

Aerobno kompostiranje otpadaka voća i povrća: modeliranje procesa

KUI 5/2003
Prispjelo 11. siječnja 2002.
Prihvaćeno 12. rujna 2002.

F. Briški, Z. Gomzi, A. Hublin i M. Vuković

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Kompostiranje mješavine otpadnog voća i povrća uz dodatak plodnog tla, koje je poslužilo kao cjepivo, provedeno je pri različitim protocima zraka i različitim veličinama čestica otpada. Pokuši su provedeni u adijabatskim protočnim kolonskim reaktorima. Temperatura zraka na ulazu i izlazu iz reaktora te u kompostištu praćena je kontinuirano tijekom 14 dana. Koncentracija ugljikovog dioksida određivana je svakodnevno. Rezultati pokusa pokazuju da je zadovoljavajuća razgradnja odabranog čvrstog otpada postignuta pri protoku zraka od $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ i prosječnoj veličini čestica $3 \times 5 \times 10 \text{ mm}$. Za vrijeme kompostiranja uočena je promjena broja mezofilnih i termofilnih mikroorganizama u mješovitoj kulturi. Nakon 14 dana biorazgradljivi dio supstrata se razgradio, a kao rezultat toga nastalo je oko 40 % ugljikovog dioksida. Volumen nastale mješavine komposta i tla bio je oko 50 % manji u odnosu na početni volumen mješavine supstrata i tla.

Predložen je matematički model razgradnje čvrstog otpada u protočnom kolonskom reaktoru. Za brzinu kompostiranja pretpostavljen je jednostavni empirijski i Michaelis-Mentenov kinetički model. Bolje slaganje dobiveno je uz empirijski kinetički model $r_s = kw_s^n$.

Ključne riječi: Aerobno kompostiranje, otpaci voća i povrća, adijabatski protočni kolonski reaktor, modeliranje procesa

Uvod

Jedan od mnogih izazova s kojima se danas suočjavaju inženjeri u zaštiti okoliša je postupanje s čvrstim otpadom organskog podrijetla, odnosno njegovo zbrinjavanje, bilo da se radi o industrijskom ili gradskom otpadu. Poznato je da su odlagališta u posljednjih nekoliko dekada bila prihvatišta najvećeg dijela čvrstog otpada. Međutim, danas takvog otpada ima sve više, dok su mnoga odlagališta već popunjena, pa je sve teže naći slobodnog prostora za otvaranje novih. U Republici Hrvatskoj su službena odlagališta u pravilu neuređena i kod većine postoji znatan negativan utjecaj na okoliš.¹ Velik volumen otpada u odlagalištu zauzimaju otpaci iz vrta, otpaci hrane, otpaci prehrambene industrije i papir, koji su organskog podrijetla, te se mogu razgraditi u kompost. Proces biorazgradnje organske frakcije čvrstog otpada je spor u odlagalištima jer je otpad prekriven slojem tla, pa je vrlo malo kisika dostupno. Za potpunu razgradnju otpada u kraćem vremenu potreban je veći dotok kisika.

Svrha kompostiranja je biorazgradljivi organski otpad biološki pretvoriti u stabilni oblik, kao i uništiti patogene mikroorganizme koji su štetni za ljude. Kompostirati se mogu čvrste ili polučvrste tvari, što kompostiranje čini jedinstvenim među svim procesima biološkog stabiliziranja organske tvari, koji se primjenjuju u sanitarnom i bio-kemijskom inženjerstvu. Pri aerobnom kompostiranju biorazgradnja organske tvari teče uz prisutnost kisika, odnosno zraka. Glavni produkti metabolizma su ugljikov dioksid, voda, toplina i kompost, tvar poput prirodnog humusa.^{2,3}

U procesu kompostiranja organske tvari sudjeluju različite grupe mikroorganizama. U prvih nekoliko dana temperatura se može povećati i iznad 65°C , jer se razvija toplina uzrokovanu egzotermnim reakcijama razgradnje supstrata uz prisutnost mikroorganizama. Na početku razgradnje za taj su porast odgovorne bakterije kao i termofilni aktinomiketi. Nakon postignute "vršne topline", brojni askomiceti i deuteromiceti s pomoću celulolitičkih enzima dalje razgrađuju supstrat tijekom sljedećih 10 do 20 dana. Tijekom te produžene faze početni supstrat može izgubiti do 50 % od svoje početne suhe mase, uključujući dvije trećine osnovnih komponenata kao što su celuloza i hemiceluloza.^{4,5}

Sustavi za kompostiranje mogu se podijeliti na nereaktorske i reaktorske.³ U nereaktorske sustave ubraja se metoda "windrow" (protresanje i prozračivanje sloja supstrata) i supstrat u stogu (statičan) koji se povremeno razgrće kako bi se omogućio pristup zraka. Reaktorskih sustava ima različitih izvedbi. Obično su izvedeni kao okomiti kolonski reaktori koji po načinu rada mogu biti šaržni ili kontinuirani, a mogu biti smješteni i horizontalno ili nagnuto. Mnogobrojni su čimbenici koji utječu na proces aerobnog kompostiranja, od kojih su važniji granulometrijski sastav, temperatura, udjel vlage, pH-vrijednost, prozračivanje te omjer ugljika i dušika (C:N) u supstratu.^{2–4,6} Reaktorski sustavi su općenito prihvatljiviji od nereaktorskih sustava, jer omogućavaju bolju kontrolu koja se odnosi na zaštitu okoliša, kao što je nastajanje mirisa, plinova, prašine i opći izgled okoliša. Sve to može u mnogim slučajevima opravdati višu cijenu ulaganja.

Za proučavanje mehanizama kompostiranja i kompleksnosti kompeticijskih procesa te za istraživanje kinetike kom-

postiranja odabiru se reaktorski sustavi.^{7,8} Većina podataka može se dobiti odabirom laboratorijskih reaktora, u kojima se temperatura, pH-vrijednost, sadržaj vlage i slobodan prostor zraka održavaju stalnim, odnosno unutar određenih granica jer bilo koji od njih može ograničiti sustav ukoliko se proces pravilno ne vodi.^{3,6,9–12}

Cilj ovog rada nalazi se u eksperimentalnoj provedbi aerobnog kompostiranja mješavine otpadnog voća i povrća u protočnom adijabatskom kolonskom reaktoru te predlaganju reaktorskog i kinetičkog modela koji se mogu verificirati dobivenim eksperimentalnim rezultatima.

