

МЕТОДИ ПОПЕРЕДНЬОЇ ОБРОБКИ ОРГАНІЧНОЇ ФРАКЦІЇ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ ДЛЯ АНАЕРОБНОГО БІОЛОГІЧНОГО ЗБРОДЖУВАННЯ

Голець Д.О., Зубченко Л.С.

КПІ ім. Ігоря Сікорського, holets.daria@iim.kpi.ua

Вступ. На даний час у світі стає все більш актуальна екологічна проблема утилізації та знешкодження твердих побутових відходів (ТПВ). З кожним роком кількість відходів експоненційно зростає через те, що збільшується кількість населення, підвищуються споживчі потреби та зростає використання нових технологій, виробів для пакування та зберігання тощо.

Річний обсяг усіх відходів, що утворюються у світі, оцінюється в межах від 7 до 9 мільярдів тонн, з яких більше 2 мільярдів тонн представляють собою тверді побутові відходи (ТПВ) [1,2], виробництво яких, за прогнозами, досягне 3,4 мільярдів тонн до 2050 року. Серед органічних відходів виробництво біовідходів досягло 86 мільйонів тонн у країнах-членах ЄС [3]. На відсортовану фракцію біовідходів, або її ще називають органічною фракцією ТПВ, припадає 42,3% від загального виробництва, але їх частка буде збільшуватися, оскільки до кінця 2023 року роздільне збирання ТПВ в Україні стане обов'язковим [3,4].

Окрім проблеми поводження з відходами, людство стикається з енергетичною проблемою, оскільки викопні запаси природних ресурсів поступово виснажуються. Крім того, спалювання ТПВ та захоронення їх на полігонах, а також процес добування викопних джерел енергії, спричиняє екологічні проблеми. У рамках Нового зеленого курсу Європейський Союз (ЄС) прагне досягти вуглецевої нейтральності до 2050 року [5]. Виробництво біоенергії є основою кліматичної стратегії ЄС, оскільки на нього припадає 70% загального постачання відновлюваної енергії [6]. Одним з перспективних варіантів використання ТПВ як енергетичного ресурсу є анаеробне зброджування. Анаеробне зброджування органічних відходів може відігравати центральну роль у досягненні ключової мети – виробництва принаймні 32% відновлюваної енергії до 2030 року [7]. Така біотехнологічна обробка допомагає вирішити проблему поводження з ТПВ та відіграє значну роль у зменшенні викидів парникових газів, сприяючи екологізації енергетичного сектору.

У процесі анаеробного зброджування органічні відходи розкладаються з утворенням метану, вуглекислого газу та води мікроорганізмами в анаеробних умовах. Високий вміст органічної фракції твердих побутових відходів робить їх субстратом, придатним для біометанізації шляхом анаеробного зброджування. Однак жорстка структура лігноцелюлозних матеріалів, які містяться в органічній фракції ТПВ, робить їх складнодоступною для ферментативного гідролізу сировиною. Ліпіди ТПВ можуть сприяти утворенню метану. Однак через гідрофобні властивості ліпіди зазвичай накопичуються біля поверхні зброджуваного шару сировини, що зменшує їх доступність для мікроорганізмів. Через накопичення ліпідів може відбуватися підкислення субстрату, що сповільнює швидкість метаногенезу [8].

Для досягнення більшого виходу метану та скорочення загального часу біоконверсії ефективною є попередня обробка сировини для покращення характеристик субстрату та гідролізу складних біополімерів. Механічні, термічні, хімічні, електричні та біологічні методи попередньої обробки сировини можуть підвищити ефективність виробництва метану. Розглянемо детальніше три методи обробки сировини: мікрохвильове нагрівання та обробку пероксидом водню з мікрохвильовим нагріванням, механічну обробку та хімічну обробку з використанням лугу.

Метою нашої роботи було дослідження збільшення виходу метану при анаеробному зброджуванні органічної фракції твердих побутових відходів застосуванням різних методів попередньої обробки.

Матеріали та методи. У роботі використовували три методи обробки сировини: мікрохвильове нагрівання та обробку пероксидом водню з мікрохвильовим нагріванням, механічну обробку та хімічну обробку з використанням лугу. Було порівняно наведені методи за такими характеристиками як відсотковий вихід біогазу та підвищення ХСК у порівнянні з необробленими зразками.

