

Dr inż. Marta Jędrzejewska-Cicińska,<sup>1)</sup>  
mgr inż. Krzysztof Kozak,  
dr hab. inż. Mirosław Krzemieniewski

## Innowacyjna technologia konwersji biodegradowalnych odpadów z przemysłu mleczarskiego (serwatka) do wysokoenergetycznych paliw gazowych (wodór, metan)

Światowe zapotrzebowanie energetyczne w 80% realizowane jest obecnie poprzez wykorzystywanie paliw kopalnych. Prowadzi to do szybkiego zużycia ich ograniczonych zasobów i przyczynia się do globalnych zmian klimatu z powodu emisji zanieczyszczeń uwalnianych do atmosfery w wyniku ich spalania. Z punktu widzenia ochrony środowiska, prawidłowe funkcjonowanie nowoczesnych społeczeństw wymaga znacznej redukcji zapotrzebowania na paliwa kopalne i ograniczenia tym samym postępującej degradacji środowiska. Technologia oczyszczania ścieków jest obszarem, w którym te dwa aspekty mogą zostać zrealizowane jednocześnie.

Kraje Unii Europejskiej mając na uwadze aspekty ochrony środowiska, zabezpieczenia i zróżnicowania dostaw energii oraz zwiększenia społecznej i ekonomicznej spójności, wspierają stosowanie biopaliw poprzez rozwijanie i opracowywanie technologii produkcji trwałych substytutów paliw kopalnych. Wspieranie produkcji energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii znajduje odzwierciedlenie w treści *Białej Księgi* w sprawie odnawialnych źródeł energii [5]. Dyrektywa UE w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych [6] zastrzega, że członkowie krajów UE są zobowiązani zwiększyć zawartość tzw. biopaliw w tradycyjnie stosowanych paliwach z 2% obowiązujących obecnie do 5,75% do końca grudnia 2010 r. Osiągnięcie tego celu możliwe jest jedynie poprzez rozwijanie produkcji i dystrybucji biopaliw, a przede wszystkim poprzez wspieranie badań nad rozwojem efektywnych technologii ich wytwarzania.

Według większości analityków wodór ma szansę stać się paliwem przyszłości. Wartość kaloryczna wodoru jako biopaliwa jest wysoka i wynosi 10–13 MJ/m<sup>3</sup> [4, 16]. Wodór jest paliwem niezwykle przyjaznym środowisku, ostatecznym produktem jego spalania jest bowiem woda. Ponadto możliwość generowania wodoru w procesach biochemicznych pozwala na jego ciągłą produkcję, bez obaw wyczerpywania się jego zasobów.

Ścieki i odpady z przemysłu rolno-spożywczego są idealnym surowcem do produkcji bioenergii ze względu na to, że zawierają

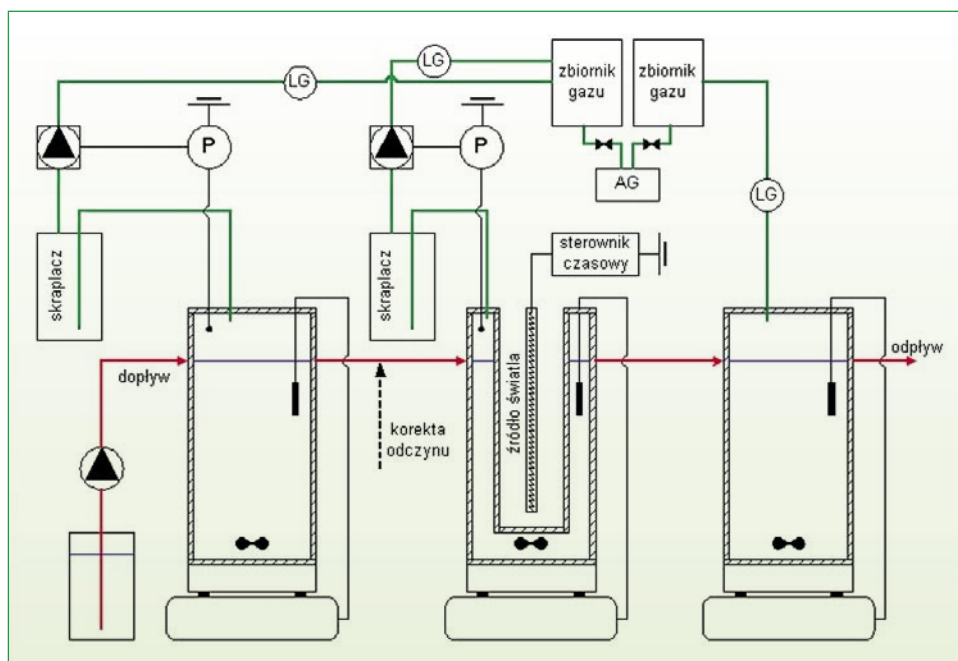
znaczne ilości łatwo rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych. Dodatkowo charakteryzują się wysoką zawartością wody i mikroelementów niezbędnych mikroorganizmom do życia. Serwatka, uboczny produkt powstający w zakładach mleczarskich podczas wytwarzania serów twardych i twarogów, jest złożoną mieszaniną wielu wartościowych składników: węglowodanów (laktozy), białek, tłuszczu, kwasów organicznych, witamin i soli mineralnych. Z całkowitej objętości mleka wykorzystywanego do produkcji serów blisko 80–90% opuszcza proces technologiczny jako serwatka, która zawiera około 50% suchej masy świeżego mleka.