Materijal i metode

Mješavina supstrata

Za supstrat su odabrani različiti otpaci hrane iz domaćinstva (ostaci jabuke, kruške, limuna, mandarinke, kiwija, celeria, mrkve, krumpira, zelja, luka i zelene salate). Supstrat je usitnjen tako da su čestice bile prosječne veličine 1x3x5 mm i 3x5x10 mm. Plodno tlo uzeto sa Sljemeđa poslužilo je kao pogodan izvor mikroorganizama (cjepivo) za proces kompostiranja. Mineralna sol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ poslužila je kao izvor dušika i fosfora.

Aparatura

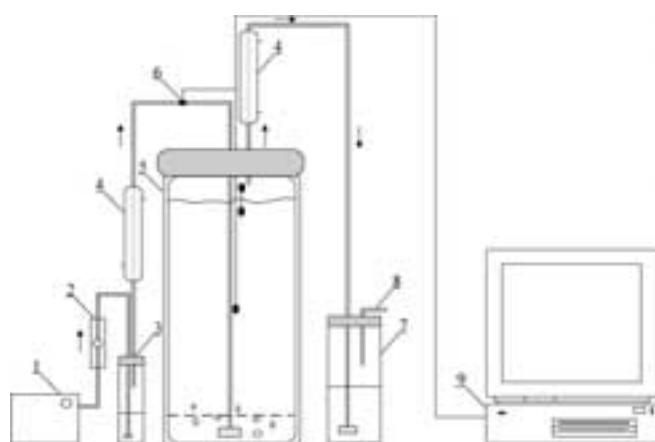
Za laboratorijski reaktor poslužila je termos boca^{6,13} volumena 1 dm³, koja je modificirana tako da je zatvorena gumenim čepom s otvorima za dovod zraka, za termometre (podjela skale 0,1 °C), odnosno za temperaturna osjetila te za odvod smjese CO₂ i zraka (slika 1). Dno reaktora bilo je ispunjeno PVC strugotinama, kako bi se osiguralo bolje prozračivanje supstrata. S membranskom pumpom HI-TOP 1500 kroz mjerilo protoka (rotametar 0,1–1,0 LPM, Cole-Parmer) uvodio se zrak. Prije ulaza u sam reaktor zrak prolazi kroz ispiralicu s vodom i hladilo kako bi se postigla stalna vlažnost zraka na ulazu. Isto tako na izlazu

iz reaktora zrak prolazi kroz povratno hladilo hlađeno vodovodnom vodom kako bi se višak vlage mogao ponovno uvesti u sustav. Na taj je način osigurana stalna vlažnost zraka na ulazu odnosno izlazu iz reaktora. Mješavina supstrata i plodnog tla prozračivala se kroz cjevčiću sa sintezom na kraju, uvedenu do dna reaktora. Razvijeni CO₂, kao produkt razgradnje supstrata, apsorbirao se prolazom izlazne smjese plinova kroz posebnu posudu u kojoj se nalazila 1 mol dm⁻³ NaOH. Temperaturna osjetila, termoparovi Ni-CrNi, postavljena su na ulazu u reaktor, u sredini mase supstrata i pri površini supstrata te na izlazu iz reaktora, a bila su povezana s računalom, odnosno pisačem preko akvizicijskog modula.

Metode rada

Za prvi pokus pripremljena je mješavina koja je sadržavala 300 g supstrata prosječnih veličina čestica 1 x 3 x 5 mm, odnosno 3 x 5 x 10 mm s prosječnim udjelom vlage od 78,5 %, 200 g tla (izvor mikroorganizama) prosječnog sadržaja vlage od 50,3 % i 4,5 g soli $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Mješavina supstrata dobro je homogenizirana pa je početni udjel vlage iznosio 64,4 % uz maseni omjer ugljika i dušika 30,6:1, što je optimalno za aerobno kompostiranje. Reaktori su napunjeni s ovako pripremljenim supstratom i proces kompostiranja praćen je tijekom prvih 7 dana. Promjena temperature u reaktoru svakodnevno je očitavana na skali termometra. Protok zraka bio je različit u pojedinim pokusima i iznosio je 5, 10, i 20 dm³ h⁻¹. U jednom reaktoru kompostiranje je provedeno bez dotoka zraka.

Ostali pokusi izvedeni su uz protok zraka od 10 dm³ h⁻¹, veličini čestica supstrata 3 x 5 x 10 mm pri početnoj pH-vrijednosti 7,27 te ulaznoj temperaturi zraka između 21 i 22 °C tijekom 14 dana. Promjena temperature tijekom pokusa praćena je temperaturnim osjetilima. Masa nastalog CO₂ svakodnevno je određivana kvantitativno volumetrijskom metodom. Ugljikov dioksid nastao kompostiranjem, odnosno u slijepoj probi, svakodnevno se određivao titriranjem alikvotnog volumena 1 mol dm⁻³ NaOH s 1 mol dm⁻³ HCl, a rezultat je izražen u g CO₂/24 h.¹⁴



Slika 1 – Shematski prikaz bioreaktora za aerobno kompostiranje – 1. dovod zraka; 2. mjerilo protoka; 3. ispiralica; 4. hladila; 5. bioreaktor; 6. temperaturna osjetila; 7. apsorpcija CO₂; 8. odvod zraka; 9. računalo

Fig. 1 – Schematic diagram of a bioreactor for aerobic composting – 1. air inlet; 2. flow meter; 3. humidifier; 4. condensers; 5. bioreactor; 6. thermocouples; 7. absorption of CO₂; 8. air outlet; 9. computer

Za dobivanje krivulje rasta mikroorganizama postavljeno je 6 istovjetnih reaktora, koji su u određenim vremenskim razmacima, jedan po jedan izuzimani iz pokusa i rastavljeni. Po 1 g uzorka suspendirano je u 100 cm³ fiziološke otopine i homogenizirano na magnetnom mješalu tijekom 30 min. Iz priređenih suspenzija načinjena je serija decimalnih razrjeđenja (u omjeru 1 : 10). Po 1 cm³ uzorka iz određenog razrjeđenja prenosi se u Petrijevu zdjelicu i zalije s malt agarom za uzgoj fungi odnosno hranjivim agarom za uzgoj bakterija proizvođača Biolife, Milano. Za određivanje mezofilnih mikroorganizama Petrijeve zdjelice su inkubirane pri 28 °C/72 h za funge i 37 °C/48 h za bakterije, a za termofilne mikroorganizme inkubacija je provedena pri 55 °C/48–72 h. Kolonije porasle na čvrstim hranjivim podlogama su izbrojane, a rezultat izražen kao broj kolonija u 1 g mješavine supstrata ili komposta. Udjel vlage je određivan na početku i na kraju procesa kompostiranja. Masejni udjel vlage u mješavini supstrata i kompostu izračunat je iz razlike mase prije i nakon sušenja uzorka pri 105 °C do konstantne mase. Nakon toga su uzorci žareni pri 550 °C do konstantne mase. Razlika u masama između sušenog i žarenog uzorka predstavlja masu hlapljivih organskih tvari.