Результати та обговорення. Загалом ефективність обраного методу попередньої обробки сировини перед анаеробним зброджуванням можна визначити за збільшенням виходу метану, а також за значенням ХСК для сировини загалом та рідкої фракції, яка утворюється після обробки. Розглянемо спочатку механічну обробку. Механічна обробка руйнує компактну структуру субстратів, у результаті чого руйнується клітинна стінка органічної фракції ТПВ. Зруйнована клітинна стінка має збільшену площу поверхні, тобто менший розмір частинок полегшує доступ мікроорганізмів до субстрату, що приводить до кращої асиміляції поживних речовин і прискорює анаеробний процес. Є багато методів механічної обробки. Наприклад, обробка ультразвуком, гомогенізація під високим тиском і замочування або мацерація. Встановлено, що обробка ультразвуком органічної фракції ТПВ протягом 30 хвилин не має істотного впливу на вихід біогазу. Однак, збільшення часу до 60 хвилин збільшило вихід біогазу на 21% порівняно з необробленим зразком [9]. Метод подрібнення за допомогою гранулятора приводить до збільшення на 40% сольобілізації ХСК, що приводить до збільшення виробництва біогазу на 28% у порівнянні з необробленими зразками [10].

Метод, що поєднує два способи, мікрохвильове нагрівання в присутності або без присутності пероксиду водню (H_2O_2). Метод мікрохвильового нагрівання використовує здатність об'єктів нагріватися під дією електромагнітного поля. Під час обробки мікрохвильовим випромінюванням у водному розчині створюються як теплові, так і нетеплові впливи, що спричиняють зміну структури органічної фракції ТПВ та сприяють їх подрібненню та розчиненню компонентів ТПВ. Електромагнітне поле розриває кристалічні структури та змінює суператомну структуру лігноцелюлозних матеріалів, підвищуючи їх реакційну здатність. У дослідженні [11] найбільшого розчинення відходів було досягнуто за двох умов: мікрохвильового нагрівання за температури 175 °C і мікрохвильового нагрівання при температурі 85 °C з додаванням H_2O_2 . Попередня обробка мікрохвильовим

нагріванням привела до підвищення ХСК у 1,44 рази у разі додавання додаткової води в кількості 20 % (SWA20) та у 1,52 рази у разі додавання додаткової води 30 % (SWA30) порівняно з контролем, відповідно. Подібне збільшення у 1,35 і 1,67 разів отримано для зразків SWA20 і SWA30 з додаванням H_2O_2 при температурі 85 °С.

Експерименти проводили шляхом нагрівання зразків за допомогою мікрохвильового випромінювання від кімнатної температури до 115, 145 і 175 °С протягом 40 хв. Для сумісної мікрохвильово-хімічної обробки зразки змішували з H_2O_2 у кількості 0,38 і 0,66 г H_2O_2 /г сухої речовини ТПВ і нагрівали до 85°С. В цілому, вся органічна фракція з ТПВ SWA20, попередньо оброблена за 115 °С або 145 °С, дала найкращі результати по кумулятивному вилученню органічних речовин порівняно з контролем. З іншого боку, попередня обробка за 145 °С і 175 °С була найбільш ефективною, якщо розглядати лише вільну рідку фракцію, що виділяється з цілої органічної фракції ТПВ під час обробки. На основі порівняння з контролем SWA20 був більш перспективним порівняно з SWA30, враховуючи швидкість утворення метану [11].

Остання обробка, яку буде розглянуто, це хімічна. Хімічна обробка використовується для руйнування зв'язків у клітинній стінці рослин за допомогою сильних кислот, лугів або окиснювачів. Обробка лугом вважається кращою хімічною обробкою порівняно з іншими методами обробки. Під час обробки лугом основними реакціями, які відбуваються з субстратом, є сольватація та омилення, що викликає набухання твердих речовин. Внаслідок цього площа поверхні збільшується, і субстрати стають легше доступними для анаеробів. Вчені [12] продемонстрували підвищення ефективності анаеробного розкладання органічної фракції ТПВ після попередньої лужної обробки $Ca(OH)_2$. Додавання 62,0 у кількості $Ca(OH)_2$ моль/дм³ та тривалість обробки 6 год забезпечило збільшення розчинного ХСК на 11,5% від загального ХСК. Подальше додавання реагенту зумовило зниження рівня розчинення, що автори пояснюють утворенням комплексних нерозчинних сполук. Проте, у цьому самому дослідженні лужна попередня обробка, за найкращих умов, дала змогу отримати вихід метану з попередньо оброблених відходів анаеробного зброджування 0,15 м³ CH_4 з 1 кг органічної фракції ТПВ, що відповідало 172,0% від контролю.

