

Marcin WOŁCZYŃSKI, Marta JANOSZ-RAJCZYK

Politechnika Częstochowska, Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków  
ul. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa

## Biologiczne otrzymywanie wodoru z odpadów papierniczych modyfikowanych metodami chemiczno-fizycznymi

Badania dotyczyły możliwości otrzymywania wodoru z osadów pochodzących z zakładu papierniczego. Z uwagi na polimerową budowę osady poddawano wstępnej modyfikacji chemiczno-fizycznej obejmującej utlenianie  $H_2O_2$  i ekspozycję w polu ultradźwiękowym. Fermentację wodorową prowadzono dla substratów, w których wykazano największy przyrost cukrów prostych i ChZT w cieczach osadowych oraz ubytek zawieszin organicznych. Badania wykazały dużą odporność osadów na zastosowaną modyfikację. Uzyskano mały przyrost monosacharydów i niską skuteczność w przetwarzaniu zawieszin. Jednakże wykazano też, że podczas fermentacji modyfikowanych osadów z substratem glukozowym uzyskiwano ponad 3,5-krotny wzrost produkcji wodoru w odniesieniu do fermentacji samego substratu glukozowego.

Słowa kluczowe: fermentacja mezofilowa, produkcja biowodoru, osady z papierni

### Wprowadzenie

Wodór jest postrzegany jako alternatywny nośnik energii. Uważa się, że wytwarzanie energii elektrycznej poprzez utlenianie wodoru może stać się dominującą technologią na rynku energetycznym. Jednym z podstawowych zagadnień gospodarki wodorowej jest poszukiwanie skutecznej, prostej i ekonomicznie opłacalnej technologii produkcji wodoru na skalę przemysłową. Praktycznie niewyczerpalnym źródłem jego pozyskiwania jest woda ulegająca rozpadowi w procesie elektrolizy. Należy jednak zaznaczyć, że dla uzyskania  $m^3$  wodoru potrzeba od 3 do 5 kW energii. W ogniwie paliwowym z  $m^3$  wodoru można uzyskać około 1,8 kW prądu [1].

Obecnie blisko 90% światowej produkcji wodoru uzyskuje się poprzez krawing paliw kopalnianych. Proces polega na inicjowaniu rozkładu długich węglowodorów alifatycznych zawartych w ciężkich frakcjach, otrzymywanych w procesie rafinacji ropy naftowej, na związki o krótszych łańcuchach węglowych, występujące powszechnie w benzynie i oleju napędowym. Proces może być inicjowany termicznie, katalitycznie lub radiacyjnie (z wykorzystaniem promieniowania jonizującego) [2]. Należy jednak zauważyć, że jest to kosztowna metoda, mająca w dodatku negatywny wpływ na środowisko.

Alternatywą może stać się pozyskiwanie wodoru w biologicznej bezemisyjnej technologii, w której wykorzystuje się procesy metaboliczne mikroorganizmów.



Korzystanie z procesów mikrobiologicznych nie uzależnia produkcji wodoru od dostępności paliw kopalnych. Jedną z efektywniejszych metod biologicznych jest pozyskiwanie wodoru w procesie fermentacji, podczas której wodór może być produkowany w sposób ciągły z odpadowych substratów pochodzenia organicznego. Obecnie uważa się, że metoda ta może stać się kluczową dla rozwoju czystych technologii energetycznych i jest przedmiotem intensywnych badań [3-8].

Biologiczna produkcja wodoru z odpadów organicznych może przynieść wymierne korzyści w oparciu o strategię rozwoju wykorzystania biomasy jako alternatywnego źródła energii [9-11]. W metodzie biologicznej wykorzystuje się naturalne możliwości mikroorganizmów wytwarzających wodór jako jeden z produktów przemiany metabolicznej. Na szczególne zainteresowanie zasługują technologie, które w większości prowadzone są w zwykłej temperaturze i pod ciśnieniem panującym w otoczeniu. Oznacza to mniejsze nakłady na energię niż w przypadku stosowania procesów termochemicznych. Z tego względu produkcja wodoru w procesach biologicznych okazuje się być atrakcyjną i osiągalną alternatywą, a możliwości produkowania wodoru ze źródeł odnawialnych połączone z oczyszczaniem ścieków lub utylizacją odpadów otwierają nowe perspektywy przed tym nośnikiem energii i wskazują na nowe możliwości zagospodarowania osadów ściekowych bogatych w substancje organiczne.

Prowadzone przez wielu badaczy prace wykazały, że wydajność produkcji  $H_2$  zależy między innymi od: składu fizyczno-chemicznego i sposobu preparowania substratu, temperatury procesu (warunki mezofilowe i termofilowe), rodzaju populacji mikroorganizmów (czysta kultura lub populacja mieszana), sposobu przygotowania zaszczepu, czasu hodowli (w niektórych przypadkach wydłużenie czasu inkubacji powodowało obniżenie wydajności procesu) czy pH podłoża. Ponadto inne badania wykazały, że przedmuchiwanie hodowli  $N_2$  mogło sprzyjać większej wydajności w produkcji  $H_2$  [12-15]. Traktowanie azotem mieszanej populacji mikroorganizmów powoduje zwiększenie wydajności otrzymywania wodoru w wyniku działalności jednego z dwóch enzymów odpowiedzialnych za syntezowanie  $H_2$ , tj. nitrogenazy. Jednak w przypadku obecności w medium fermentującym związków azotu (m.in. azotu amonowego) generowanie  $H_2$  przy takim sposobie zabezpieczenia warunków beztlenowych będzie uzależnione głównie od aktywności hydrogenazy.

Niezmiernie ważny wydaje się być także sposób prowadzenia fermentacji, który wpływa na rodzaj generowanych produktów końcowych, jakimi mogą być: kwas octowy, masłowy czy propionowy, czy też etanol, aceton, butanol lub inne. Oznacza to, że pojawianie się tak różnych produktów końcowych (organicznych substancji zredukowanych w różnym stopniu) ma wpływ na uzysk  $H_2$ .

Przyjmuje się, że biomasa jest odnawialnym, a więc i pożądanym surowcem do produkcji wodoru. Ma to szczególne znaczenie z powodu zmniejszania się zasobów paliw kopalnych, pogłębiającego się efektu cieplarnianego oraz konieczności dostosowania rozwiązań technologicznych z zakresu oczyszczania ścieków, gospodarki osadami i odpadami organicznymi do wymagań stawianych przez ustawodawcę w zakresie wykorzystywania biomasy do celów paliwowo-



-energetycznych. Istotnym problemem jest również opracowanie sposobu przetworzenia trudno biodegradowalnego materiału organicznego, który mógłby być odpowiednim substratem w biologicznych metodach wytwarzania wodoru.

