

Odzysk bioplastiku i celulozy z osadów ściekowych

W ramach programu Energy and Raw Materials Factory prowadzone są badania nad odzyskiem celulozy oraz biotworzyw. Produkcja biopolimerów oraz bioplastiku ujawnia bowiem niezwykle potężny potencjał obecny w kulturach mikrobiologicznych. Zaczęto także badać odzysk celulozy ze ścieków jako nowe źródła do produkcji kwasu mlekowego, z którego powstają bioplastiki.

Est to ciekawe rozwiązanie ze względu na duży udział celulozy w papierze toaletowym. Istnieją opracowania, które sugerują, że w ciągu 12-15 lat tradycyjna gospodarka osadowa zostanie wyparta przez metody odzysku wybranych pierwiastków.

Cele oczyszczania ścieków ewoluowały na przestrzeni lat. Przez długi czas służyło jedynie do zapewnienia odpowiednich warunków sanitarnych, gdyż uważano ścieki za zagrożenie dla zdrowia. Potem pojawił się temat ochrony środowiska, a ostatnio zaczęto wdrażać koncepcję gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ).

Na przykład w Holandii powstała wspomniana już organizacja Energy and Raw Materials Factory (ERMF), która ma wspierać proces w tym kraju²¹. Podobne działania podjęło wiele innych krajów, gdyż GOZ staje się rozwiązaniem niezbędnym w warunkach niedoboru zasobów, wynikających z urbanizacji i wzrostu populacji. Okazuje się bowiem, że poza dobrze rozpoznanym odzyskiwaniem wody, fosforu i energii ze ścieków, istnieje szereg możliwości odzysku innych, równie cennych zasobów.

Charakterystyka bioplastików

Powszechne stosowanie plastiku to globalny problem społeczeństwa. Oprócz zmniejszenia wytwarzania tworzyw sztucznych, rozwiązaniem jest także produkcja oraz odzysk bioplastików. Plastik organiczny jest stosowany na szeroką skalę w przemyśle spożywczym do wytwarzania opakowań biodegradowalnych, w medycynie jako osłona substancji chemicznych zawartych w kapsułkach leków i w implantach wewnętrznych, a także w układach hamulcowych oraz

elementach okablowania. Różnorodność odmian bioplastiku pozwala na stopniowe wyparcie tradycyjnych tworzyw sztucznych.

Ze względu na źródło pochodzenia, bioplastiki dzieli się na pochodzące z zasobów odnawialnych, kopalnych oraz częściowo odnawialnych i częściowo kopalnych. W każdej z tych trzech grup można dodatkowo wyróżnić tworzywa biodegradowalne i niebiodegradowalne¹⁹. Zgodnie z tą definicją, biotworzywem nazywa się nie tylko materiały ulegające rozkładowi, ale także te nierozkładalne, które powstały z zasobów odnawialnych. Wyjątkiem jest niebiodegradowalne tworzywo pochodzące z zasobów kopalnych, które nie jest bioplastikiem, a niestety dominuje pośród innych wymienionych. Podział biotworzyw został przedstawiony na rys.1.

Określenie „biodegradowalne” oznacza, że rozkład tworzywa zachodzi, ale w określonych warunkach – przy odpowiedniej wilgotności, temperaturze,

dostępie do światła i tlenu, o czym często się zapomina¹⁶. Takie warunki można uzyskać wyłącznie w przemysłowych kompostowaniach. Bioplastik wyrzucony w lesie niekoniecznie rozłoży się w ciągu kilku miesięcy, co nie zmienia faktu, że z pewnością szybciej od pozostałych tworzyw. Niestety polskie kompostownie są przygotowane jedynie na bioodpady w postaci liści czy skoszonej trawy. Z tego względu biodegradowalne bioplastiki są głównie spalane, a nie skompostowane. Odzysk energii jest oczywiście lepszy niż składowanie, jednak nie taka powinna być rola tworzyw przyjaznych środowisku.