To je upravo ona masa tvari koja se može biološki razgraditi. Prije početka procesa kompostiranja određen je volumen mješavine supstrata pomoću graduiranog cilindra. Na kraju procesa kompostiranja sadržaj reaktora je kvantitativno prenesen u isti cilindar u kojem je izmjerena i konačni volumen. Usporedno je bio postavljen i jedan reaktor bez supstrata za slijepu probu, što je nužno za izračunavanje udjela CO_2 koji ulazi u reaktor zajedno sa zrakom, a koji nije produkt biokemijske reakcije. Svi pokusi su ponovljeni tri puta.

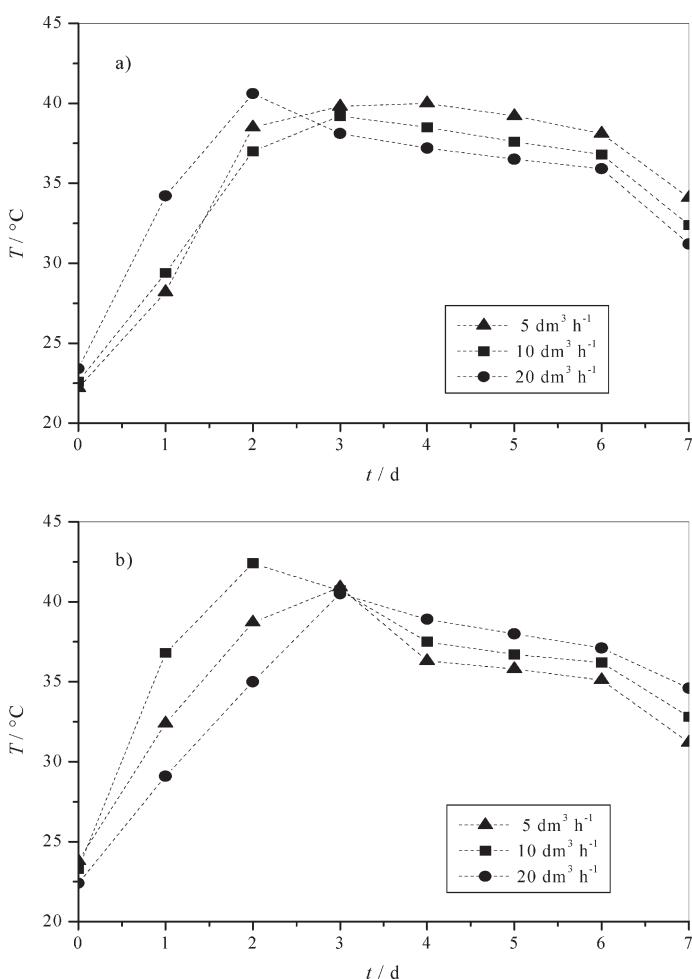
Rezultati i rasprava

Količina, sastav i omjer mješavine supstrata bili su približno jednaki za sve pokuse. U prvom pokusu istražen je utjecaj protoka zraka ($0, 5, 10$ i $20 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$) i utjecaj veličine čestica supstrata ($3 \times 5 \times 10 \text{ mm}$ i $1 \times 3 \times 5 \text{ mm}$) na proces kompostiranja (slika 2). U pokusu s većim česticama supstrata i protoku zraka od $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ nakon drugog dana temperatura u sredini kompostišta povećala se na $42,3^\circ\text{C}$ (slika 2b). Nakon toga vrijednosti temperature su se postupno smanjivale tijekom sljedećih dana do $35,3^\circ\text{C}$. Pri protocima od $5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ i $20 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ najveća vrijednost od

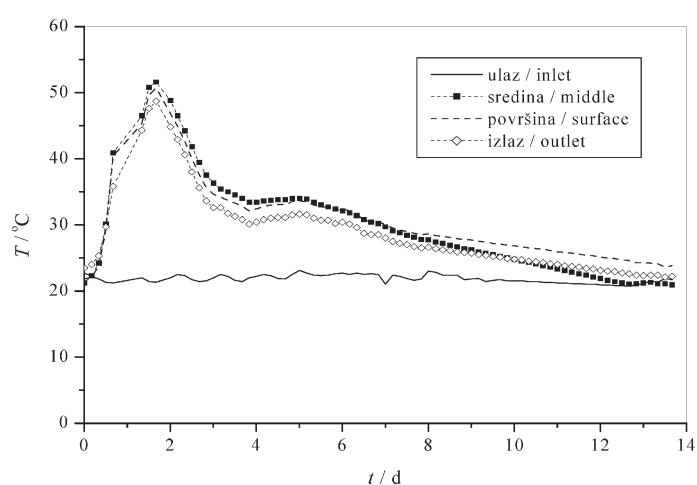
$40,8^\circ\text{C}$ zabilježena je tek nakon trećeg dana, što je u skladu s literaturom.^{3,6} Utvrđeno je da je veličina čestica $3 \times 5 \times 10 \text{ mm}$ povoljnija za odabrani proces kompostiranja. Za manje čestice je bio potreban protok zraka od $20 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ (slika 2a) kako bi temperatura u sredini kompostišta dostigla vrijednost od $41,2^\circ\text{C}$ nakon dva dana, dok je pri manjim protocima ta temperatura očitana tek nakon tri dana. Sitnije čestice zgušnjavaju masu za kompostiranje, pa je slabiji prijenos kisika do površine čestice odnosno do mikroorganizama.³ Tijekom procesa kompostiranja zrak ima višestruku ulogu. On opskrbljuje mikroorganizme kisikom, uklanja vlagu iz mase koja se kompostira te odvodi toplinu.^{6,8}

Stoga je za daljnje pokuse odabran protok zraka od $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ i veličina čestica $3 \times 5 \times 10 \text{ mm}$. Promjena temperature tijekom 14-dnevnog kompostiranja praćena je temperaturnim osjetilima koja su bila povezana preko akvizicijskog modula s računalom. Svakih 6,4 minute bilježena je promjena temperature zraka na ulazu i na izlazu iz reaktora te u sredini i pri vrhu mješavine supstrata kao ključnog čimbenika tog procesa. Vrijednosti temperature u bioreaktoru naglo su se povećale tijekom prva dva dana pokusa i dostigle vrijednost od 51°C (slika 3). Nakon toga su se vrijednosti temperature smanjivale do osmog dana i iznosile oko 30°C . U prva tri dana pri izrazitoj biorazgradnji supstrata nastajala je najveća masa CO_2 . Kako je bivalo manje supstrata dostupnog mikroorganizmima, i količina oslobođenog CO_2 (slika 4) se smanjivala. U odnosu na početnu masu mješavine supstrata (suha tvar) nastalo je 40 % ugljikovog dioksida. Pri tome treba naglasiti da je količina nastalog CO_2 izravno povezana s razgradljivosti supstrata. Kako se proces biorazgradnje usporava, smanjuju se vrijednosti temperature te dolazi do daljnog hlađenja komposta.