Przedstawione w artykule badania miały na celu sprawdzenie możliwości wykorzystania dezintegracji ultradźwiękowej połączonej z częściowym chemicznym utlenianiem do przeprowadzenia złożonych struktur związków organicznych zawartych w osadach ściekowych w krótkołańcuchowe związki, które stanowią dogodny substrat dla mikroorganizmów prowadzących proces mezofilowej fermentacji wodorowej.

## 1. Materiał, metodyka i przebieg badań

Badania prowadzono z wykorzystaniem osadów z zakładów papierniczych w Myszkowie. Pobierano osady pochodzące z części technologicznej produkcji papieru, a w następnej kolejności z instalacji mechanicznego odwadniania pulpy papierniczej. Odwadnianie było prowadzone w wirówkach o działaniu periodycznym. W zakładzie podczas odwadniania osadów nie stosowano substancji kondycjonujących.

Badania podzielono na trzy zasadnicze etapy, z których dwa pierwsze dotyczyły wstępnej chemiczno-fizycznej dezintegracji (pkt. 1.3 i 1.4) odpowiednio przygotowanych osadów (pkt. 1.1). Trzeci etap stanowił proces fermentacji wodorowej przetworzonych substratów wymieszanych z pożywką glukozową i zaszczerpionych mieszaną mikroflorą bakteryjną zdolną do fermentacji cukrów (pkt 1.5). Ocenę efektywności procesu oparto na ilości i składzie powstającego biogazu.

### 1.1. Przygotowanie osadów, oznaczenia analityczne

Wilgotne osady suszono w celu uzyskania substratu powietrzno suchego, po czym umieszczano w suszarce o temperaturze 105°C. Po wysuszeniu do stałej masy odważano 1 g osadów, następnie wprowadzano do 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i prowadzono 15-minutową homogenizację przy 2500 obr/min.

W celu pozyskania cieczy osadowej uzyskany homogenat sączono przez średni sączek bibułowy.

W homogenacie oznaczano zawiesinę ogólną i organiczną metodą wagową bezpośrednią (wg PB/26 wyd.1 z dn. 17.08.2006 r.). W cieczy osadowej (przesączu) oznaczano pH metodą potencjometryczną zgodnie z metodyką podaną w PN-EN 12880, ChZT metodą dwuchromianową (wg PN-74/C-04578/03), monosacharydy jako cukry redukujące odczynnik Fehlinga (wg PN-78/A-74701). Stężenie nadtlenków oznaczano z wykorzystaniem testu Macherey - Nagel Quantofix Peroxide 1000.

Stosowane w badaniach homogenaty charakteryzowały się średnio stężeniem zawiesiny ogólnej 10 g s.m./dm<sup>3</sup>. Udział zawiesiny organicznej stanowił 92% su-



chej masy. Odczyn cieczy osadowych był lekko alkaliczny, pH wynosiło 7,8. Stężenie monosacharydów było na poziomie  $42 \text{ mgC}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{dm}^3$ , a ChZT wynosiło  $193 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ .

### 1.2. Stosowane reagenty

W badaniach wykorzystano 30% roztwór nadtlenu wodoru o czystości analitycznej i gęstości  $1,59 \text{ g/cm}^3$  firmy Chempur. Odczynniki stosowane do przygotowania podłoża glukozowego (wg Noike i wsp.) [16] oraz służące do korekty pH były o czystości analitycznej (cz.d.a).

### 1.3. Prowadzenie procesu częściowego utleniania homogenatu

Proces utleniania chemicznego prowadzono dla 9 próbek homogenatu przygotowanego zgodnie z procedurą podaną w pkt. 1.1. Zastosowano dawki: 1, 5,  $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2/100 \text{ cm}^3$ . Czas reakcji wynosił: 2, 4, 6 godzin. Temperaturę wytrząsania utrzymywano (uwzględniając efekt cieplny reakcji) na poziomie  $40^\circ\text{C}$ .

Do otwartych reaktorów o pojemności  $250 \text{ cm}^3$  wprowadzano  $100 \text{ cm}^3$  próbki homogenatu oraz opisane dawki reagenta. Reaktory umieszczano w łaźni wodnej z wytrząsarką. Szybkość wytrząsania wynosiła 200 obr/min.

Proces oceniano, oznaczając: pH, ChZT, stężenie zawiesiny ogólnej i organicznej, monosacharydów oraz pozostałego  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 1.4. Prowadzenie procesu dezintegracji ultradźwiękowej

Wybrane po procesie utleniania próbki homogenatu poddawano działaniu pola ultradźwiękowego o częstotliwości 20 kHz i amplitudzie drgań  $67,5 \mu\text{m}$ . Czas ekspozycji wynosił kolejno 500, 750, 1000 sekund. Oceny procesu dokonywano na podstawie zmiany: pH, ChZT, stężenia zawiesiny ogólnej i organicznej oraz stężenia monosacharydów. Dodatkowo oznaczano także stężenie pozostałego  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 1.5. Przygotowanie inokulum do produkcji wodoru

Jako zaszczep wykorzystywano mikroorganizmy zasiedlające granulowany osad w reaktorze UASB w oczyszczalni ścieków Browaru „Żywiec” S.A. Granulat pobrano jednorazowo jako próbkę losową. Do czasu wykorzystania próbkę przechowywano w termostacie w temperaturze  $37^\circ\text{C}$ , okresowo zasilając wzbogaconym podłożem glukozowym [16].

Bezpośrednio przed założeniem hodowli, w celu wyeliminowania nieprzeżywalnych mikroorganizmów zużywających wodór,  $1 \text{ dm}^3$  granulatu



umieszczano w kolbie okrągłodennej podłączonej do chłodnicy zwrotnej i poddawano obróbce, uwzględniając takie fazy, jak:

- działanie wysoką temperaturą (temperatura wrzenia) przez okres 1 godziny;
- szybkie ochłodzenie do temperatury pokojowej;
- zakwaszenie przez doprowadzanie do pH 3 za pomocą stężonego kwasu ortofosforowego.

Sekwencję postępowania przeprowadzono trzykrotnie w ciągu 12 godzin.

