

SYLWIA MYSZOGRAJ*

**WPLYW DEZINTEGRACJI TERMICZNEJ NA SZYBKOŚĆ
BIODEGRADACJI ODPADÓW ORGANICZNYCH***Streszczenie*

Dezintegracja jest fizyczno-chemicznym upłynnianiem złożonych substratów organicznych do produktów w postaci cząsteczkowych cukrów, białek i tłuszczu oraz frakcji nierozkładalnych. W literaturze ten etap rozkładu najczęściej nazywany jest hydrolizą. W artykule przedstawiono wyniki badań na podstawie których wyznaczono stałą szybkości biodegradacji dla surowej biofrakcji odpadów komunalnych oraz po dezintegracji termicznej.

Słowa kluczowe: hydroliza, odpady komunalne, dezintegracja termiczna

WPROWADZENIE

Pierwszym etapem podczas rozkładu substratów organicznych, który ma umożliwić transport substancji odżywczych do wnętrza komórki jest **depolimeryzacja** makromolekularnych frakcji stałych do monomerów. Biopolimery naturalne to polinukleotydy (polimery kwasów rybonukleinowych DNA i RNA), poliwęglowodany (polisacharydy: celuloza, skrobia, chityna, pektyna, glikogen, inulina, guma arabska), polipeptydy (białka) i inne (kaczuk naturalny, lignina, melaniny). Depolimeryzacja to proces, w którym jedynym produktem są wyjściowe monomery. Jeżeli proces rozkładu polimeru przebiega z wytworzeniem innych produktów nazywany jest degradacją. Degradacja polimerów może być powodowana różnymi czynnikami m.in. światłem, temperaturą, działaniem mechanicznym czy chemicznym i prowadzi zawsze do istotnych zmian ich właściwości fizyczno-chemicznych. Degradacji biopolimerów może towarzyszyć ich **upłynnianie**.

W opisie reakcji zachodzących w procesach technologicznych przetwarzania odpadów i unieszkodliwiania osadów ściekowych w warunkach tlenowych i beztlenowych (modele ASM i ADM1) etap ten nazywany jest dezintegracją.

* Uniwersytet Zielonogórski, Instytut Inżynierii Środowiska

Dezintegracja, zasadniczo nie jest procesem biochemicznym i dotyczy fizyczno-chemicznego upłynniania substratów takich jak np. obumarłe mikroorganizmy, osad wstępny, osad czynny i osad nadmierny, biofrakcja odpadów komunalnych do produktów w postaci cząsteczkowych cukrów, białek i tłuszczu oraz frakcji nierozkładalnych (inertnych). W literaturze etap ten najczęściej nazywany jest hydrolizą. Jednak hydroliza jest tylko jednym z mechanizmów degradacji polimerów. Obok procesów fizyczno-chemicznych jedną z metod dezintegracji jest również mechaniczne rozdrabnianie substratów. Badania przeprowadzone przez Kima [1999] wykazały, że rozmiar cząstek jest jednym z głównych czynników decydujących o szybkości reakcji biodegradacji. Jest to zależność pośrednia, ponieważ zmniejszenie rozmiarów cząstek i związane z tym zwiększenie powierzchni właściwej powoduje wzrost szybkości hydrolizy i procesu degradacji.

Metody dezintegracji dzieli się na:

- dezintegrację termiczną, w zakresie temperatur od 40 do 180°C, która powoduje hydrolizę węglowodanów i tłuszczu co zwiększa ich podatność na degradację, a białka są pozbawiane enzymatycznej ochrony ściany komórkowej.
- dezintegrację chemiczną z użyciem ozonu, kwasów lub zasad.
- dezintegrację mechaniczną z wykorzystaniem ultradźwięków, młynów, homogenizatorów.
- dezintegrację biologiczną, czyli procesy autolitycznej hydrolizy pod wpływem enzymów wydzielanych przez mikroorganizmy lub enzymów dozowanych zewnętrznie.
- zamrażanie i roztopianie osadów, powoduje nieodwracalnie zmiany struktury włóknów, przez zwiększenie objętości wody podczas zamarzania.
- zaawansowane procesy utleniania.