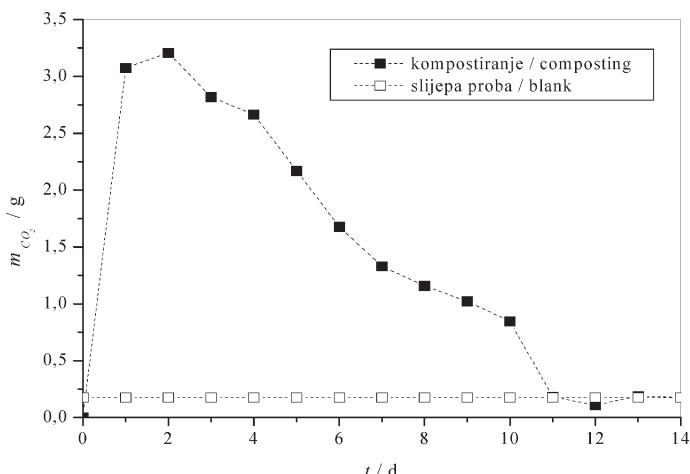
Prema literaturnim podacima^{3,8,10} na početku kompostiranja razgrađuju se lakorazgradljivi jednostavni ugljikohidrati, pri čemu se i broj mikroorganizama povećava uz nastajanje metaboličke topline. Zatim slijedi hidroliza i asimilacija polimernih spojeva, što je relativno spor proces. Pri



Slika 2 – Utjecaj veličine čestica $1 \times 3 \times 5 \text{ mm}$ (a) i $3 \times 5 \times 10 \text{ mm}$ (b) supstrata i različitih protoka zraka na temperaturni profil u šaržnom reaktorskom sustavu kompostiranja tijekom prvih sedam dana
Fig. 2 – Effect of particle size $1 \times 3 \times 5 \text{ mm}$ (a) and $3 \times 5 \times 10 \text{ mm}$ (b) of substrate and different airflow on the temperature profile in a batch reactor composting system during first seven days



Slika 3 – Promjena temperature zraka na ulazu i izlazu iz reaktora tijekom 14 dana (veličina čestica $3 \times 5 \times 10 \text{ mm}$, protok zraka $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$)
Fig. 3 – Temperature variation of air at the inlet and outlet of reactor, in the middle and near the surface of composting mass during 14 days (particle size $3 \times 5 \times 10 \text{ mm}$, air flow rate $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$)



Slika 4 – Masa nastalog CO_2 kao rezultat biorazgradnje supstrata tijekom 14 dana kompostiranja

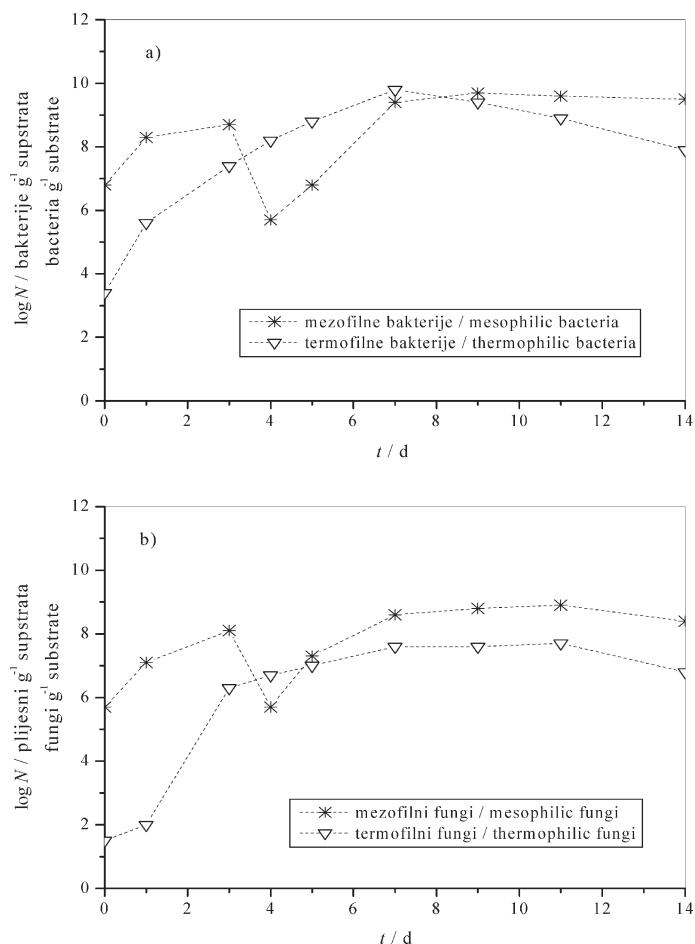
Fig. 4 – Mass of carbon dioxide development due to the substrate biodegradation during 14 days of composting.

tome nastaje sve manje metaboličke topline, dok se na kraju temperatura u kompostištu ne izjednaci s temperaturom u okolišu. Hidrolizom i cijepanjem organskih spojeva nastaju proizvodi H_2O , CO_2 i određena količina metaboličke topline, koja je produkt biokemijske aktivnosti mikroorganizama koji rastu na dostupnom lako razgradljivom supstratu. Tijekom kompostiranja važno je u kraćim vremenskim razmacima pratiti promjenu temperature u kompostištu, što je uočeno uspoređujući prvi i drugi pokus (slike 2b i 3). Ukoliko se samo jednom dnevno očitava temperatura, tada se pri interpretaciji rezultata, kao kod temperaturne krivulje, može izgubiti bitan podatak kao što je maksimalna temperatura unutar reaktora (slika 2b). Shodno tome, u reaktorskim sustavima važno je ugraditi temperaturna osjetila povezana s računalom, kako bi svi podaci bili pohranjeni i na osnovi tih vrijednosti točno obrađeni rezultati. Također, ako se temperatura u prvih nekoliko dana ne poveća iznad 40°C , tada se supstrat sporije razgrađuje, a patogeni mikroorganizmi ne bivaju uništeni te ostaju u kompostu. Međutim, ukoliko temperatura u supstratu prijeđe 70°C , većina mikroorganizama biva inaktivirana, pa tek kada se temperatura u kompostištu snizi, iz spora se ponovno razvijaju vegetativni oblici mikroorganizama.¹¹ Zato je temperatura oko 55°C optimalna za aerobno kompostiranje.^{3,8}