Niebiodegradowalne bioplastiki z surowców roślinnych nie podlegają rozkładowi, ale mogą być przeznaczone do recyklingu. Okazuje się jednak, że produkty te nie mogą mieć kontaktu z chemią gospodarczą i kosmetykami.

Zastosowanie polimerów z odnawialnych zasobów redukuje zużycie paliw kopalnych i zależność od nich. Opracowania dzielą je na trzy kategorie¹⁹:

BIOPLASTIKI	Z ZASOBÓW ODNAWIALNYCH	Z ZASOBÓW KOPALNYCH	Z ZASOBÓW KOPALNYCH I ODNAWIALNYCH
BIODEGRADOWALNE			
NIEBIODEGRADOWALNE		X	

Rys. 1. Podział biotworzyw

- ▶ polimery uzyskane bezpośrednio z biomasy, np. skrobia, celuloza, kaazeina, gluten,
- ▶ biodegradowalne polimery uzyskane dzięki monomerom pochodzącym z zasobów naturalnych, np. polilaktyd (PLA), biopoliester powstający przez polimeryzację monomerów np. kwasu mlekowego,
- ▶ polimery syntetyzowane przez mikroorganizmy lub uzyskane z pomocą genetycznie zmodyfikowanych bakterii, np. polihydroksyalkaniany (PHA). Dynamicznie rozwijają się także badania w zakresie syntezy celulozy przez bakterie.

W związku z powyższym „cykl życia” tworzywa może się powtarzać – pochodzić z naturalnych zasobów odnawialnych i zostać do nich zawrócone, co wpływa na redukcję zużycia energii oraz wielkości emisji gazów cieplarnianych. Warto też zwrócić uwagę na ślad węglowy, który okazuje się znacznie mniejszy w przypadku bioplastiku w porównaniu do do jego konwencjonalnej odmiany¹⁹.

PHA z osadów ściekowych

Ze względu na wysoki udział procesu oczyszczania ścieków w śladzie klimatycznym (przykładowo w Holandii wynosi on aż 66,5%⁷) istotną rolę odgrywa ponowne wykorzystywanie osadu. W Asturii (Hiszpania) produkuje się ponad 70 tys. t osadu². Obecność PHA w osadzie czynnym wykazano jako pośredni produkt metaboliczny podczas oczyszczania ścieków. W porównaniu z czystymi kulturami produkcja PHA z osadu czynnego jest obiecująca z powodu¹⁷:

- ▶ możliwości wykorzystania jako surowców produktów ubocznych oraz odpadów pochodzących z przemysłu rolno-spożywczego,
- ▶ łatwości sterowania syntezą PHA za pomocą zmiany warunków operacyjnych,
- ▶ braku konieczności utrzymywania sterylnych warunków procesu,
- ▶ naturalnej selekcji gatunkowej mikroorganizmów, co wpływa na wysoką stabilność hodowli,
- ▶ niskich kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych.

Proces może być prowadzony w warunkach tlenowych, a także beztleno-

wych. Klimiuk i Pokój¹² sugerują zastosowanie trzech stopni:

- ▶ fermentacja – uzyskuje się wodę osadową, która zawiera małą cząsteczkowe kwasy organiczne;
- ▶ reaktor SBR ze zmienną dostępnością substratu – działanie ma na celu uzyskanie odpowiedniej ilości mikroorganizmów zdolnych do kumulacji PHA;
- ▶ reaktor okresowy – produkuje się PHA.

Biosynteza PHA może być stymulowana poprzez dostosowanie warunków tlenowych oraz ograniczanie azotu i fosforu przy nadmiarze węgla organicznego.

Jednocześnie głównymi ograniczeniami dla wieloskalowej produkcji PHA są⁵:

- ▶ użycie czystych kultur i sterylnych surowców, które przyczyniają się do wysokiej produkcji kosztów,
- ▶ uzyskiwanie go z mieszanych kultur,
- ▶ metody ekstrakcji i oczyszczania.