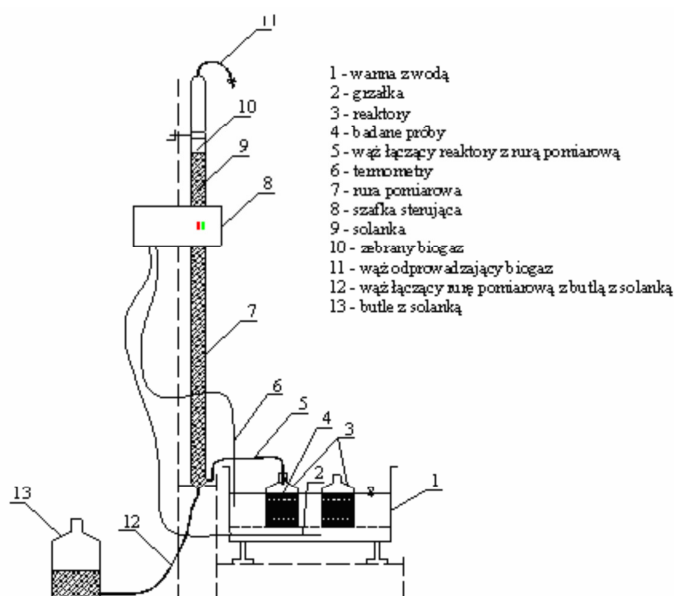
Granica między klasycznymi metodami przeróbki, a metodami dezintegracyjnymi nie jest precyzyjnie określona. Niektórzy autorzy przypisują temperaturze działanie katalizujące hydrolizę np. w procesie fermentacji termofilowej [Ferrer i in., 2008; Song i in., 2004]. Niektóre techniki wykorzystujące jednocześnie różne czynniki katalizujące hydrolizę, jak np. temperaturę, alkalizację, ultradźwięki, trudno jest zaliczyć do jednej grupy metod.

W artykule przedstawiono wyniki badań, których celem było wyznaczenie wartości stałej szybkości biodegradacji k_b dla surowej biofrakcji odpadów komunalnych. Analizie poddano również wpływ dezintegracji termicznej substratu na zmianę wartości tego parametru.

METODYKA I ZAKRES BADAŃ

Zakres badań obejmował proces dezintegracji termicznej i proces mezofilowej (36°C) fermentacji metanowej. Substratem była biofrakcja odpadów komunalnych. Substrat poddano obróbce w temperaturach: 115, 135, 155 oraz 175°C w czasie 1 godziny. Obróbkę termiczną prowadzono w autoklawie Zipperclave 1.0 firmy Autoclave Engineers.

Następnie w bioreaktorach do fermentacji umieszczono biofrakcję odpadów w postaci surowej i po dezintegracji termicznej. Badania wykonano, w skali laboratoryjnej, w 12 stanowiskowym „fermentatorze” do fermentacji okresowej. Każde stanowisko składa się z trzech elementów: komory fermentacyjnej – butla o pojemności 1 dm³, biurety gazowej do pomiaru ilości wyprodukowanego biogazu oraz butli z nasyconym roztworem chlorku sodu do wyrównywania ciśnień (rys. 1). Reaktory po napełnieniu surowcem, łączono szczelnie z biuretami gazowymi i ustawiano w wannie fermentatora (termostacie). Termostat stanowiła metalowa wanna wypełniona wodą. W wannie zamontowano pompy do cyrkulacji wody oraz dwa termometry kontaktowe połączone z urządzeniem sterującym, które w zależności od wskazań termometrów kontrolowało pracę grzałek. Termostat zapewniał utrzymywanie temperatury mieszaniny w reaktorach z dokładnością 1°C.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego
Fig. 1. Scheme of the digester

Ilość substratów przyjęto tak, aby obciążenie bioreaktorów (o obj. 1 dm³) masą organiczną było porównywalne i wynosiło ok. 25 g s.m.o./ dm³. Substraty zaszczipiono osadem przefermentowanym z oczyszczalni w Gubinie (700 cm³). W reaktorach z odpadami objętość próbek uzupełniono wodą do 1 dm³. W każdym dniu procesu mierzono ilość biogazu. W biogazie oznaczano zawartość metanu, ditlenku węgla, amoniaku i siarkowodoru analizatorem gazu firmy Geox 2000.