W celu wyznaczenia optymalnej ilości zaszczepu przeprowadzono próbę fermentacyjną dla wstępnie przygotowanych osadów oraz cieczy osadowych wymieszanych w odpowiednich proporcjach z syntetycznym podłożem glukozowym.

Syntetyczne podłoże glukozowe (pH 5,5) przygotowano jako zalecane dla hodowli *Clostridium acetobutylicum*. Zaszczep wprowadzano kolejno w ilości: 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 i 2,0 cm<sup>3</sup>/10 cm<sup>3</sup> podłoża. Przed inkubacją sprawdzano pH podłoża i jeżeli było to konieczne, doprowadzano do pH 5,5 za pomocą 3 N NaOH.

Próbę fermentacyjną prowadzono przez 12 godzin w 37°C. Proces kontrolowano, oznaczając metodą nefelometryczną mętność oraz wizualnie produkcję gazu. Za najkorzystniejszą ilość materiału zaszczepiającego bioreaktory uznano tę, w wyniku której otrzymano najwyższy przyrost mętności oraz stwierdzono największą ilość wyprodukowanego biogazu.

Sposób przygotowania i wyznaczenia ilości zaszczepu do dalszego etapu badań oparto na doświadczeniach własnych.

## 1.6. Bioreaktory

W badaniach korzystano z bioreaktorów szklanych o pojemności 1 dm<sup>3</sup>, zakręcanych nakrętką z miękkiej membrany. Bioreaktory przed przystąpieniem do badań zostały wyskalowane poprzez cechowanie wodą o temperaturze 37±2°C.

## 1.7. Przebieg procesu fermentacji wodorowej

Do bioreaktorów odmierzano 250 cm<sup>3</sup> substratu, który stanowiły próbki homogenatu uprzednio poddawane procesom chemiczno-fizycznego przetwarzania oraz osobno próbki cieczy osadowych (przesączów) z nad tych homogenatów. Substraty mieszano w stosunku 1:1 z podłożem glukozowym (stężenie poszczególnych składników w substracie odpowiadało wskazówkom Noike'a i wsp.). Do badań przygotowano 4 próbki homogenatu, 4 próbki cieczy osadowych oraz jedną próbkę wody destylowanej również wymieszanej z podłożem glukozowym. Próbki oznaczone symbolem A, A1 i Z stanowiły układy odniesienia (układy kontrolne). Dla przejrzystości opis przygotowanych próbek i ich symbole przedstawiono w tabeli 1.



Tabela 1

## Symbole substratów poddawanych fermentacji wodorowej

| Dawka H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> )<br>czas reakcji<br>2 h | Czas<br>nadźwiękawiania<br>(s)<br>próbek w polu<br>o częstotliwości<br>20 kHz<br>i amplitudzie<br>67,5 μm | Symbole próbek inkubowanych na podłożu glukozowym z udziałem 1:1 (v/v) |                 |                  |
|---|---|--|-----------------|------------------|
|   |   | homogenatu   | cieczy osadowej | H <sub>2</sub> O |
| 0   | 0   | A  | A1              | Z                |
| 10  | 750   | B  | B1              | -                |
| 50  | 1000  | C  | C1              | -                |
| 100   |   | D  | D1              | -                |

Następnie do każdego bioreaktora wprowadzano po 50 cm<sup>3</sup> inokulum (przygotowanego zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 1.4), doprowadzono pH hodowli do 5,5, wprowadzając kilka kropel stężonego H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> lub 3 N NaOH. Następnie bioreaktory szczelnie zakręcano i przedmuchiowano czystym N<sub>2</sub> w celu uzyskania warunków beztlenowych.

Próbki inkubowano w cieplarni o temperaturze 37±2°C przez 84 godziny. Kontrolę procesu prowadzono, określając ilość i skład wytwarzanego biogazu w odstępach 12-godzinnych. Należy zaznaczyć, że czas pomiędzy dwoma końcowymi odczytami był 2 razy dłuższy i wynosił 24 godziny. Uwzględniając, że po 12-godzinnej inkubacji dochodziło do generowania H<sub>2</sub>, każdorazowo po pobraniu próbki biogazu hodowlę przedmuchiowano N<sub>2</sub> w celu usunięcia produktu (głównie H<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub>). Zgodnie z dostępnymi informacjami na temat metabolizmu tych drobnoustrojów, wzrost stężenia H<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub> w biogazie nad hodowlą powoduje hamowanie procesu generowania H<sub>2</sub>.

### 1.8. Ocena ilościowo-jakościowa wytwarzanego biogazu

Ilość biogazu obliczano na podstawie prawa izotermi Boyle'a-Mariotta po określeniu ciśnienia w bioreaktorze za pomocą manometru. Równocześnie kontrolowano ciśnienie atmosferyczne. Skład biogazu oznaczano z wykorzystaniem chromatografu gazowego Agilent Technologies 6890N GC/TCD - ECD z detekcją cieplno-przewodnościową.

Jako gaz nośny wykorzystywano N<sub>2</sub>. Objętość nastrzykiwanej próbki wynosiła 0,1 cm<sup>3</sup>. Temperatura początkowa wynosiła 50°C, natomiast temperatura analizy 150°C/200°C. Przepływ próbki gazu ustalono na poziomie 30 cm<sup>3</sup>/min. Przed każdym odczytem dokonywano kalibracji chromatografu, do której wykorzystano



mieszaninę standardową o składzie: CO (0,42%), O<sub>2</sub> (1,52%), CO<sub>2</sub> (19,4%), CH<sub>4</sub> (30,9%), H<sub>2</sub> (47,76%).

## 2. Wyniki i ich dyskusja

### 2.1. Częściowe utlenianie

Celem przeprowadzonego procesu częściowego utleniania z udziałem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> była modyfikacja homogenatu w substrat dostępny dla mikroorganizmów. Korzystne zmiany wskaźników, takich jak wzrost stężenia monosacharydów i ChZT, oraz obniżenie stężenia zawiesin organicznych uzyskano dla próbek poddawanych dwugodzinnemu utlenianiu niezależnie od zastosowanej dawki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (tab. 2).

