Biotechnol.*, **86**, 105–112. DOI: 10.1016/S0168-1656(00)00405-3