Perspektywa produkcji tych polimerów ze źródeł odnawialnych przy użyciu mieszanych kultur mikrobiologicznych jest nadal rozwijana jako atrakcyjny sposób na obniżenie kosztów, kapitalizację infrastruktury i przyczynienie się do pojęcia „gospodarki o obiegu zamkniętym”. Może stopniowo konkurować z konwencjonalnymi materiałami ropopochodnymi. Ponadto odzysk PHA z systemów oczyszczania ścieków wykorzystuje istniejące już urządzenia i nieustannie dostępny surowiec.

Produkcja PLA

Obecnie uważa się, że PLA to jeden z najprzyjaźniejszych środowisku bioplastików dostępnych na rynku. Powstaje jednak m.in. z mączki kukurydzianej, która jest przetworzona w bardzo skomplikowany sposób. W związku z tym tylko na początku występuje produkt całkowicie naturalny. Skrobia kukurydziana musi zostać poddana hydrolizie i powstały kwas mlekowy zostaje poddany kontaktowi z kwasami, zasadami, rozpuszczalnikami przy udziale bakterii fermentacyjnych. Nie jest to więc proces tak bardzo naturalny, jaki się wydaje. W 2012 r. wytworzono 180 tys. t PLA ze źródeł odnawialnych na całym świecie. Oczekuje się, że produkcja ta wzrośnie do 2020 r. do 1 mln t PLA rocznie⁷. W związku z tym trwają rewolucyjne

badania celulozy w kontekście nowego źródła do produkcji kwasu mlekowego.

Odzysk celulozy z osadów

Celuloza jest główną frakcją wchodzącej materii organicznej i może być odzyskiwana bezpośrednio z dopływu lub z procesu osadu czynnego¹⁵. Następnie po prawidłowym oddzieleniu i rafinacji wykorzystuje się ją jako paliwo biomasowe w elektrowniach i jako surowce do produktów papierowych, bioplastików, a także materiałów drogowych i budowlanych. Okazuje się, że aż 30–50% zawieszonych ciał stałych w oczyszczalniach ścieków krajów Europy Zachodniej stanowią włókna celulozowe (STOWA 2012). Wynika to z tego, że są one głównym składnikiem papieru toaletowego. Jego sprzedaż na osobę różni się w zależności od kraju. W krajach Europy Zachodniej około 15 kg papieru toaletowego zużywa jeden mieszkaniec rocznie i praktycznie całkowicie trafia to do systemu kanalizacyjnego. Jest to trzykrotnie więcej niż średnie zużycie na świecie – 4,4 kg/osobę i dziesięciokrotnie więcej niż w przypadku krajów rozwijających się³.

Temat ten jest coraz szerzej badany i technicznie możliwy już do zastosowania. W Holandii ścieki stanowią 5% zapotrzebowania na celulozę¹⁰. Obecnie odzyskuje się tam z dwóch instalacji około 5000 t papieru toaletowego rocznie, a do 2030 r. przewiduje się wzrost do 50 tys. t, czyli 25% całkowitej objętości. Potencjalny przychód z odzysku celulozy jest interesujący ze względu na oczekiwaną cenę tego materiału, tj. około 300 euro za tonę. Prognozuje się, że w Holandii dalszy rozwój może przynieść przychody w wysokości 15 mln euro rocznie do 2030 r.²¹.

Włókna celulozowe można z łatwością odseparować przy użyciu wyłącznie obróbki mechanicznej, takiej jak sita. Skuteczne dla ścieków surowych okazują się oczka <0,35 mm w warunkach niskiego obciążenia hydraulicznego¹⁹. Większość włókien jest wówczas usuwana, a przesiany materiał wykazuje konsystencję papieru. Zatrzymany osad zawiera ok. 60–80%¹⁹, pozostałe składniki organiczne to: włosy, tłuszcz, liście, nasiona, plastik itp. Powodem wysokiego odzysku na sicie jest długość włókien w papierze toaletowym, które wynoszą średnio 1–1,2 mm.