Pomimo istnienia wielu możliwości przemysłowego zagospodarowania serwatki, stanowi ona w zakładach mleczarskich olbrzymi problem. Dlatego wciąż poszukuje się nowatorskich i efektywnych metod transformacji serwatki do użytecznych produktów. Serwatka jest doskonałym substratem fermentacyjnym. Wydaje się zatem, że może ona stanowić tani surowiec do produkcji wysokoenergetycznych paliw gazowych [3, 7, 8]. Ocenia się, że w Polsce objętość powstającej serwatki wynosi blisko 2 mln m<sup>3</sup>/rok [14]. Wiedząc, że stężenie zanieczyszczeń organicznych w serwatce wynosi 60 000–80 000 mg ChZT/dm<sup>3</sup>, roczny ładunek materii biodegradowalnej szacowany jest na 120–160 Mt ChZT. Ilość energii, jaką można uzyskać z serwatki produkowanej w naszym kraju wykorzystując procesy fermentacji metanowej mieści się w przedziale 198–560 GWh/rok, tj. 542–1534 MWh/d.

### Propozycja układu technologicznego energetycznego wykorzystania serwatki

Proponowany układ technologiczny energetycznego wykorzystania serwatki będącej odpadowym produktem przemysłu mleczarskiego jest układem trójstopniowym. Eksploatacja wielostopniowego układu powinna polegać na wyodrębnieniu i wzmocnieniu z szeregu przemian fermentacyjnych takich szlaków biochemicznych, dzięki którym będzie można uzyskać najwyższą wydajność produkcji paliw gazowych o wysokiej zawartości składników energetycznych.

<sup>1)</sup> Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Wydział Ochrony Środowiska i Rybactwa, Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska.



Rys. 1.  
Schemat trójstopniowego układu technologicznego

Uzyskanie zamierzonego efektu możliwe będzie dzięki stworzeniu optymalnych warunków dla rozwoju określonych grup mikroorganizmów poprzez odpowiednie sterowanie parametrami technologicznymi oraz wykorzystanie bioreaktorów o specjalnej konstrukcji.

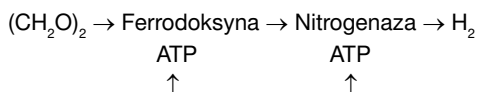
W trójstopniowym układzie technologicznym (rys. 1) całość przemian biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych znajdujących się w serwatce zostanie podzielona na trzy fazy.