Tabela 2

**Zmiany właściwości fizyczno-chemicznych osadów w procesie częściowego utleniania nadtlaniem wodoru**

| Dawka utleniacza<br>cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> | Czas kontaktu<br>h | Zawiesina ogólna<br>g s.m./dm <sup>3</sup> | Zawiesina organiczna<br>g s.m.o./dm <sup>3</sup> | ChZT<br>mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> | pH         | Monosacharydy<br>mgC <sub>2</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> /dm <sup>3</sup> |
|--|--------------------|--|--|---|------------|---|
| 0  | 0                  | 10   | 9,2  | 193                                       | 7,8        | 42  |
| 10   | <b>2</b>           | <b>9,4</b>                                 | <b>8,6</b>                                       | <b>392</b>                                | <b>6,7</b> | <b>42</b>   |
|  | 4                  | 9,7  | 8,9  | 426                                       | 5,1        | 36  |
|  | 6                  | 10   | 8,4  | 560                                       | 5,5        | 13  |
| 50   | <b>2</b>           | <b>9,1</b>                                 | <b>8,3</b>                                       | <b>13722</b>                              | <b>6,5</b> | <b>62</b>   |
|  | 4                  | 9,2  | 8,5  | 1794                                      | 4,9        | 10  |
|  | 6                  | 8,7  | 8,1  | *   | 5,2        | 33  |
| 100  | <b>2</b>           | <b>8,5</b>                                 | <b>7,7</b>                                       | <b>9300</b>                               | <b>5,5</b> | <b>88</b>   |
|  | 4                  | 8,8  | 8,4  | 2244                                      | 4,5        | 46  |
|  | 6                  | 8,8  | 8,2  | 1908                                      | 4,7        | 16  |

\* nie udało się określić

ChZT cieczy osadowej w odniesieniu do próbki kontrolnej uległo zwiększeniu kolejno o 199, 13529, 9107 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> odpowiednio dla dawek utleniacza 10, 50, 100 cm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Należy zaznaczyć, że na podstawie danych literaturowych (1 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jest równoważny 0,25 mg O<sub>2</sub>) otrzymane w oznaczeniach wartości skorygowano, uwzględniając zawartość nadtlenu wodoru w cieczy osadowej [17]. W tabeli 2 przedstawiono skorygowane wartości ChZT.

Uważa się, że uzyskany wzrost stężenia substancji organicznych w cieczy osadowej był korzystny dla prowadzonego w dalszej kolejności procesu fermentacji. Stwierdzono natomiast, że stężenie monosacharydów po procesie dwugo-





dzinnego utleniania dawką  $10 \text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  nie uległo zmianie. Niewielki wzrost stężenia monosacharydów o 20 i  $46 \text{ mgC}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{dm}^3$  wystąpił dopiero po zastosowaniu dawki  $50$  i  $100 \text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ . Wcześniejsze badania własne wykazały, że zastosowanie  $\text{H}_2\text{O}_2$  w celu utleniania osadów pochodzących z oczyszczalni ścieków bytowych powodowało systematyczny wzrost zawartości monosacharydów w cieczach osadowych wraz ze wzrostem dawki utleniacza chemicznego. Przyrost monosacharydów był jednak dużo większy, dochodził do  $970 \text{ mgC}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{dm}^3$  i zależał od rodzaju utlenianego substratu [18].

Bień i Szparkowska uzyskali podobny efekt podczas kondycjonowania nadmiernych osadów ściekowych z udziałem NaOH. Autorzy ci stwierdzili przyrost ChZT i ubytek frakcji organicznych osadów, nie badali jednak zawartości monosacharydów [19].

Wykazano, że pH cieczy osadowych po procesie utleniania uległo obniżeniu i wynosiło kolejno: 6,7; 6,5; 5,5 odpowiednio dla dawek: 10, 50 i  $100 \text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ . Tendencję spadkową pH odnotowano również w osadach poddawanych utlenianiu po 4- i 6-godzinnych czasach reakcji. Zmiany te można uważać za korzystne ze względu na dalsze wykorzystanie substratu w procesie fermentacji. Jako najkorzystniejsze uznaje się pH w zakresie od 5,5 do 6,0.

Uważa się, że mogło zachodzić generowanie kwasów organicznych, stąd obserwowany wzrost ChZT. Nie stwierdzono wydzielania się  $\text{H}_2\text{S}$ .

Wykazano, że w wyniku dwugodzinnego utleniania stężenie zawiesiny organicznej uległo zmniejszeniu o 6,5; 9,8 i 16,3% odpowiednio dla dawek utleniacza: 10, 50,  $100 \text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ . Ten ubytek zawiesiny bezpośrednio wpłynął na obniżenie stężenia zawiesin ogólnych.

Zdecydowanie większy ubytek zawiesiny ogólnej i organicznej odpowiednio o 56,9÷65,8% oraz 63,6÷72,0% uzyskiwali autorzy w badaniach procesu utleniania chemicznego osadów pochodzących z oczyszczalni ścieków bytowych [19]. Podobne zmiany zawartości zawiesin obserwował także Barbusiński [20].

Wyniki badań osadów ściekowych pochodzących z zakładów papierniczych, poddanych chemicznemu utlenianiu wskazują na dużą odporność tego substratu na działanie tak silnego utleniacza jak  $\text{H}_2\text{O}_2$ , czego dowodem było odpowiednio małe obniżenie stężenia zawiesiny organicznej.

## 2.2. Modyfikacja substratu z użyciem pola ultradźwiękowego

Do dalszego etapu badań, jakim była ekspozycja w polu ultradźwiękowym, wykorzystano próbki, w których uzyskano najwyższy przyrost monosacharydów. Uzyskano go dla próbek po dwugodzinnym utlenianiu  $10 \text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  i 750 s ekspozycji w polu ultradźwiękowym oraz dawką  $50$  i  $100 \text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  i 1000 s ekspozycji w polu ultradźwiękowym (tab. 3).

Wykazano, że nadźwiękawianie substratu uprzednio utlenianego wpłynęło na wzrost wartości ChZT w cieczy osadowej. Uzyskane przyrosty ChZT dla próbek charakteryzujących się korzystnymi parametrami nadźwiękawiania wynosiły kolejno: 488, 5100, 5872  $\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ . W odniesieniu do homogenatu niemodyfiko-





wanego uzyskano od 3,5- do ponad 30-krotny wzrost ChZT. Pozytywny wpływ działania pola ultradźwiękowego na wzrost stężenia substratu organicznego opisywany był przez wielu autorów [21-25]. Zależność ta powodowana jest głównie przez uwalnianie substancji organicznych z komórek mikroorganizmów, które podczas nadźwiękowania ulegają zniszczeniu. W przypadku używanych w badaniach homogenatów opisywana przyczyna wzrostu ChZT nie znajduje uzasadnienia. Można przypuszczać, że propagacja fali ultradźwiękowej powodowała rozrywanie wiązań chemicznych (w szczególności wiązań glikozydowych), czego wynikiem było przechodzenie (upłynnianie) części nierozpuszczonej substancji organicznych do cieczy osadowej.