Obserwacja mikroskopowa wykazała, że długość ta nie ulega zmianie w czasie transportu w sieci kanalizacyjnej. Ich długość w szlamie była podobna do długości w różnych rodzajach papieru toaletowego bezpośrednio ze sklepu¹⁵.

Znajdująca się w szlamie celuloza zwiększa produkcję biogazu, a zastosowanie sit zdecydowanie hamuje ten proces. Ponadto nieznacznie zmniejsza się też produkcja struwitu z osadów⁴. Następuje również mniejsze prawdopodobieństwo uwolnienia fosforanów i zmniejszenie objętości osadu do odprowadzenia, co zmniejsza jednocześnie koszty transportu²². Dla oczyszczalni ścieków Blaricum w Holandii obliczono, że rzeczywiste koszty przetwarzania przesianego materiału wynoszą maksymalnie 35 euro za tonę. W przypadku nadmiernego osadu natomiast koszty wynoszą obecnie 450 euro za tonę s.m., w tym odwadnianie i spalanie. Czas zwrotu kosztów inwestycji oszacowano na siedem lat przy założeniu obciążenia 0,12 g ChZT/g MLSS dzień i zastosowaniu sit tylko dla przepływu w okresach bezdeszczowych. Przy uwzględnieniu całego przepływu próg rentowności wyniósł 15 lat. Roczne oszczędności oszacowano na 125 tys. euro¹⁶. Okazuje się zatem, że zastosowanie odzysku celulozy może przyczynić się również do zoptymalizowania całego procesu oczyszczania ścieków.

Celuloza zanim będzie mogła być metabolizowana, musi zostać najpierw zhydrolizowana. Zwykle etapem ograniczającym szybkość degradacji celulozy jest właśnie proces hydrolizy, który utrudnia jej rozkład podczas konwencjonalnych zabiegów biologicznych w oczyszczalniach ścieków. Proces ten zależy bowiem od temperatury i czasu retencji osadu. Uznano, że 60% materiału celulozowego ulega degradacji w ciągu 4–5 tygodni w warunkach tlenowych, natomiast pozostałe 40% utrzymuje się w stanie niezdegradowanym w osadzie nadmiernym. Kolejne 20% może zostać zdegradowane, jeśli zostanie osiągnięta fermentacja nadmiaru osadu³. Ruiken i współautorzy¹⁶ stwierdzili, że całkowite usunięcie papieru toaletowego w warunkach beztlenowych nastąpiło po ośmiu dniach w temperaturze 30°C, co potwierdza, że degradacja celulozy jest długotrwałym procesem. Wcześniejsze

ich badania wykazały, że w temperaturze 9°C tylko 10% ulega rozkładowi w warunkach beztlenowych po 20 dniach, a w 24°C całkowite usunięcie następuje w ciągu 12 dni¹⁶. Zatem w warunkach zimowych degradacja celulozy będzie postępowała wolniej i powstanie większa ilość osadów.

Włókna celulozowe mogą stanowić główną część tzw. obojętnego ChZT w ściekach. Wyrażona w ChZT ilość papieru toaletowego stanowi 17–21 tys. t ChZT, co stanowi 25–30% całkowitego obciążenia dopływu ChZT¹⁶. Odzysk celulozy zmniejsza obciążenie ChZT w oczyszczalni, pozostawiając ładunek azotu praktycznie niezmienny. Może to wpływać na ogólny potencjał usuwania azotu z powodu niższej dostępności ChZT w procesie denitryfikacji. Odzysk azotu natomiast nie wpływa negatywnie na odzysk celulozy ze ścieków²⁰