W pierwszej fazie procesu ukierunkowanie procesu fermentacji serwatki na produkcję biogazu o wysokiej zawartości wodoru polega na wykorzystaniu pierwszego etapu anaerobowej biodegradacji – tzw. fermentacji kwaśnej oraz zahamowaniu wzrostu bakterii metanowych. Wśród metod inhibicji metanogenezy najczęściej wymienia się wstępną obróbkę termiczną beztlenowego osadu, stosowanie krótkich czasów retencji (8–12 h), utrzymywanie odczynu środowiska ściekowego na niskim poziomie (pH 5,0–6,0) [8, 17]. Beztlenowe mikroorganizmy zdolne do produkcji wodoru z zanieczyszczeń organicznych (głównie węglowodanów) obecnych w ściekach lub odpadach biodegradowalnych należą do rodziny *Streptococcaceae*, *Sporolactobacillaceae*, *Lachnospiraceae*, *Thermoanaerobacteriaceae*, *Clostridiaceae* [1, 8]. Wydajność produkcji wodoru w procesie fermentacji ściśle zależy od warunków technologicznych prowadzenia procesu, przede wszystkim od odczynu środowiska ściekowego, czasu retencji, ciśnienia parcjalego gazowych produktów fermentacji oraz rodzaju substratu [13]. Eksploatacja pierwszego reaktora powinna zatem polegać na takim doborze parametrów technologicznych, które nie tylko zapewnią skuteczne sterowanie procesem, ale przede wszystkim ukierunkują go na uzyskiwanie takich produktów jak kwas octowy, kwas masłowy i kwas mlekowy, z jednoczesną, wysoką produkcją biowodoru. Hydrauliczny czas retencji nie powinien przekraczać 12 h, gdyż wydłużenie czasu zatrzymania skutkuje znaczącym obniżeniem sprawności biodegradacji związków organicznych. Wytwarzanie wodoru staje się termodynamicznie niemożliwe, kiedy jego ciśnienie parcjale przekracza 60 Pa [1].

Wzrastające ciśnienie parcjale powstającego wodoru hamuje jego produkcję poprzez zmianę szlaków biochemicznego rozkładu złożonych substratów organicznych w kierunku produkcji mleczanów, etanolu, acetonu, butanolu. Podobnie wpływa wzrastające ciśnienie innych gazowych produktów fermentacji, które powinny być usuwane z komory reakcji bioreaktora [1, 9, 13]. Optymalny odczyn środowiska ściekowego wynosi pH 5,0–6,0 [8, 13]. Podczas eksploatacji bioreaktora odczyn środowiska ściekowego może spadać do pH 4,0–4,8 z powodu nagromadzenia kwasów organicznych. Nagłe obniżenie odczynu ma negatywny wpływ na enzymatyczną aktywność hydrogenaz – enzymów bakteryjnych uczestniczących w procesie generowania wodoru [8–9]. Odczyn ścieków wpływa również na rodzaj produktów końcowych fermentacji, podobnie jak typ biodegradowanego substratu. Przy pH 5,5–5,7 powstają głównie kwas masłowy oraz kwas octowy, natomiast w wyniku beztlenowego rozkładu laktozy zawartej w serwatce produkowany jest kwas mlekowy. Teoretycznie z 1 mola glukozy powstaje 12 moli gazowego wodoru. W praktyce, wydajność ta jest niższa i wynosi 2,0–4,0 mola  $H_2$ /mol glukozy [8–9]. Teoretyczna efektywność wytwarzania wodoru z laktozy kształtuje się na poziomie 8 moli  $H_2$ /mol laktozy, natomiast praktycznie uzyskać można około 3 moli  $H_2$ /mol [3]. Wydajność produkcji biowodoru ze ścieków przy wykorzystaniu szlaków fermentacyjnych jest wysoka i wynosi 120 mmol  $H_2$ /l h [17].

W celu zintensyfikowania produkcji biowodoru w drugiej fazie przemian fermentacyjnych wykorzystać można procesy tzw. fotofermentacji, w wyniku której lotne kwasy tłuszczowe produkowane w pierwszej fazie zostaną przekształcone m.in. do wysokoenergetycznego składnika biogazu. Układ taki zapewni nie tylko wysoki stopień oczyszczenia ścieków, ale przede wszystkim pozwoli na zwiększenie całkowitej produkcji gazowego wodoru. W procesie fotofermentacji bakterie purpurowe bezsiarkowe w środowisku ubogim w azot wydzielają wodór w procesie katalizowanym przez nitrogenazę, przy wykorzystaniu energii świetlnej oraz kwasów organicznych.