Tabela 3

**Zmiany właściwości fizyczno-chemicznych homogenatów poddawanych modyfikacji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i polem ultradźwiękowym**

| Dawka utleniacza<br>cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> | Czas nadźwiękowania<br>przy amplitudzie<br>67,5 μm<br>s | Zawiesina<br>ogólna<br>g s.m./dm <sup>3</sup> | Zawiesina<br>organiczna<br>g s.m.o./dm <sup>3</sup> | ChZT<br>mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> | pH         | Monosacharydy<br>mgC <sub>2</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> /dm <sup>3</sup> |
|--|---|---|---|---|------------|---|
| -  | -   | 10  | 9,2   | 193                                       | 7,8        | 42  |
| 10   | -   | 9,4   | 8,6   | 392                                       | 6,7        | 42  |
|  | 500   | 9,7   | 8,9   | 808                                       | 5,5        | 33  |
|  | <b>750</b>  | <b>10,0</b>                                   | <b>9,3</b>  | <b>681</b>                                | <b>5,2</b> | <b>59</b>   |
|  | 1000  | 9,2   | 8,1   | 1093                                      | 5,3        | 46  |
| 50   | -   | 9,1   | 8,3   | 13722                                     | 6,5        | 62  |
|  | 500   | 8,5   | 7,8   | 11666                                     | 5,0        | 36  |
|  | 750   | 8,8   | 8,1   | 2802                                      | 5,0        | 36  |
|  | <b>1000</b>   | <b>9,4</b>                                    | <b>8,4</b>  | <b>5293</b>                               | <b>4,9</b> | <b>72</b>   |
| 100  | -   | 8,5   | 7,7   | 9300                                      | 5,5        | 88  |
|  | 500   | 7,6   | 6,9   | 3488                                      | 5,0        | 62  |
|  | 750   | 7,8   | 7,2   | 3190                                      | 4,7        | 33  |
|  | <b>1000</b>   | <b>8,3</b>                                    | <b>6,4</b>  | <b>6065</b>                               | <b>4,7</b> | <b>92</b>   |

Stwierdzono, że przyrost stężenia monosacharydów w cieczy osadowej był mały i wynosił kolejno: 17, 30 i 50 mgC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>/dm<sup>3</sup> w porównaniu do ich stężenia w próbce niemodyfikowanej.

Badania przeprowadzone przez wielu autorów wykazały, że zastosowanie pola ultradźwiękowego powodowało ubytek masy organicznej [21, 26]. Uzyskane wyniki wskazują, że osady poddane działaniu pola ultradźwiękowego (20 kHz, 67,5 μm) nie zmieniały wyraźnie pod tym względem swoich właściwości. Wykazano, że wydłużanie czasu nadźwiękowania nie wpływało korzystnie na spadek zawartości zawiesin, co stwierdzano w procesie chemicznego utleniania.

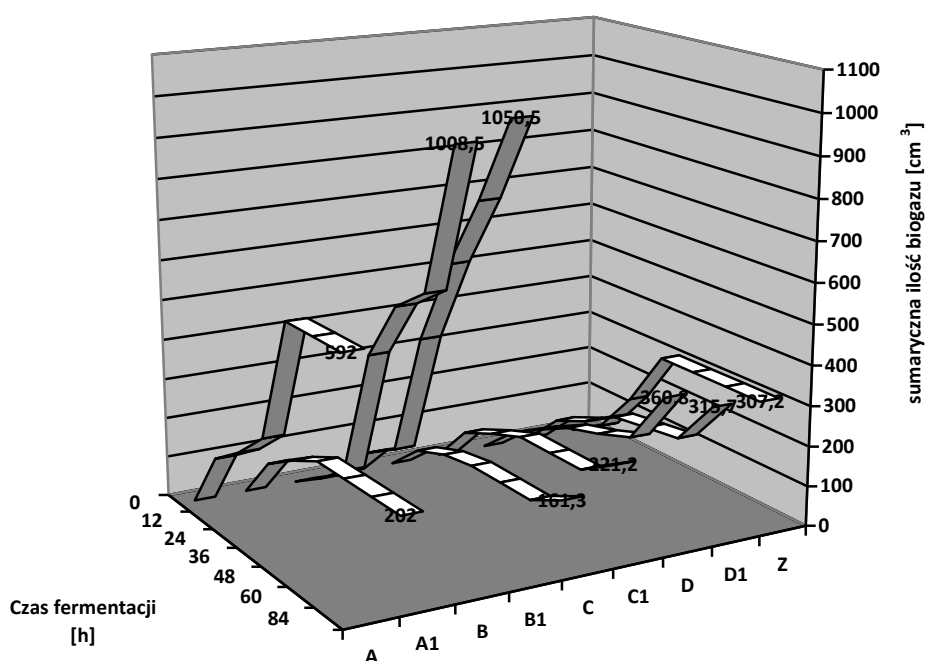


Podobnie jak podczas chemicznego utleniania osadów, odnotowano spadek pH od wartości 5,5 do 4,7.

Pomimo że nie uzyskano znaczącego przyrostu monosacharydów w procesie modyfikacji substratu polem ultradźwiękowym, a tylko wzrost ChZT, przeprowadzono próbę wyprodukowania  $H_2$ .