Tijekom procesa kompostiranja praćena je promjena broja živih mezofilnih i termofilnih mikroorganizama (slika 5), koji rastu u rasponu temperature od 20 do 40°C odnosno od 45 do 90°C . Promjenom temperature u reaktoru dolazi do promjene broja i vrsta članova u mješovitoj kulturni mikroorganizama koji sudjeluju u razgradnji supstrata. Tako broj mezofilnih bakterija raste od $5,0 \cdot 10^6 \text{ g}^{-1}$ do $4,8 \cdot 10^8 \text{ g}^{-1}$ supstrata u prva tri dana. Trećeg dana se broj mezofilnih bakterija smanjuje za dvije potencije jer je temperatura u kompostištu iznad 50°C . Od petog dana uočava se ponovni rast broja mezofilnih bakterija, jer je temperatura u kompostištu postala optimalna za rast upravo ove grupe bakterija. Jedanaestog dana pokusa taj broj iznosi $7,7 \cdot 10^{10} \text{ g}^{-1}$ supstrata. Zatim se broj živih bakterijskih stanica smanjuje do kraja pokusa. Za razliku od mezofilnih bakterija, zbog nagle promjene temperature u reaktoru od 22 do 51°C , u prva tri dana uočava se ekspon-

nencijski rast termofilnih bakterija od $2,3 \cdot 10^3 \text{ g}^{-1}$ do $2,0 \cdot 10^7 \text{ g}^{-1}$ supstrata. Njihov broj se i dalje povećava do sedmog dana, a nakon toga dolazi do redukcije broja bakterija (slika 5a) što je u skladu s objavljenim podacima.⁶ Bakterije su uglavnom odgovorne za početak procesa kompostiranja jer troše dostupne topljive hranjive tvari, pri čemu nastaje metabolička toplina.^{11,15} Praćenjem broja mezofilnih i termofilnih fungi dobiva se slična krivulja rasta kao i ona kod bakterija. Međutim, za razliku od bakterija, tek trećeg dana pokusa dolazi do eksponencijskog rasta termofilnih fungi (slika 5b) u odnosu na njihov početni broj (od $2 \cdot 10^2 \text{ g}^{-1}$ do $1 \cdot 10^7 \text{ g}^{-1}$ supstrata), što se može objasniti njihovim sporijim rastom. Ta grupa mikroorganizama s pomoću celulolitičkih enzima provodi daljnju razgradnju supstrata.

Krajnji produkt tog procesa je kompost, odnosno u ovom slučaju mješavina komposta i tla. Na kraju pokusa, kada su rastavljeni svi laboratorijski reaktori, uočena je razlika između aerobnog i anaerobnog procesa kompostiranja (rezultati nisu grafički prikazani). Tijekom 14 dana mješavina supstrata u aerobno vođenim uvjetima se razgradila i volumen se dvostruko smanjio u odnosu na početni volumen supstrata i tla. Nasuprot tome, u anaerobnom reaktoru je veća količina supstrata ostala nerazgrađena i zadržala prvobitni izgled čestica supstrata.



Slika 5 – Krivulja rasta mješovitih kultura bakterija (a) i pljesni (b) tijekom 14 dana kompostiranja supstrata

Fig. 5 – Growth curve of mixed bacteria culture (a) and fungi (b) during 14 days of composting

Modeliranje procesa kompostiranja

Laboratorijski bioreaktor pripada grupi cijevnih (kolonskih) reaktora u nestacionarnom radu. Razgradnja organskog materijala (supstrata) djelovanjem mikroorganizama je spora reakcija, što se može uočiti iz povišenja temperature tijekom kompostiranja. Te su reakcije u osnovi oksidacije kisikom, pa prema tome i egzotermne. Prema tome, proces razgradnje zahtjeva odgovarajuću količinu kisika dobivenu iz zraka. Uspoređujući količinu kisika koja je potrebna u danom trenutku kompostiranja s količinom kisika koja protjeće kroz reaktor, moguće je zaključiti da je razlika između ulazne i izlazne koncentracije kisika u zraku minimalna te pretpostaviti da je unutar reaktora koncentracija kisika prostorno svugdje ista. Tada se reaktorski model može aproksimirati s modelom protočnog kotlastog reaktora u nestacionarnom radu s obzirom na kisik (PKRn) te modelom kotlastog reaktora s obzirom na masu komposta. Unijeti supstrat na početku kompostiranja u reaktor u osnovi se sastoji iz organskog materijala i vode. Tijekom kompostiranja troši se kisik a nastaju plinovi, pretežito ugljikov dioksid i nešto malo amonijaka na početku razgradnje te različiti tekući i čvrsti produkti razgradnje. Na osnovi bilančne jednadžbe (opisano dolje) vidi se da su mase ulaznog materijala i mase produkata, gledajući u cijelini, iste na početku i na kraju razgradnje. Iz tih se razloga može pretpostaviti model kotlastog reaktora s obzirom na supstrat kao reaktant. Biokemijskom reakcijom organski supstrat prelazi u kompost, pri čemu se troši kisik, a nastaje H_2O , CO_2 i kompost, a zbog egzotermne reakcije dolazi do oslobođanja topline.

Bilanca mase

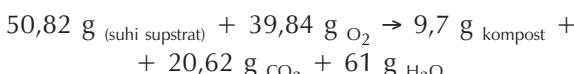
Jednadžba koja opisuje oksidaciju organske frakcije (polisaharida) u čvrstom otpadu može se prikazati sljedećom općom jednadžbom:⁶



$$162 \text{ g} \rightarrow 192 \text{ g}$$

$$1 \text{ g} \rightarrow 1,18 \text{ g } O_2 \text{ g}^{-1} \text{ organske tvari}$$

Za provedene pokuse biokemijske oksidacije mješavine odabranog supstrata za koji nije načinjena elementarna analiza, ali se pretpostavlja da je veći dio organske frakcije polisaharid, bilanca mase može se prikazati jednadžbom:



Iz ove se bilance vidi da je za biorazgradnju supstrata izraženog preko mase suhe tvari dovoljna mala količina kisika iz zraka. Međutim, tijekom aerobnog kompostiranja zrak je osim za biološku aktivnost potreban i za uklanjanje vlage iz mase koja se kompostira. Osim toga, zrak je također potreban i za uklanjanje metaboličke topline kako bi se sprječio razvoj previsoke temperature (iznad 65 °C) u bioreaktoru.^{3,6} Zbog toga je za uspješno kompostiranje bilo potrebno osigurati kontinuirani protok zraka od 10 dm³ h⁻¹.