Bakterie purpurowe fotosyntetyzujące należą do rodzajów *Rhodobacter sp.*, *Rhodopseudomonas sp.*, *Rhodospirillum sp.* [4, 8]. Biochemiczny szlak wytwarzania biowodoru w procesie fotofermentacji przedstawia się następująco:



Według danych literaturowych jest to obecnie jeden z najbardziej obiecujących systemów mikrobiologicznych do biologicznej produkcji wodoru na skalę przemysłową [8, 11–12, 16].

Wydajność wytwarzania wodoru zależy przede wszystkim od intensywności światła, rodzaju substratu (źródła węgla) oraz typu biokultur bakteryjnych [8]. Mikroorganizmy uczestniczące w przemianach biochemicznych potrafią wykorzystywać szerokie spektrum energii świetlnej [4]. Wzrost intensywności światła ma stymulujący wpływ na przebieg procesów biochemicznych bakterii purpurowych, a tym samym podnosi wydajność produkcji biowodoru [9]. Intensywność promieniowania może również wpływać na zdolność bioderadacji poszczególnych kwasów organicznych. Przykładowo, rozkład kwasu masłowego wymaga większej intensywności światła w porównaniu z rozkładem kwasu octowego lub propionowego [15]. Wykazano również, że zmienne warunki świetlne w cyklu dobowym (np. 14 godzin naświetlania i 10 godzin inkubacji w ciemności) podwyższa efektywność generowania wodoru w porównaniu z inkubacją mikroflory w warunkach ciągłego naświetlania [10, 19]. Bakterie purpurowe uczestniczące w procesie fotofermentacji jako źródło węgla preferują kwas octowy, kwas mlekowy, kwas masłowy, kwas propionowy [8]. Wiele danych literaturowych wskazuje na wysoką efektywność generowania biowodoru, gdy źródłem węgla jest kwas mlekowy, który jest głównym produktem fermentacji laktozy obecnej w serwatce [8, 12]. Według Asada i Miyake [2] sprawność produkcji biowodoru z kwasu mlekowego może wynosić nawet 8 moli/mol. Intensywność wytwarzania wodoru jest niska w środowisku ściekowym bogatym w amoniak, natomiast obecność białek (albumin, glutaminianu) wzmacnia jego produkcję [18, 20]. Wydajność produkcji wodoru ze ścieków przemysłu spożywczego w procesie fotofermentacji wynosi 0,16 mmol H<sub>2</sub>/lh [17]. Bakterie purpurowe uczestniczące w procesie fotofermentacji wykazują się wysoką zdolnością konsumpcji szeregu zanieczyszczeń organicznych obecnych w ściekach przemysłu spożywczego, stąd też mogą stanowić ogniwo w zintegrowanych systemach oczyszczalni ścieków, wspomagając nie tylko uzyskiwaną sprawność oczyszczania, ale przede wszystkim wydajność produkcji biowodoru.

Zanieczyszczenia organiczne, które w dwóch pierwszych fazach procesu anaerobowej biodegradacji nie zostały przekształcone do składników biogazu (głównie wodoru i dwutlenku węgla) poddane zostaną w trzeciej fazie przemian procesom acetogenezy oraz metanogenezy. Parametry technologiczne pracy bioreaktora metanowego powinny zostać dobrane w taki sposób, aby zintensyfikować przemiany prowadzące do uzyskiwania biogazu o wysokiej zawartości metanu. Zastosowanie procesów fermentacji metanowej w ostatniej fazie pozwoli na pełne wykorzystanie zanieczyszczeń organicznych zawartych w serwatce do produkcji

wysokoenergetycznego składnika biogazu – metanu, a jednocześnie przyczyni się do unieszkodliwienia biomasy poprodukcyjnej z przemysłu mleczarskiego. Technologia wytwarzania biogazu o wysokiej zawartości metanu jest obecnie dobrze poznana. W wyniku procesu fermentacji metanowej ze ścieków oraz innych odpadów biodegradowalnych można wyprodukować gaz fermentacyjny o zawartości metanu 65–70% i wartości opałowej 20 MJ/m<sup>3</sup> [16]. Biogaz wykorzystywany jest w celach opałowych oraz do produkcji energii elektrycznej. Ostatnio znalazł zastosowanie jako surowiec do produkcji metanolu używanego do wytwarzania biopaliw transportowych. Znana jest również katalityczna konwersja metanu do tzw. syngazu (mieszanka wodoru i tlenku węgla) [2, 16].