### 2.3. Biologiczna produkcja wodoru

Sumaryczną ilość wytworzonego biogazu oraz osobno wodoru wytwarzanego podczas procesu fermentacji substratu glukozowego wzbogaconego homogenatem (modyfikowanym w różny sposób) lub cieczą osadową przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

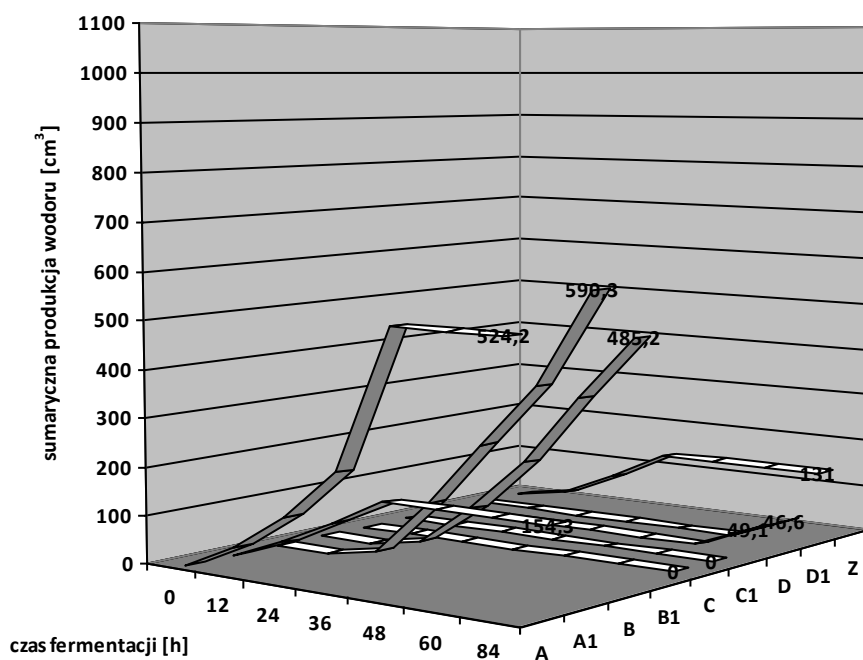


Rys. 1. Ilość wyprodukowanego biogazu podczas 84-godzinnej fermentacji mezofilowej (opis symboli w tabeli 1)

Wykazano, że w trakcie inkubacji próbek, w których podłoże glukozowe wzbogacano niemodyfikowanym homogenatem (próbka A) lub cieczą osadową uzyskaną z tego homogenatu (próbka A1), generowany był  $H_2$  z wydajnością odpowiednio 1,8 i 0,47 mol  $H_2$ /mol  $C_6H_{12}O_6$ . Należy stwierdzić, że ilość pożywki do materiału zaszczipiającego była wystarczająca (próbka A), gdyż wykazano, że proces przebiegał z wytworzeniem głównie  $H_2$  (uzyskano 524,2  $cm^3$   $H_2$  na 562  $cm^3$  biogazu). W próbce z podłożem glukozowym rozcieńczonym wodą destylowaną 1:1 (próbka Z) uzyskano 0,42 mol  $H_2$ /mol  $C_6H_{12}O_6$ . Świadczy to, iż



przyjęty sposób prowadzenia hodowli i wzbogacania podłoża glukozowego osadem korzystnie wpływał na metabolizm mikroorganizmów produkujących wodor. Ponadto wydajność produkcji  $H_2$  dla próbek A, A1 sugeruje przypuszczenie, że drobnoustroje były zdolne do wykorzystywania także bardziej złożonych struktur niż tylko monosacharydy. Wyniki otrzymane dla próbek A1 i Z odpowiednio 0,47 i 0,42 mol  $H_2$ /mol  $C_6H_{12}O_6$  oznaczają, że udział cieczy osadowej próbki niemodyfikowanej wywoływał podobny skutek jak w przypadku rozcieńzonego wodą destylowaną podłoża glukozowego.



Rys. 2. Ilość wyprodukowanego wodoru podczas 84-godzinnej fermentacji mezofilowej (opis symboli w tabeli 1)

Końcową ocenę procesu przeprowadzano, wyliczając produkcję  $H_2$  w odniesieniu do zużytej glukozy (tab. 4).

Tabela 4

**Wydajność produkcji wodoru w przeliczeniu na ilość zużytej glukozy**

| Ilość wyprodukowanego wodoru, mol $H_2$ /mol $C_6H_{12}O_6$ |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| A   | A1   | B    | C    | D    | B1   | C1   | D1   | Z    |
| 1,80  | 0,47 | 2,10 | 0,00 | 0,15 | 1,70 | 0,00 | 0,14 | 0,42 |



Wyliczono, że uzysk  $H_2$  w hodowli z niemodyfikowanym homogenatem (próbka A) był prawie 4-krotnie większy w odniesieniu do hodowli z glukozą (próbka Z).

Osobnego omówienia wymaga prowadzenie hodowli na podłożu glukozowym wzbogaconym modyfikowanym homogenatem (próbka B) lub cieczą osadową pozyskaną z tego homogenatu (próbka B1). Stwierdzono, że w próbkach B i B1 zarówno produkcja biogazu, jak i  $H_2$  była największa. Ilość wyprodukowanego biogazu to  $1008,5 \text{ cm}^3$  na podłożu glukozowym zasilanym modyfikowanym homogenatem i  $1050,5 \text{ cm}^3$  na podłożu glukozowym zasilanym cieczą osadową o ChZT  $681 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ . Natomiast produkcja  $H_2$  wynosiła odpowiednio  $590,3 \text{ cm}^3$  (próbka B) i  $485,2 \text{ cm}^3$  (próbka B1). Oznacza to, że wydajność produkcji  $H_2$  była duża i wynosiła odpowiednio 2,1 oraz 1,7 mol  $H_2$ /mol  $C_6H_{12}O_6$ . Uzyskana wydajność produkcji wodoru w próbkach A, B oraz B1 jest porównywalna z wartościami zamieszczonymi w literaturze. Przykładowo Redwood i Macaskie uzyskali produkcję wodoru z podobnych substratów równą 2,4 mol  $H_2$ /mol  $C_6H_{12}O_6$  [27]. Podane przez innych badaczy wartości wynosiły  $1,8 \div 2,0$ , a nawet tylko 1,0 mol  $H_2$ /mol  $C_6H_{12}O_6$  [14, 28-30]. Należy zwrócić uwagę, że w obu prowadzonych hodowlach (B i B1) produkcja  $H_2$  rozpoczęła się z 12-godzinnym opóźnieniem. Takiego opóźnienia nie stwierdzono w przypadku hodowli prowadzonych z udziałem niemodyfikowanego homogenatu (lub cieczy osadowej). Uważa się, że opóźnienie w produkcji wodoru mogło być wywołane obecnością śladowych ilości  $H_2O_2$  pozostałej w homogenacie po procesie utleniania.