Proces biorazgradnje organskih tvari pomoću kisika iz zraka vrlo je složen s obzirom na kemizam i s obzirom na prisutne procese prijenosa tvari između sve tri prisutne faze. Brzina reakcije mijenja se s vremenom zavisno o životnom ciklusu, vrsti i broju mikroorganizama, zatim o temperaturi te o makrokinetičkim značajkama sustava (hidrodinamici, promjeni strukture materijala i poroznosti). Nedefiniranost ulaznog organskog materijala dodatno otežava egzaktno formuliranje kinetike reakcije koja se sigurno mijenja s promjenom sastava materijala za kompostiranje. Navedene značajke sustava ukazuju kako se modeliranje procesa mora osnivati na pojednostavljenim predodžbama, kako o kemizmu procesa tako i o ostalim značajkama eksperimentalnog reaktora.

Sljedeće pretpostavke uzete su u obzir pri izvođenju modela:

- Proces se vodi adijabatski, što je ostvareno dobrom izolacijom reaktora.
- Protok zraka je konstantan za vrijeme kompostiranja.
- Zrak koji ulazi u sustav ima isti parcijalni tlak vodene pare kao i na izlazu iz sustava.
- Brzina kompostiranja izražena je formalno kao brzina prijelaza početne mase suhog supstrata u kompost, ne uzmajući pri tome sastav ishodnog materijala, odnosno

$$r_s = f(w_s, T). \quad (1)$$

– Ukupna masa materijala unijetog u reaktor ne mijenja se tijekom reakcije.

– Brzina razgradnje (oksidacije) je spora reakcija, tako da se može pretpostaviti jednakom na bilo kojem mjestu unutar sloja.

Tada je bilančna jednadžba s obzirom na masu komposta unutar reaktora dana s izrazom:

$$r_s = -(dw_s/dt) = -\frac{dm_s}{dt} \frac{1}{m_0} \quad (2)$$

dok je bilanca kisika prikazana jednadžbom

$$dn_K/dt = F_{Ku} - F_{Ki} - r_K m_0 \quad (3)$$

– Bilanca topline uzima u obzir adijabatsko vođenje procesa te je prikazana jednadžbom

$$m_0 c_{ps} (dT/dt) = (-\Delta H_i) m_0 r_s - \rho_z Q_v c_{pz} (T - T_u) \quad (4)$$

– Prava funkcionalna zavisnost brzine reakcije o svim veličinama stanja nepoznata je, ali se mogu predložiti jednostavniji modeli. Pri tome je model a) empirijska jednadžba, dok je model b) dobro poznat Michaelis – Mentenov model⁶

$$\text{a)} \quad r_s = k(T) w_s^n \quad (5)$$

$$\text{b)} \quad r_s = V_m(T) w_s / K_m(T) + w_s \quad (6)$$

U jednadžbi (5) i (6) k, V_m i K_m su konstante općenito zavisne o temperaturi.

Jednadžbe (2), (3), (4) te (5) ili (6) čine osnovni reaktorski model pri procesu kompostiranja. Da bi se model mogao primijeniti i provjeriti eksperimentalno, potrebno je poznавање niza parametara a također i procesnih zadanih veličina. U tablici 1 dani su nužni podaci za primjenu modela.

Tablica 1 – Zadane veličine i značajke procesa
Table 1 – Given dimensions and characteristics of process

Masa vlažnog materijala u reaktoru, m_0	0,30 kg
Mass of wet matter in reactor	
Masa suhog materijala u reaktoru, m_S	0,05 kg
Mass of dry matter in reactor	
Protok zraka, Q_v	10 $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$
Air flow rate	
Toplinski kapacitet zraka, c_{pz}	1,01 $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
Heat capacity of air	
Toplinski kapacitet supstrata, c_{ps}	2,5 $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
Heat capacity of mass in reactor	
Gustoća zraka, ρ_z	1,3 kg m^{-3}
Density of air	
Ulagana temperatura zraka, °C	Zavisno o eksperimentu, 20 – 23 °C
Inlet air temperature	Depending on experiment

Osim tih, unaprijed zadanih veličina potrebno je na osnovi eksperimenta izračunati reakcijsku entalpiju te izabrati kinetički model i procijeniti parametre u tom modelu. Reakcijska entalpija može se izračunati iz eksperimentalnih podataka, odnosno mjerene temperatura unutar mase komposta tijekom reakcije uz pretpostavku adijabatskog vodenja procesa te uz pretpostavku da je oslobođena toplina proporcionalna napredovanju razgradnje organskog materijala. Kraj procesa označen je sniženjem temperature komposta na temperaturu okoline, odnosno ulaznog zraka. Također, mora biti ispunjen zahtjev da se ulagna temperatura zraka tijekom reakcije što manje mijenja a što je u pravilu i postignuto.

Uvrštenjem jednadžbe (2) u jednadžbu (4) dobiva se

$$(-\Delta H_r) dm_s = m_0 c_{ps} dT + \rho_z Q_v c_{pz} (T - T_u) dt \quad (7)$$

odnosno nakon integriranja i sređivanja

$$(-\Delta H_r) = \frac{\rho_z Q_v c_{pz}}{m_0} \int_0^t (T - T_0) dt + (T_K - T_0). \quad (8)$$

Kako je na kraju reakcije $T_K = T_0$, to je drugi član na desnoj strani jednadžbe (8) jednak nuli pa se reakcijska entalpija računa prema

$$(-\Delta H_r) = \frac{\rho_z Q_v c_{pz}}{m_0} \int_0^t (T - T_u) dt \quad (9)$$

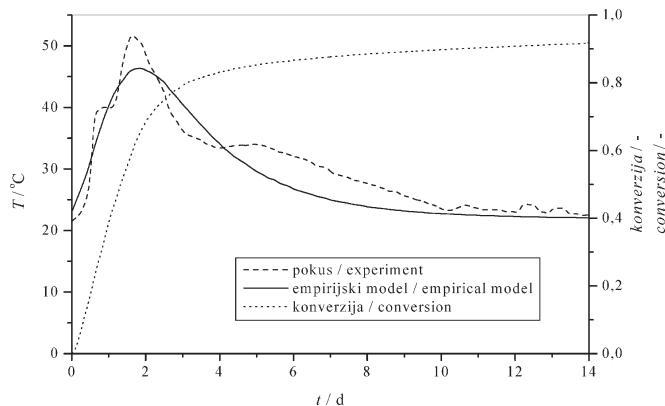
numeričkim rješavanjem integrala na osnovi eksperimentalnih podataka. Izračunate vrijednosti reakcijske entalpije navedene su u tablici 2, iz kojih se vidi da su u redu veličina nađenih u literaturi za tu vrstu mješavine supstrata.¹⁶ Uz činjenicu da je brzina oslobođene topline reakcijom proporcionalna brzini kemijске reakcije, mogu se iz modela izračunati postignute konverzije.

