

# ZASTOSOWANIE MATERIAŁÓW ODPADOWYCH DO PRODUKCJI BIOGAZÓW

**Karolina Kucharska<sup>a</sup>, Edyta Słupek<sup>a</sup>, Marian Kamiński<sup>a</sup>**

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

[karkucha@pg.edu.pl](mailto: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 <sub>2</sub> 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 <sup>3</sup> /d)	Kultury mieszane	CSTR Reaktor półciągły pH = 5.0 T = 50 °C	Kwas butanowy, Kwas octowy	5,7 dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> / dm <sup>3</sup> / doba	55	[16]
Stałe odpadki organiczne, odpady z rzeźni 70.86 g / dm <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup> H <sub>2</sub> / dm <sup>3</sup> /doba	7,2	[18]
Obierki ziemniaczane 10 g glukozy/ dm <sup>3</sup>	Kultury mieszane	Reaktor periodyczny pH = 6.9 T = 75 °C	Kwas octowy Kwas mlekowy	12,5 mmol H <sub>2</sub> / dm <sup>3</sup> h	-	[19]
Odpady z kawiarni 50 g COD/ dm <sup>3</sup>	Osad nadmierny	Reaktor periodyczny pH = 5.5 T = 55 °C	Kwas butanowy, Kwas octowy Kwas mlekowy	79 mmol H <sub>2</sub> /L- wsadu/doba)	54,4	[20]
Odpady mleczarskie 70 g/ dm <sup>3</sup>	<i>Clostridium sp</i>	CSABR Reaktor ciągły pH=5.0 T=36 °C	Kwas butanowy, Kwas octowy, Etanol, Kwas Propionowy Butanol	31,5 cm <sup>3</sup> /g TVS	38,6	[21]
Ścieki z hodowli bydła 1.3 g COD/ dm <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	Kultury mieszane	Reaktor periodyczny pH=5.2 T=35 °C	Kwas butanowy, Kwas octowy, Etanol, Kwas Mlekowy	2.9 dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> / dm <sup>3</sup> /doza]	23,8	[23]
Odpad z produkcji biodiesla, FAME z oleju słonecznikowego 25 g COD/dm <sup>3</sup>	Kultury mieszane	Reaktor ciągły pH=6.8 T=35 °C	Kwas butanowy, Kwas heksanowy, 1,3-propanodiol, kwas octowy, etanol	0.52 mol H <sub>2</sub> /mol glicerolu	45	[24]
Odciek z gorzelnii 60 g węglowodanów/ dm <sup>3</sup>	Kultury mieszane	Reaktor periodyczny, pH=5.5 T=35 °C	Kwas butanowy, Kwas octowy, Kwas walerianowy etanol, butanol	2 mol H <sub>2</sub> /mol heksoz	52	[25]
Odciek z produkcji kwasu cytrynowego 18 g COD/dm <sup>3</sup>	Kultury mieszane	Reaktor ciągły pH=7 T=36 °C	Kwas butanowy, Kwas octowy, Kwas propionowy	0.84 mol H <sub>2</sub> /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 <sub>2</sub> / 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 <sub>2</sub> / 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 H<sub>2</sub>/g biomasy, a w brzeczkiach na bazie hydrolizatów ze zrębków wierzby energetycznej poddanych fermentacji z mikroorganizmami osadu nadmiernego – 20,49 ml H<sub>2</sub>/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.