Jeszcze wyraźniej zaznaczył się niekorzystny wpływ obecności silnego utleniacza w hodowlach C i D (w których podłoże glukozowe zasilano homogenatami modyfikowanymi odpowiednio 5- i 10-krotnie większą dawką  $H_2O_2$ ) oraz C1 i D1 (podłoże glukozowe zasilane cieczą osadową o ChZT 5293 oraz  $6065 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ ). Wykazano, że w trakcie prowadzenia inkubacji dochodziło do produkcji biogazu, ale tylko dla dwóch hodowli stwierdzono obecność  $H_2$  w biogazie. Produkcja biogazu była mała i w ciągu całego okresu hodowlanego wynosiła 161,3 oraz  $360,8 \text{ cm}^3$ . Natomiast wodór pojawił się dopiero pod koniec inkubacji, co oznaczało wystąpienie ponad 60-godzinnego opóźnienia (próbki D i D1). W dwóch bioreaktorach C i C1 nie odnotowano produkcji  $H_2$ .

### 3. Podsumowanie

Osady pochodzące z zakładu papierniczego w warunkach przeprowadzonych badań wykazywały dużą odporność na zastosowaną dezintegrację.

Wzrost dawki utleniacza chemicznego wpływał w sposób nieznaczny na przyrost stężenia monosacharydów w cieczach osadowych po dwugodzinnym procesie utleniania, natomiast wydłużenie czasu od 2 do 6 godzin wpływało na obniżenie stężenia tych cukrów.

Proces nadźwiekawiania nie przyczynił się znacząco do zmiany stanu skupienia osadów ściekowych. Wskazują na to niezbyt duże zmiany stężenia zawiesiny



ogólnej i organicznej, aczkolwiek stwierdzono niewielki ubytek ciał stałych w homogenacie.

Zastosowana modyfikacja substratu badawczego wpłynęła na wzrost zawartości w cieczach osadowych monosacharydów (w połowie przeprowadzonych prób), rozpuszczonych związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT, oraz spowodowała spadek pH.

Pozostały po procesie utleniania w niedużych ilościach nadtlenek wodoru niekorzystnie wpłynął na produkcję wodoru. Obecność nawet szczątkowej ilości nieprzereagowanego  $H_2O_2$  w próbkach powodowała, że proces był całkowicie lub częściowo zahamowany, co objawiało się występowaniem opóźnienia w pojawianiu się  $H_2$  wynoszącego od 12 do 60 godzin.

Można zasugerować, że wydłużenie czasu prowadzenia fermentacji pozwoliłoby na rozwój mikroorganizmów produkujących wodór ze względu na fakt, że w 84 h procesu w hodowlach prowadzonych z udziałem homogenatu modyfikowanego największą dawką utleniacza uzyskano około  $50 \text{ cm}^3$  wodoru. Wskazuje to na aktywację działalności metabolicznej mikroorganizmów.

Za korzystny sposób modyfikacji osadów pochodzących z zakładu papierniczego z uwzględnieniem przyjętej metodyki należy uznać dwugodzinne utlenianie dawką  $10 \text{ cm}^3 H_2O_2 / \text{dm}^3$  homogenatu i czas nadźwierkawiania 750 s.

Dla hodowli prowadzonej z udziałem podłoża glukozowego zasilanej dodatkowo modyfikowanym homogenatem uzyskano  $2,10 \text{ mol } H_2 / \text{mol } C_6H_{12}O_6$ . Należy zaznaczyć, że wartość ta była większa o  $0,3 \text{ mol } H_2 / \text{mol } C_6H_{12}O_6$  od uzyskanej dla hodowli prowadzonej z udziałem homogenatu niemodyfikowanego.

Najwyższą produkcję wodoru  $1,70 \text{ mol } H_2 / \text{mol } C_6H_{12}O_6$  z wykorzystaniem wzbogaconego podłoża glukozowego uzyskano dla hodowli prowadzonej z udziałem cieczy osadowej homogenatu modyfikowanego  $10 \text{ cm}^3 H_2O_2 / \text{dm}^3$  i nadźwierkawanego przez 750 s. W tym przypadku modyfikacja przyczyniła się do ponad 3,5-krotnego wzrostu produkcji wodoru w porównaniu do hodowli prowadzonej na podłożu glukozowym niewzbogaconym lub wzbogaconym cieczą osadową niemodyfikowaną.

Wyniki uzyskane dla hodowli prowadzonych na podłożu glukozowym lub glukozowym wzbogaconym (odpowiednio modyfikowanym homogenatem lub cieczą osadową) wskazują na możliwość wykorzystywania przez mikroorganizmy fermentacji wodorowej bardziej złożonych struktur niż monosacharydy jako źródła węgla organicznego.

## Wnioski

Wydajność produkcji wodoru metodą biologiczną zależała od rodzaju substratu i sposobu jego modyfikacji. Badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- najlepsze efekty w częściowym utlenianiu zawiesin organicznych, skutkujące najwyższym przyrostem ChZT i stężeniem monosacharydów uzyskano dla próbek poddanych dwugodzinnemu utlenianiu niezależnie od zastosowanej dawki  $H_2O_2$ ,



- wprowadzanie nadźwiękawiania nie wpłynęło znacząco na ubytek zawiesiny,
- zastosowana metoda obróbki zaszczeput okazała się skuteczna ze względu na to, że powstały biogaz nie zawierał metanu lub ilość metanu była poniżej granicy oznaczalności dla przyjętej metody,
- modyfikacja homogenatu najniższą dawką  $H_2O_2$  wspomaganą ekspozycją w polu ultradźwiękowym przyczyniła się do ponad 3,5-krotnego zwiększenia produkcji wodoru na podłożu glukozowym wzbogaconym w ciecuch osadową,
- po zakończeniu hodowli w próbkach nie stwierdzono obecności monosacharydów.