CHARAKTERYSTYKA SUBSTRATÓW DO BADAŃ

Odpady komunalne zostały pobrane z osiedla wielorodzinnego o nowej zabudowie. Do oceny składu morfologicznego i chemicznego odpadów przyjęto frakcję 0-80 mm, po wstępnym wyselekcjonowaniu szkła, tworzyw sztucznych, tekstyliów, metali i odpadów niebezpiecznych. W próbce reprezentatywnej 61% stanowiły odpadki kuchenne (20-80 mm), 26% frakcja 0-20 mm, 12% papier i patyczki drobne 1%. Odpady przed procesem dezintegracji termicznej i fermentacji metanowej zostały rozdrobnione do wielkości frakcji poniżej 2,5 cm. Skład chemiczny odpadów wykorzystanych w badaniach zestawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Skład odpadów wykorzystanych w badaniach

Tab. 1. The composition of wastes used in the experiment

| parametr | wartość |
|-----------------------------------|-------------|
| wilgotność | 59,8 % s.m. |
| azot ogólny (TKN) | 1,4 % s.m. |
| fosfor ogólny | 7,1 % s.m. |
| ogólny węgiel organiczny (OWO) | 25,4 % s.m. |
| straty prażenia (substancje org.) | 62,0 % s.m. |
| białka | 8,75 % s.m. |
| Stosunek C:N | 18,1 |

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Sumaryczną produkcję biogazu i metanu dla odpadów surowych w 1, 3, 5, 9, 15, 20 dobie procesu w przeliczeniu na kg suchej masy organicznej zestawiono w tabeli 2. Proces fermentacji surowej biofrakcji odpadów komunalnych przebiegał z dużą nierównomiernością produkcji biogazu. W piątej dobie uzyskano 48% całkowitej ilości biogazu wyprodukowanego podczas dwudziestodobowej fermentacji. W pierwszej dobie uzyskano biogaz w ilości 28,6 dm³/g s.m.o., w trzeciej dobie produkcja była 3,5 razy większa (101,3 dm³/g s.m.o.), natomiast w piątej dobie produkcja biogazu była 6,1 razy większa (175,4 dm³/g s.m.o.). W kolejnych dobach testu ilość produkowanego biogazu malała. W 20

dobie procesu potencjał biogazowy biofrakcji odpadów komunalnych wynosił 367,6 dm³/g s.m.o. Udział procentowy metanu w biogazie na początku procesu wynosił 40,7% i wzrastał w czasie trwania fermentacji do 62,8% (tabela 2).

Tab. 2. Potencjał biogazowy i metanowy surowych odpadów komunalnych
Tab.2. Biogas and methane potentials for raw municipal wastes

| Doba procesu | biogaz | metan | |
|--------------|---------------------------|---------------------------|------|
| | dm ³ /g s.m.o. | dm ³ /g s.m.o. | % |
| 1 | 28,6 | 11,7 | 40,7 |
| 3 | 101,3 | 47,4 | 46,8 |
| 5 | 175,4 | 90,6 | 51,6 |
| 9 | 240,6 | 122,5 | 50,9 |
| 15 | 350,7 | 211,7 | 60,4 |
| 20 | 367,6 | 231,0 | 62,8 |

Sumaryczną produkcję biogazu i metanu w 1, 3, 5, 9, 15, 20 dobie procesu w przeliczeniu na kg suchej masy organicznej odpadów po dezintegracji termicznej zestawiono w tabeli 3. Wyniki badań wskazują na wpływ obróbki termicznej na wzrost potencjału biogazowego i metanowego odpadów. Całkowita produkcja biogazu w próbkach po dezintegracji termicznej w porównaniu z próbką odpadów surowych rosła w zakresie od 7% (115°C) do 24% (155°C). Dla próbki dezintegrowanej w temperaturze 175°C stwierdzono zmniejszenie ilości produkowanego biogazu do 395,2 dm³/g s.m.o. (wzrost o 8%). Dla próbek upłynnianych w temperaturach od 135 do 175 °C w piątej dobie procesu fermentacji uzyskano około 65% całkowitej produkcji biogazu. Udział procentowy metanu w biogazie na początku procesu wynosił około 25% i wzrastał w czasie trwania fermentacji do ponad 70% (tabela 3). Termiczna obróbka biofrakcji odpadów wpłynęła również na wzrost potencjału metanowego odpadów, który wzrósł w zakresie od 26% (175°C) do 48% (155°C).

Sumaryczna produkcja metanu może być podstawą wyznaczenia szybkości biodegradacji substratów, która jest opisana równaniem reakcji I- rzędu:

$$CH_{4(t)} = CH_{4(max)} \cdot (1 - e^{-k_b \cdot t}) \quad (1)$$

gdzie:

CH_{4(t)} - sumaryczna produkcja metanu po czasie t (dm³/kg s.m.o.)