Przykłady instalacji

W ramach holenderskiego projektu Cellulose Assisted Dewatering of Sludge (CA-DoS) została zastosowana instalacja próbna w oczyszczalni ścieków Ulrum w 2014 r.⁶. Stanowiła ona wspólne przedsięwzięcie sześciu partnerów: Brightwork, Waterboard, Noorderzijlvest, Wetterskip Fryslân, University of Groningen, Attero i Center of Expertise Watertechnology. Głównym założeniem było zmniejszenie kosztów operacyjnych istniejącego procesu oraz ułatwienie przetwarzania osadu. Włókna służyły w tym przypadku jako pomocniczy materiał filtracyjny. Zastosowanie tego zabiegu spowodowało zminimalizowanie zużycia chemikaliów i energii elektrycznej na napowietrzanie.

W tej chwili trwa również projekt WOW Interreg North-West Europe!, który rozpoczął się w czerwcu 2018 r. i potrwa do 2021 r.⁸. Jest realizowany przez partnerów z sześciu krajów – Wielkiej Brytanii, Francji, Belgii, Niemiec, Luksemburga i Holandii i jednym z jego celów jest właśnie odzysk biotworzyw ze ścieków. Wupperverband – członek konsorcjum – buduje pilotażowy zakład produkcji bioplastików PHA w oczyszczalni ścieków Buchenhofen. Avans University of Applied Sciences badał zakład produkcyjny PHA i znalazł zielony rozpuszczalnik do ekstrakcji PHA z biomasy, ale powstałe tworzywo sztuczne

jest w kolorze brązowym. Obecnie trwają prace nad procesem oczyszczania, który zapewni bezbarwny PHA.

W Holandii pojawił się również inny innowacyjny projekt CELLU2PLA LIFE, którego celem było wyprodukowanie bioplastików (PLA) z celulozy odzyskanej ze ścieków komunalnych⁷. Cellu2PLA został przeprowadzony przez Attero, Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier (HHNK) i STOWA. Materiał przesiewający był najpierw sterylizowany parą w 130°C. Następnie dodawano enzymy, które tworzyły glukozę z celulozy. Po przesianiu ciał stałych z tego roztworu można było utworzyć PLA przez fermentację/polimeryzację. Założono odzysk zawieszonych ciał stałych na poziomie 70% i 65% wykorzystanie osadu celulozowego do produkcji PLA. Spodziewano się także 20% zmniejszenia zużycia energii, 22% zmniejszenia produkcji osadów i 10% ogólnej redukcji śladu węglowego. Instalacja jednak zebrała mniej zawieszonych ciał stałych niż oczekiwano, gdyż nie był filtrowany cały strumień – nadwyżka zostawała pomijana. Ponadto ok. połowa zawieszonych ciał stałych miała wielkość cząstek poniżej 0,35 mm, czyli nie została zatrzymana przez sita o tej wielkości. Zamiast oczekiwanych 70%, uzyskano 36% odzysk zawieszonych ciał stałych. Redukcja energii również wyniosła jedynie 3%. Najbardziej zbliżona do założonej wartości okazała się produkcja osadów, której zmniejszenie nastąpiło o 20%. Cellu2PLA nie udało się zrobić PLA z celulozy. Wykazano natomiast, że możliwe jest utworzenie roztworu cukru w instalacji glukozy, ale z powodu zanieczyszczenia bakteriynego jakość nie jest wystarczająca, aby uczynić go PLA. Wpływ na to miały dwa rodzaje bakterii: *Lysinibacillus Fusiformis* i *Bacillus Cereus*. Z ekonomicznego punktu widzenia PLA z celulozy ze ścieków nie może obecnie konkurować z PLA np. z trzciny cukrowej i kukurydzy. Jednak dzięki Cellu2PLA w innych oczyszczalniach ścieków w Holandii planowane są kolejne instalacje.

MGR DOMINIKA GRUBBA

PROF. DR HAB. INŻ. JACEK MAKINIA

Politechnika Gdańska

Bibliografia na stronie
www.e-czytelnia.abrys.pl