### Podziękowania

*Prezentowane badania realizowano w ramach projektu badawczego BW-402-201/07/KB pt. Pozyskiwanie bio-wodoru w procesie fermentacji produktów odpadowych w obszarze wodącego kierunku badawczego: Efektywne technologie wytwarzania, przetwarzania i przechowywania energii oraz jej źródła odnawialne oraz BS-402-301/07.*

### Literatura

- [1] Sadecka Z., Płucienik-Korupczuk E., Odzysk wodoru w procesie fermentacji metanowej, Materiały IX Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej nt. Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych, Wydawnictwo Uniwersytetu Zielonogórskiego, Zielona Góra 2007, 71-78.
- [2] Warowny W., Podstawowe technologie termochemicznego pozyskiwania wodoru, Gaz, Woda i Technika Sanitarna 2008, 5, 8-14.
- [3] Warowny W., Duszyński M., Surowce i procesy w pozyskiwaniu wodoru, Gaz, Woda i Technika Sanitarna 2009, 12, 2-7.
- [4] Zieliński J., Urbaniec K., Machowska Z., Biomasa węglowodanowa pochodzenia naturalnego jako surowiec do produkcji wodoru, Przemysł Chemiczny 2007, 86, 12, 1207-1214.
- [5] Zhang M.L., Fan Y.T., Xing Y., Pan C.M., Zhang G.S., Lay J.J., Enhanced biohydrogen production from cornstarch wastes with acidification pretreatment by mixed anaerobic cultures, Biomass and Bioenergy 2007, 31, 250-254.
- [6] Wang C.H., Lu W.B., Chang J.S., Feasibility study of fermentative conversion of raw and hydrolyzed starch to hydrogen using anaerobic mixed microflora, International Journal of Hydrogen Energy 2007, 32, 3849-3859.
- [7] Hawkes F.R., Hussay I., Kyazze G., Dinsdale R., Hawkes D.L., Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: Principles and progress, International Journal of Hydrogen Energy 2007, 32, 172-184.
- [8] Rupprecht J., Hankamer B., Mussgnug J.H., Ananyev G., Dismukes C., Kruse O., Perspectives and advances of biological  $H_2$  production in microorganisms, Applied Microbiology and Biotechnology 2006, 72, 442-449.
- [9] 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 of transport.
- [10] Smoliński A., Howaniec N., Wodór - czysty nośnik energii (cz. 1), Czysta Energia 2006, 7-8, 26-28.





- [11] Strategia Rozwoju Energetyki Odnawialnej (MP Nr 25 poz. 365).
- [12] Sikora A., Produkcja wodoru w procesach prowadzonych przez drobnoustroje, *Postępy Mikrobiologii* 2008, 47, 4, 465-482.
- [13] Levin D.B., Pitt L., Love M., Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application, *International Journal of Hydrogen Energy* 2004, 29, 173-185.
- [14] Cheong D., Hansen C., Bacterial stress enrichment enhances anaerobic hydrogen production in cattle manure sludge, *Applied Microbiology and Biotechnology* 2006, 72, 635-643.
- [15] Wang C., Lin P., Chang J., Fermentative conversion of sucrose and pineapple waste into hydrogen gas in phosphate-buffered culture seeded with municipal sewage sludge, *Process Biochemistry* 2006, 41, 1353-1358.
- [16] Noike T., Ko I., Yokoyama S., Kohno Y., Li Y., Continuous production hydrogen from organic waste, *Water Science and Technology* 2005, 52, 1-2, 145-151.
- [17] Talinli A., Anderson G., Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test, *Water Research* 1992, 26, 1, 107-110.
- [18] Wołczyński M., Janosz-Rajczyk M., Wykorzystanie nadtlenu wodoru do pozyskiwania podłoża hodowlanego z osadów ściekowych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2008, 11, 3, 375-386.
- [19] Bień J., Szparkowska I., Alkaliczne i ultradźwiękowe kondycjonowanie osadu nadmiernego przed procesem stabilizacji beztlenowej, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 2004, 9, 316-320.
- [20] Barbusiński K., Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona, *Inżynieria Środowiska* 2004, 50, 7-169.
- [21] Zielewicz-Madaj E., Fukas-Płonka Ł., Wpływ dezintegracji ultradźwiękowej osadu na efekty fermentacji metanowej, *Materiały XII Konferencji Naukowo-Technicznej nt. Osady ściekowe problem aktualny*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa-Ustroń 2001, 149-154.
- [22] Zielewicz-Madaj E., Zastosowanie dezintegracji ultradźwiękowej do intensyfikowania produkcji lotnych kwasów tłuszczowych z osadu wtórnego, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2001, 4, 2, 231-237.
- [23] Bień J., Szparkowska I., Wpływ dezintegracji ultradźwiękowej osadów ściekowych na przebieg procesu stabilizacji beztlenowej, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2004, 7, 3-4, 341-352.
- [24] Zielewicz E., Skiba W., Janik M., Fukas-Płonka Ł., Sorys P., Gil B., Metody intensyfikowania procesu fermentacji - badania i wdrożenia, *Przegląd Komunalny* 2008, 5, 83-118.
- [25] Zielewicz-Madaj E., Sorys P., Dezintegracja ultradźwiękowa osadu nadmiernego, *Forum Eksploatatora* 2007, 29, 2, 45-52.
- [26] Bień J., Ultradźwięki w gospodarce osadowej, *Materiały II Międzynarodowej i XIII Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej nt. Nowe spojrzenie na osady ściekowe - odnawialne źródła energii*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2003, 19-32.
- [27] Redwood M., Macaskie L., A two-stage, two-organism process for biohydrogen from glucose, *International Journal of Hydrogen Energy* 2006, 31, 1514-152.
- [28] Wang J., Wan W., Comparison of different pretreatment methods for enriching hydrogen-producing cultures from digested sludge, *International Journal of Hydrogen Energy* 2008, 33, 2934-294.
- [29] Alzate-Gaviria L., Sebastiana P., Pérez-Hernández A., Eapen D., Comparison of two anaerobic systems for hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste and synthetic wastewater, *International Journal of Hydrogen Energy* 2007, 32, 3141-3146.
- [30] Lee K., Lin P., Chang J., Temperature effects on biohydrogen production in a granular sludge bed induced by activated carbon carriers, *International Journal of Hydrogen Energy* 2006, 31, 465-472.



### **Biological Hydrogen Receiving from Modified Paper Wastes of Chemical and Physical Methods**

This article presents studies concerning a possibility of hydrogen obtaining from sewage sludge coming from paper industry. Due to its polymeric composition, the sludge was initially subjected to chemical and physical modification, including  $H_2O_2$  hydrolysis and ultrasonic field exposure. Hydrogen fermentation was conducted for substrates which showed the highest increase of COD and simple sugars in sludge liquid and suspended organic matter loss. The studies have shown substantial resistance of the sludge to the applied modification, expressed by little monosaccharide increase and low efficiency of sludge liquidation. However, it was also proved that during hydrogen fermentation of the modified substrates, over 3.5 times greater increase of hydrogen production was obtained in comparison to the reference samples.

**Keywords:** mesophilic digestion, bio-hydrogen production, paper industry sludge