CH_{4(max)} - maksymalna sumaryczna produkcja metanu (dm³/kg s.m.o.)

k_b - stała szybkości biodegradacji substratu (d⁻¹)

t - czas procesu (d)

Tab. 3. Potencjał biogazowy i metanowy odpadów dezintegrowanych termicznie
 Tab. 3. Biogas and methane potentials for thermally disintegrated municipal wastes

| Doba procesu | 115°C | | | 135°C | | |
|--------------|---------------------------|---------------------------|------|---------------------------|---------------------------|------|
| | Biogaz | Metan | | Biogaz | Metan | |
| | dm ³ /g s.m.o. | dm ³ /g s.m.o. | % | dm ³ /g s.m.o. | dm ³ /g s.m.o. | % |
| 1 | 95,5 | 23,9 | 25,0 | 105,0 | 22,1 | 21,0 |
| 3 | 104,9 | 46,4 | 44,2 | 182,1 | 103,2 | 56,7 |
| 5 | 186,3 | 105,8 | 56,8 | 286,0 | 166,2 | 58,1 |
| 9 | 256,4 | 176,1 | 68,7 | 336,3 | 216,7 | 64,5 |
| 15 | 368,2 | 273,6 | 74,3 | 396,0 | 282,3 | 71,3 |
| 20 | 392,1 | 309,0 | 78,8 | 445,4 | 324,0 | 72,8 |
| Doba procesu | 155°C | | | 175°C | | |
| | Biogaz | Metan | | Biogaz | Metan | |
| | dm ³ /g s.m.o. | dm ³ /g s.m.o. | % | dm ³ /g s.m.o. | dm ³ /g s.m.o. | % |
| 1 | 115,2 | 28,8 | 25,0 | 102,4 | 27,6 | 27,0 |
| 3 | 194,7 | 127,9 | 65,7 | 154,2 | 97,6 | 63,3 |
| 5 | 299,4 | 203,9 | 68,1 | 245,3 | 167,3 | 68,2 |
| 9 | 354,6 | 248,6 | 70,1 | 312,5 | 218,1 | 69,8 |
| 15 | 402,3 | 300,1 | 74,6 | 375,5 | 266,2 | 70,9 |
| 20 | 454,7 | 341,0 | 75,0 | 395,2 | 291,7 | 73,8 |

Wartości stałych szybkości biodegradacji wyznaczono metodą estymacji nieliniowej (poziom ufności 95%, alfa 0,05) i zestawiono w tabeli 4.

Stała szybkości biodegradacji biofrakcji surowych odpadów komunalnych wyznaczona w procesie fermentacji mezofilowej (36°C) wynosiła 0,036 d⁻¹. Przygotowanie substratów do stabilizacji beztlenowej przez poddanie ich działaniu wysokiej temperatury spowodowało wzrost szybkości rozkładu, a wartości stałej k_b zwiększyły się od 47% (115°C) do 118% (155°C).

Wyznaczone wartości stałych szybkości biodegradacji mieściły się w bardzo szerokich zakresach wartości prezentowanych w literaturze [Komilis i in., 2006]. Komilis i in., wyznaczyli wartości stałej szybkości hydrolizy dla wybranych odpadów z określeniem udziału frakcji szybko, umiarkowanie i wolno hydrolizujących (tabela 5). Wartości te dla odpadów kuchennych zmieniają się w zakresie od 0,05 d⁻¹ do 0,1 d⁻¹.

Tab. 4. Stała szybkości biodegradacji biofrakcji odpadów komunalnych (36°C)
 Tab. 4. First order constant of biodegradation rate for biofraction of municipal wastes (36°C)

| Stała szybkości biodegradacji k_b , d^{-1} | | | | |
|--|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Odpady surowe | temperatura dezintegracji, °C | | | |
| | 115°C | 135°C | 155°C | 175°C |
| 0,0359 ±0,0015 R^2 0,99 | 0,0528 ±0,0021 R^2 0,99 | 0,0652 ±0,0043 R^2 0,98 | 0,0783 ±0,0079 R^2 0,96 | 0,0598 ±0,0057 R^2 0,95 |

Tab. 5. Stałe szybkości hydrolizy wybranych odpadów wyznaczone przez Komilisa [Komilis i in., 2006]

Tab. 5. First order constant of specific hydrolysis rate for municipal wastes by Komilis [Komilis et al., 2006]

| Stałe szybkości | Odpady papiernicze | Odpady zielone | Odpady kuchenne | Liscie | Gałęzie | Trawa |
|--|--------------------|----------------|-----------------|--------|---------|-------|
| Skład morfologiczny | | | | | | |
| SHFW, % | 8,5 | 25 | 14 | 0 | 0 | 0 |
| UHFw, % | 43 | 67 | 44 | 28 | 16 | 90 |
| WHFW, % | 45 | 0 | 31 | 70 | 82 | 0 |
| Stałe hydrolizy | | | | | | |
| K_{hs} , d^{-1} Fracja szybko hydrolizująca | 0,06 | 0,09 | 0,1 | 0 | 0 | 0 |
| K_{hu} , d^{-1} Fracja wolno hydrolizująca | 0,005 | 0,008 | 0,05 | 0,031 | 0,06 | 0,03 |