Висновки. Ефективність, економічність та вплив на навколишнє середовище є ключовими факторами, які необхідно враховувати для вибору стратегії обробки органічної фракції твердих побутових відходів перед анаеробним зброджуванням. Для різних типів і походження біомаси доступні різні типи технологій обробки, включаючи фізичні, механічні, хімічні, біохімічні, термічні та їх комбінації, які спрямовані в основному на руйнування клітинних стінок, зокрема целюлозовмісної компоненти сировини.

Було розглянуто способи попередньої обробки сировини: мікрохвильове нагрівання та обробку пероксидом водню з мікрохвильовим нагріванням, механічну обробку та хімічну обробку з використанням лугу.

Переваги лужної обробки – це низькі капітальні витрати та високий вихід метану, який може досягти значень до 100% вищих, ніж у контролі. Проте, якщо

потрібно переробляти велику кількість відходів, то експлуатаційні витрати у разі застосування цього методу досить високі. Також можливе утворення токсичних речовин.

Переваги мікрохвильового нагрівання: можливість забезпечення стабілізації анаеробного процесу та висока ефективність у покращенні розчинення органічних речовин. Проте, у разі мікрохвильової обробки можливе утворення сполук, які важко розкладаються, що призводить до загального зниження виходу метану. Також, мікрохвильова обробка потребує високих енерговитрат.

Методи механічної обробки, хоча і мають нижчу ефективність руйнування складних біополімерів порівняно з хімічними чи фізико-хімічними, проте підходять для різноманітної за складом сировини та, як правило, не призводять до утворення побічних токсичних продуктів.

Вибір технології попередньої обробки органічної фракції ТПВ має базуватися на загальному складі ТПВ, масштабах виробництва, а також технологічних можливостях підприємства.

Список використаної літератури:

1. Wilson D. C., Velis C. A. Waste management – still a global challenge in the 21st century: An evidence-based call for action. *Waste Management & Research*. 2015. Vol. 33, no. 12. P. 1049–1051. URL: <https://doi.org/10.1177/0734242x15616055>
2. Kaza, S., Yao, L.C., Bhada-Tata, P., Van Woerden, F. What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. Washington, DC, USA: World Bank Publications, 2018. ISBN 1-4648-1347-7. URL: <http://hdl.handle.net/10986/30317>
3. European Environment Agency. Bio-Waste in Europe: Turning Challenges into Opportunities; Publications Office: Luxembourg, 2020. ISBN 978-92-9480-223-1. URL: <https://doi.org/10.2800/630938>
4. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of The Council of 19 November 2008 on Waste and Repealing Certain Directives; Publications Office of the European Union: Luxembourg, 2008; pp. 3–30.
5. European Union. (2019). Communication from the commission to the European Parliament, the council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: A Clean Planet for all: A European strategic long-term vision for a prosperous, modern, competitive and climate neutral economy. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=COM%3A2019%3A640%3AFIN>
6. IRENA (2020), Global Renewables Outlook: Energy transformation 2050 (Edition: 2020), International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. ISBN 978-92-9260-238-3. URL: www.irena.org/publications
7. Peters, D.; van der Leun, K.; van Tilburg, J.; Berg, T.; Schimmel, M.; van der Hoorn, I.; Buseman, M.; Staats, M.; Schenkel, M.; Ur Rehman Mir, G. Gas Decarbonisation Pathways 2020–2050: Gas for Climate; Guidehouse: Utrecht, The Netherlands, 2020.
8. Takdastan A, Movahedian H, Jafarzadeh N, Bina B. The efficiency of anaerobic digesters on microbial quality of sludge in Isfahan and Shahinshahr wastewater treatment plant. *J. Environ. Health Sci.* 2005;2(1):56–59.
9. Rodriguez, C., Alaswad, A., El-hassan, Z., and Olabi, A. G. Mechanical pretreatment of waste paper for biogas production. *Wast. Manag.* 2017. Vol. 68, P. 157–164. URL: [10.1016/j.wasman.2017.06.040](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.040)
10. Zhu, J. Y., and Pan, X. J. Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: technology and energy consumption evaluation. *Bioresour. Technol.* 2010. Vol. 101, P. 4992–5002. URL: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.007>
11. Shahriari, H., Warith, M., Hamoda, M., & Kennedy, K. J. *Anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste combining two pretreatment modalities, high temperature microwave and hydrogen peroxide.* *Waste Management*, 2012. Vol. 32, no. 1., P. 41–52. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.08.012>
12. López Torres, M., and Espinosa Lloréns Mdel, C. Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes. *Waste Manage.* 2008. Vol. 28, P. 2229–2234. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.10.006>