Za procjenu zavisnosti brzine reakcije o temperaturi primijenjen je izraz preuzet iz literature,⁶ odnosno

$$k = k_0 [1,066^{T-20} - 1,21^{T-60}]. \quad (10)$$

Prema tome, model kolonskog reaktora dan je jednadžbama (2), (3) i (4). Ujedno se na osnovi modela mogu procijeniti i kinetički parametri uvrštenjem kinetičkih modela, jednadžbe (5) i (6) u reaktorski. Na osnovi poznatih ulaznih veličina iz tablice 1, izračunate reakcijske entalpije te predložene zavisnosti brzine o temperaturi, jednadžba (10), procijenjeni su kinetički parametri u jednadžbi (5) i (6). Pri tome se koristio ID algoritam procjene parametara¹⁷ koji je prikladan za testiranje modela zadano u obliku diferencijalnih jednadžbi. Bolja slaganja, na osnovi srednjeg kvadratnog odstupanja, dobivena su uz empirijski model prikazan jednadžbom (5), što samo ukazuje na to da je proces kompostiranja presložen da bi se kinetički model mogao predlagati i na osnovi mehanizama koji se obično primjenjuju pri biokemijskim reakcijama.

Rezultati slaganja prvog modela s eksperimentalnim rezultatima drugog pokusa i zavisnost konverzije supstrata izračunate iz modela, jednadžba (2), o vremenu reakcije ukupno tijekom 14 dana prikazani su na slici 6. Rezultati procjene za sva tri pokusa dani su u tablici 2. Kako se vidi, dobivena su dobra slaganja za cijelo vrijeme kompostiranja, što ukazuje na to da je predloženi model procesa kompostiranja dobro izabran, tim više što su bila procjenjivana samo dva kinetička parametra, k_0 i n . Iz grafičkog prikaza može se uočiti da se već u prva tri dana oko 60 % supstrata razgradi, što je u skladu i s izmjerrenom masom ugljikovog dioksida. I to ukazuje da ovaj model dobro opisuje proces aerobnog kompostiranja, odnosno potvrđuje pretpostavku da je oslobođena toplina proporcionalna napredovanju reakcije. Također, odabrani uvjeti provedbe procesa povoljni su za biokemijsku aktivnost prisutnih mikroorganizama.



Slika 6 – Usporedba temperaturnih krivulja dobivenih eksperimentom i modeliranjem procesa te konverzija supstrata tijekom kompostiranja

Fig. 6 – Comparison of temperature curves obtained in the experiment and by modeling the process and substrate conversion during composting

Tablica 2 – Rezultati procjene parametara
Table 2 – Results of estimated parameters

Pokus Experiment	ΔH_r , kJ kg^{-1}	k , s^{-1}	n	SD
1	-1186	0,117	2,411	0,0965
2	-1256	0,109	2,484	0,1253
3	-1058	0,304	1,813	0,2353

Zaključci

Veličina čestica supstrata, kao i protok zraka kroz kolonski adijabatski reaktor znatno utječe na tijek procesa aerobnog kompostiranja. Povoljni uvjeti za dobivanje komposta postaju se pri protoku zraka od $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ i prosječnoj veličini čestica supstrata $3 \times 5 \times 10 \text{ mm}$ tijekom 14 dana. U različitim vremenima kompostiranja uočena je promjena u broju i vrsti mikroorganizama u mješavini supstrata. U početku prevladavaju mezofilni mikroorganizmi koji započinju razgradnju, pri čemu se razvija metabolička toplina. Porastom temperature u reaktoru dolazi do porasta termofilnih mikroorganizama koji dalje provode proces razgradnje supstrata. Na kraju kompostiranja broj mikroorganizama se smanjuje jer više nema dostupnih hranjivih tvari za njihov rast i razmnožavanje.

Za proces kompostiranja predložen je matematički model na osnovi odgovarajućih pretpostavki o reaktoru i reakcijskom sustavu. Eksperimentalno izračunata reakcijska entalpija dobro se slaže s literaturnim podacima za slične sastave ishodne mješavine supstrata. Dobiveno je dobro slaganje modela s eksperimentalnim rezultatima uz empirijski kinetički model, jednadžba (5), što ukazuje na mogućnost primjene modela u realnim uvjetima. Pri tome su moguće izmjene modela zbog posebitosti izmijenjenih reakcijskih uvjeta, tipa reaktora te vrste ishodnog organskog materijala za kompostiranje. Proces aerobnog kompostiranja pogodan je za zbrinjavanje čvrstog otpada organskog podrijetla jer se volumen otpada dvostruko smanjuje u odnosu na početni volumen. Kao produkt reakcije nastaje i znatna količina ugljikovog dioksida. On se može izdvojiti iz smjese plinova na izlazu iz reaktora te pogodno vezati i iskoristiti, kako ne bi došlo do dodatnog onečišćenja atmosfere. Aerobni proces usporedbi s anaerobnim procesom kompostiranja prihvatljivija je metoda zbrinjavanja čvrstog razgradljivog organskog otpada, jer se u kraćem vremenu stabilizira organska tvar, a proizvodi koji pri tom nastaju manje su štetni za okoliš. Stabilizirana organska tvar – kompost može se primijeniti za prekrivanje dnevног otpada na odlagalištu, oplemenjivanje okoliša, u vrtlarstvu, kao i za uređivanje javnih površina i parkova.