SHFW - szybko hydrolizująca frakcja odpadów, UHFw- umiarkowanie hydrolizująca frakcja odpadów, WHFW- wolno hydrolizująca frakcja odpadów

Wyznaczone w badaniach oraz podawane w literaturze wartości stałych szybkości hydrolizy i biodegradacji potwierdzają istotny wpływ składu chemicznego oraz wielkości cząstek odpadów stałych poddawanych fermentacji metanowej. Zmiana struktury cząstek stałych i wysokie upłynnienie odpadów po obróbce termicznej spowodowały intensyfikację procesu fermentacji, czego potwierdzeniem jest wzrost wartości stałych szybkości biodegradacji i zwiększenie produkcji biogazu. Dla próbek odpadów surowych w piątej dobie procesu fermentacji uzyskano 48% (175,4 dm^3/g s.m.o) całkowitej produkcji biogazu, natomiast w próbkach upłynnionych termicznie w tym samym czasie procesu około 65% (max. 299,4 dm^3/g s.m.o dla 155°C).

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania laboratoryjne oraz interpretacja uzyskanych wyników pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Potencjał biogazowy dla badanych surowych odpadów organicznych wynosił $367,6 \text{ dm}^3/\text{kg s.m.o.}$, a udział procentowy metanu w biogazie ok. 63%. Uzyskane ilości biogazu i udział metanu w biogazie są zgodne z danymi eksploatacyjnymi w skali technicznej.
2. Wartość stałej szybkości biodegradacji dla odpadów surowych, wyznaczona w procesie fermentacji metanowej (36°C) wynosi $0,036 \text{ d}^{-1}$ i mieści się w zakresach podawanych w literaturze.
3. Dezintegracja termiczna w zakresie temperatur od 115°C do 175°C wpłynęła na wzrost potencjału biogazowego (o 24%, 155°C) i metanowego odpadów (o 48%, 155°C).
4. Na uzyskany stopień biodegradacji, mierzony efektywnością produkcji biogazu (metanu) z biofrakcji odpadów komunalnych istotny wpływ obok charakterystyki fizyko-chemicznej substratów ma ich stopień rozdrobnienia. Zmniejszenie wielkości cząstek stałych w procesie dezintegracji termicznej spowodowało zwiększenie dostępności związków organicznych dla mikroorganizmów i w efekcie intensyfikację procesu fermentacji.
5. Wysoki stopień upłynnienia odpadów po obróbce termicznej spowodował skrócenie czasu hydrolizy i wzrost stałej szybkości biodegradacji odpadów z $0,036 \text{ d}^{-1}$ (odpady surowe) do $0,078 \text{ d}^{-1}$ (dezintegracja w temperaturze 155°C).

LITERATURA

1. FERRER I., PONSAB S., VAZQUEZC F., FONT X.: *Increasing biogas production by thermal sludge pretreatment prior to thermophilic anaerobic digestion*. Biochemical Engineering Journal, 42, 186-192, 2008
2. KIM S., KIM D. H., HYUN S.-H.: *Effect of particle size, sodium concentrations on anaerobic thermophilic food waste digestion*. Proceedings of the II International symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste. Barcelona, vol. II, 13-16, 1999
3. KOMILIS D.P., HAM R.K., STEGMANN R.: *The effect of landfill design and operation practices on waste degradation behavior: a review*. Waste Management, 20-26, 2006
4. SONG Y.CH., KWON S.J., WOO J.H.: *Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic- and thermophilic digestion of sewage sludge*, Water Research, 38, 1653-1662, 2004

INFLUENCE OF THERMAL DISINTEGRATION ON RATE OF ORGANIC WASTE BIODEGRADATION

S u m m a r y

Disintegration is the physical-chemical liquefaction of complex organic substrates to molecular products in the form of sugars, proteins and fats and persistent fractions. In the literature, this phase of degradation is commonly called hydrolysis. This paper presents the results of determining of the rate constant for the biodegradation of raw biofraction of municipal waste and thermally disintegrated fraction.

Key words: hydrolysis, municipal waste, thermal disintegration