## Podsumowanie

Podstawowym celem badań nad możliwością wykorzystania różnorodnych odpadów biodegradowalnych, w tym serwatki oraz wykorzystania i łączenia anaerobowych szlaków biochemicznych do produkcji wysokoenergetycznych paliw gazowych jest opracowanie taniej i skutecznej technologii o wartości komercyjnej. Obecnie w krajach Unii Europejskiej zarówno potencjał badawczy, jak i eksploatacyjny odnawialnych źródeł energii nie jest w pełni wykorzystany. Działania przyczyniające się do poprawy efektywności wytwarzania oraz wykorzystania energii alternatywnej, w tym energii zgromadzonej w gazie fermentacyjnym powstałym w wyniku oczyszczania ścieków i bioutylizacji odpadów przemysłu spożywczego, mogłyby prowadzić do znacznych korzyści ekonomicznych krajów Wspólnoty Europejskiej, a przede wszystkim ograniczyć ich uzależnienie od importu energii. Ponadto znalezienie skutecznej i taniej technologii przetwarzania serwatki do wysokoenergetycznych składników gazowych pozwoli na rozwiązanie problemu ekologicznego, jakim jest jej zagospodarowanie.

## LITERATURA

- [1] Angenent L.T., Karim K., Al-Dahhan M.H., Wrenn B.A. (2004) Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *Trend in Biotechnol.* 22, (9), 477–485
- [2] Asada Y., Miyake J. (1999) Photobiological hydrogen production. *J. of Bioscience and Bioeng.* 88, (1), 1–6
- [3] Collet C., Adler N., Schwitzguébel J.P., Péringer P. (2004) Hydrogen production by *Clostridium thermolacticum* during continuous fermentation of lactose. *Int. J. of Hydrogen Energy* 29, 1479–1485
- [4] Das D., Veziroğlu T.N. (2001) Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *Int. J. of Hydrogen Energy.* 26, 13–28
- [5] Directive 2001/77/EEC of the European Parliament and of the Council of 27 September 2001 on the promotion of electricity produced from renewable energy sources in the internal electricity market
- [6] Directive 2003/30/EEC of the European Parliament and of the Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport

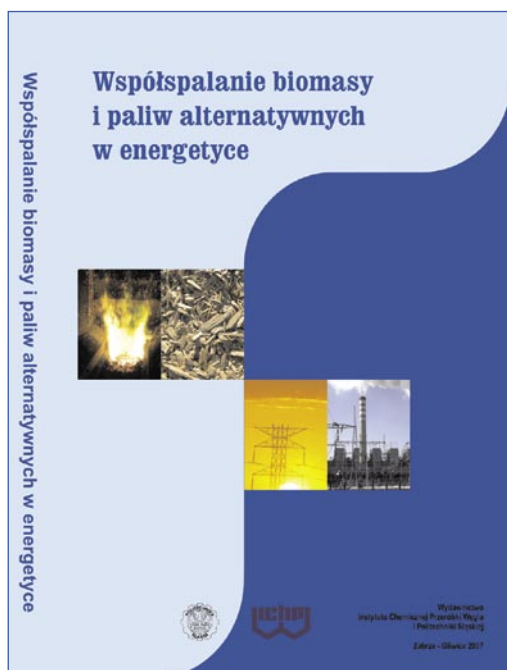
- [7] Ferchichi M., Crabbe E., Gil G.H., Hinz W., Almadidy A. (2005) Influence of initial pH on hydrogen production from cheese whey. *Journal of Biotechnology*. 120, 402–409
- [8] Kapdan I.K., Kargi F. (2006) Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial Tech.* 38, 569–582
- [9] Khanal S.K., Chen W.H., Li L., Sung S. (2004) Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. *Int. J. of Hydrogen Energy* 29, 1123–1131
- [10] Koku H., Eroğlu I., Gündüz U., Yücel M., Türker L. (2003) Kinetics of bio-hydrogen production by the photosynthetic bacterium *Rhodobacter sphaeroides* O.U. 001. *Int. J. of Hydrogen Energy* 28, 381–388
- [11] Kondo T., Wakayama T., Miyake J. (2006) Efficient hydrogen production using a multi-layered photobioreactor and a photosynthetic bacterium mutant with reduced pigment. *Int. J. of Hydrogen Energy* 31, 1522–1526
- [12] Momirlan M., Veziroglu T.N. (2002) Current status of hydrogen energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6, 141–179
- [13] Ni M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Sumathy K. (2006) An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Proc. Tech.*, 87, 461–472
- [14] Pluta A., Kratochwil A., Domańska E. (2002) Porównanie otrzymywania i zagospodarowania serwatki podpuszczkowej i kwasowej w aspekcie ochrony środowiska. *Przegląd Mleczarski* 10, 448–452
- [15] Shi X.Y., Yu H.Q. (2005) Response surface analysis on the effect of cell concentration and light intensity on hydrogen production by *Rhodospseudomonas capsulate*. *Process Biochem.* 40, 2475–2481
- [16] Smoliński A., Howaniec N. (2006) Wodór – czysty nośnik energii (cz. I). *Czysta Energia* 7–8, (57–58), 26–28
- [17] Smoliński A., Howaniec N. (2006) Wodór – czysty nośnik energii (cz. II). *Czysta Energia* 9, (59), 28–30
- [18] Takabatake H., Suzuki K., Ko I.B., Noike T. (2004) Characteristics of anaerobic ammonia removal by mixed culture of hydrogen producing photosynthetic bacteria. *Bioresour. Technol.* 95, 151–158
- [19] Wakayama T., Nakada E., Asada Y., Miyake J. (2000) Effect of light/dark cycle on bacterial hydrogen production by *Rhodobacter sphaeroides* RV. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 84–86, 431–440
- [20] Zhu H., Wakayama T., Asada Y., Miyake J. (2001) Hydrogen production by four cultures with participation by anoxygenic phototrophic bacterium and anaerobic bacterium in the presence of  $\text{NH}_4^+$ . *Int. J. of Hydrogen Energy*. 26, 1149–1154



## Współspalanie biomasy i paliw alternatywnych w energetyce

pod redakcją: Marka Ściażki, Jarosława Zuwały, Marka Pronobisa

Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla z Zabrze i Politechniki Śląskiej w Gliwicach



W książce zaprezentowano współczesny stan wiedzy na temat współspalania biomasy i paliw alternatywnych w energetyce zawodowej, komunalnej i przemysłowej, ze szczególnym uwzględnieniem doświadczeń krajowych w tym zakresie. Omówiono obowiązujące uregulowania legislacyjne w zakresie współspalania biomasy i paliw alternatywnych oraz zaprezentowano metodologię bilansowania energii odnawialnej, wytwarzanej w procesach współspalania biomasy z paliwami konwencjonalnymi dla najpopularniejszych konfiguracji technologicznych obiektów energetycznych.

Po raz pierwszy w Polsce podjęto próbę zebrania i podsumowania dotychczasowych doświadczeń eksploatacyjnych związanych z wdrażaniem współspalania biomasy i paliw alternatywnych w obiektach krajowej energetyki zawodowej, komunalnej i przemysłowej. Zidentyfikowano i przedyskutowano techniczne i pozatechniczne bariery rozwoju współspalania.

Wskazano na współspalanie paliw alternatywnych w istniejących jednostkach wytwórczych energetyki komunalnej czy przemysłowej jako szansę rozwiązania poważnego problemu ekologicznego i podano praktyczne przykłady aplikacji tego procesu.

Książka przeznaczona jest dla inżynierów zajmujących się projektowaniem i eksploatacją instalacji oraz systemów współspalania, służb eksploatacji obiektów energetycznych, a także studentów wydziałów mechaniczno-energetycznych i inżynierii środowiska wyższych uczelni technicznych.