Popis simbola List of symbols

c_{pz} – specifični toplinski kapacitet zraka, $\text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
– specific heat capacity of air, $\text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

- c_{ps} – specifični toplinski kapacitet supstrata, $\text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
– specific heat capacity of the substrate, $\text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- F_{Ku} i F_{ki} – molarni protoci kisika na ulazu, odnosno izlazu iz reaktora, mol h^{-1}
– molar air flow at the reactor inlet and outlet, mol h^{-1}
- k – specifična brzina, jednadžba (5) i (10), h^{-1}
– specific rate, Eqs.(5) and (10), h^{-1}
- K_m – konstanta zasićenja supstratom, kg kg^{-1}
– substrate saturation constant, kg kg^{-1}
- k_0 – konstanta u jednadžbi (10), h^{-1}
– constant in Eq.(10), h^{-1}
- m_S – masa suhog supstrata, kg
– mass of dry substrate, kg
- m_0 – početna masa materijala unijetog u reaktor, kg
– initial mass of the substrate, kg
- n – red reakcije u jed. (5), -
– order of the reaction in Eq.(5)
- n_k – množina kisika, mol
– molar amount of oxygen, mol
- Q_v – volumni protok zraka, $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$
– air flow volume, $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$
- r_s – brzina reakcije razgradnje, $\text{kg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$
– degradation rate, $\text{kg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$
- r_k – brzina trošenja kisika, $\text{mol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$
– oxygen depletion rate, $\text{mol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$
- SD – srednje kvadratno odstupanje
– mean square deviation
- t – vrijeme, h
– time, h
- T – temperatura u reaktoru, odnosno temperatura zraka na izlazu iz reaktora, $^\circ\text{C}$
– temperature in reactor, $^\circ\text{C}$, air temperature at the outlet of reactor
- T_0 – temperatura supstrata na početku reakcije, $^\circ\text{C}$
– temperature of substrate at the beginning of reaction,
- T_K – temperatura komposta na kraju reakcije, $^\circ\text{C}$
– temperature of compost at the end of reaction, $^\circ\text{C}$
- V_m – maksimalna brzina reakcije, h^{-1}
– maximum reaction rate, h^{-1}
- w_s – maseni udjel komposta, $m_s m_0^{-1}$, kg kg^{-1}
- ΔH_r – reakcijska entalpija, kJ kg^{-1} supstrata
– reaction enthalpy, kJ kg^{-1} of dry substrate
- ρ_z – gustoća zraka, kg m^{-3}
– air density, kg m^{-3}
- τ – prostorno vrijeme, dani
– space time, day

Literatura References

1. D. Fundrulja, M. Mužinić, V. Tonković, u Z. Milanović (uredn.), *Zbornik radova VI. Međunarodnog simpozija Gospodarenje otpadom*, Zagreb, 15.-17. studeni, 2000, str. 29–38.
2. A. J. Biddlestone, J. D. Cooper, K. R. Gray, *Effluent Treatment and Disposal, IChemE Symposium Series No. 96*, Institution of Chemical Engineers, Rugby, UK, 1986, str. 355–364.

3. A. J. Biddlestone, K. R. Gray, *Process Biochem.* **26** (1991) 275.
4. M. Kayhanian, G. Tchobanoglou, *Wat. Sci. Technol.* **27** (1993) 133.
5. G. Hassouneh, A. Jamrah, K. Qaisi, *Bioprocess Eng.* **20** (1999) 413.
6. R. T. Haug, *Compost engineering*, Ann Arbor Science, Michigan, 1981, str. 87–210., str. 247–274., str. 305–360.
7. J. B. Snape, I. J. Dunn, J. Ingham, J. E. Prenosil, *Dynamic of environmental bioprocesses: modeling and simulation*, VCH, Basel, 1995, str. 319–332.
8. Q. H. Bari, A. Koenig, T. Guihe, *Waste Manage Res.* **18** (2000) 303.
9. J. A. Hogan, F. C. Miller, M. S. Finstein, *Appl. Environ. Microbiol.* **55** (1989) 1082.
10. J. C. Hay, R. D. Kuchenrither, *J. Environ. Eng.* **116** (1990) 746.
11. P. White, M. Franke, P. Hindle, *Integrated solid waste*, Blackie Academic & Professional, London, 1994, str. 193–232.
12. M. Kayhanian, G. Tchobanoglou, *BioCycle* **33** (1992) 58.
13. T. Korolewicz, M. Turek, J. Ciba, J. Cebula, *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 810.
14. D. W. Sundstrom, H. E. Klei, *Wastewater treatment*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1979, str. 318–319.
15. J. W. Deacon, *Modern mycology*, Blackwell Science, Oxford, 1997, str. 191–195.
16. J. Olmsted, G. M. Williams, *Chemistry: The molecular science*, Mosby, St. Luis, 1994, str. 550–587.
17. Z. Gomzi, *Kemijski reaktori*, Hinus, Zagreb 1998, str. 128–145.

SUMMARY

Aerobic Composting of Fruit and Vegetable Leftovers: Modeling the Process

F. Briški, Z. Gomzi, A. Hublin, and M. Vuković

Laboratory scale composting tests of mixture of fruit and vegetable leftovers is conducted under different air flow rates and particle sizes of the substrate. Rich soil was added to composting material as a source of microorganisms and for adjustment of moisture content, while PVC filings as a bulging agent. The moisture of initial waste mixture was 64.4 % and C/N ratio was 30.6 : 1. The experiments were carried out in the adiabatic continuous column reactors. Continuous up-flow aeration was provided by a membrane pump. The temperature during the composting process was continuously monitored by means of the four thermocouples which were connected to a datalogger. They were placed at the inlet and outlet of a reactor, in the middle and near the surface of composting mass. At the beginning and at the end of each composting test analysed were parameters such as moisture content in percentage of wet weight, total solids, volatile solids and volume of the waste mixture and compost, respectively. Furthermore, for the first five days the change in number and groups of microorganisms in the composting mass, was closely monitored. Evolution rate of carbon dioxide was measured daily because it indicates the degradation rate of selected substrate.

The obtained results showed that the adequate biodegradation of selected mixture of fruit and vegetables is achieved at air flow rate $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ and particle size of $3 \times 5 \times 10 \text{ mm}$ (Fig. 3). The changes in number of mesophilic and thermophilic populations in mixed microbial culture are observed at different stages of composting process (Fig. 5). During the first three days in substrate dominated mesophilic bacteria and after that the intensive growth of thermophilic bacteria was observed. Similar results were obtained for thermophilic fungi though they appeared a little bit later because they are slower to initiate growth. After 14 days substrate was biodegraded and as a result 40 % of carbon dioxide evolved (Fig. 4), while the initial volume of waste mixture containing a soil was reduced to about 50 %. For the biodegradation of solid waste in continuous column reactor a mathematical model is proposed. A simple empirical and Michaelis-Menten kinetic model is selected to describe the biodegradation rate of organic waste. Better agreement (Fig. 6) is achieved by empirical kinetic model $r_s = kw_s^n$. Percentage of substrate conversion during 14 days was also calculated by empirical model. It could be seen that during the first three days 60 % of substrate (Fig. 6) was degraded, what is in accordance with the mass of evolved carbon dioxide in that period. These results suggest that selected model describes well the process of aerobic composting of selected substrate and confirms the assumption that released heat is proportional to the progress of biodegradation.

Faculty of Chemical Engineering and Technology,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Croatia

Received January 11, 2002
Accepted September 12, 2002