



Wykorzystanie mikrobiologicznych ogniw paliwowych w produkcji bioelektryczności z odpadów płynnych z przemysłu mleczarskiego

Paweł P. Włodarczyk¹, Barbara Włodarczyk¹, Stanisław Famielec², Mateusz Malinowski²

¹Instytut Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Uniwersytet Opolski

²Katedra Inżynierii Bioprocusów, Energetyki i Automatykacji, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

e-mail: mateusz.malinowski@urk.edu.pl

Wprowadzenie

Przemysł mleczarski stanowi jeden z kluczowych sektorów przemysłu rolno-spożywczego w Polsce i w Unii Europejskiej. Jednocześnie jest on jednym z bardziej uciążliwych dla środowiska. Charakteryzuje się znacznym zużyciem wody i energii oraz generowaniem dużych ilości odpadów i ścieków [2, 4].

Transformacja sektora mleczarskiego wykracza poza tradycyjne unowocześnianie procesów technologicznych, obejmując kompleksowe działania zmierzające do wdrażania koncepcji zrównoważonego rozwoju i gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ). Celem tych zmian jest ograniczenie negatywnego wpływu przemysłu mleczarskiego na środowisko przy jednoczesnym zwiększeniu efektywności ekonomicznej zakładów produkcyjnych [1, 3].

W procesie przetwarzania mleka wytwarzane są różne substancje, które można sklasyfikować jako produkty uboczne lub odpady obejmujące: serwatkę, maślanekę, inne pozostałości białkowe i tłuszczowe oraz przeterminowane produkty. Kolejnym strumieniem pozostałości z produkcji do zagospodarowania z branży mleczarskiej są ścieki technologiczne. Zawierają one duże ilości związków organicznych, takich jak laktoza, białka i tłuszcze, a także znaczne stężenia azotu, fosforu i soli mineralnych. Wysoka zawartość substancji organicznych powoduje, że ich niekontrolowany zrzut do środowiska może prowadzić do skażenia wód powierzchniowych i gruntowych, a także do degradacji gleb poprzez zaburzenie naturalnych procesów biologicznych.

Przemysł mleczarski, będąc jednym z filarów polskiego sektora rolno-spożywczego, ma ogromny potencjał, aby stać się przykładem zielonej transformacji, łączącej nowoczesność z odpowiedzialnością środowiskową. Efektywne zarządzanie odpadami nie jest już tylko obowiązkiem, lecz szansą na zwiększenie innowacyjności i konkurencyjności całego sektora.



Efektywne zarządzanie ściekami oraz odpadami, w kierunku wykorzystania ich do produkcji bioenergii stanowi obiecującą metodę zagospodarowania. Jednym z takich rozwiązań jest technologia mikrobiologicznych ogniw paliwowych (ang. *microbial fuel cell* - MFC). MFC to bioelektrochemiczne systemy generujące bioenergię wykorzystujące odpady i produkty uboczne. Typowe ogniwa MFC składają się z komory anodowej i katodowej oddzielonych membraną wymiany protonowej (PEM). Komora anodowa jest zasilana produktami odpadowymi, gdzie materia organiczna jest zużywana przez mikroorganizmy tworzące biofilm na anodzie, uwalniając elektrony i protony. Strumień elektronów przechodząc przez obwód zewnętrzny generuje energię elektryczną wytworzoną z produktu ubocznego lub odpadu. Tworzenie biofilmu bakteryjnego na elektrodzie jest elementem krytycznym dla pozyskiwania energii elektrycznej z produktów ubocznych i odpadów w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych.

Cel

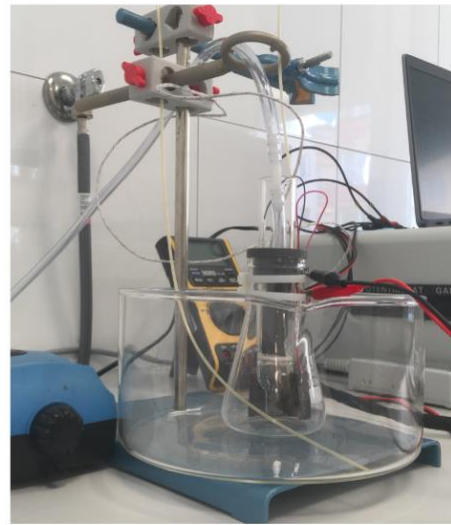
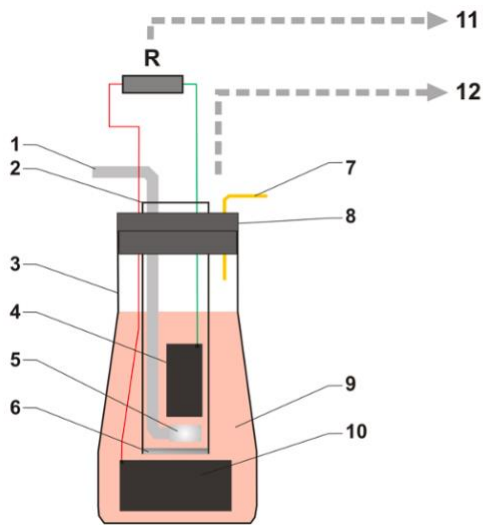
Celem przeprowadzonych badań była ocena możliwości wykorzystania mikrobiologicznych ogniw paliwowych do bezpośredniego wytwarzania energii elektrycznej z płynnej frakcji odpadów z przemysłu mleczarskiego.

Realizacja

Jako źródło substratów w komorze anodowej mikrobiologicznego ogniwa paliwowego zastosowano typowy produkt uboczny z mleczarstwa, tj. maślanek, która stanowiła pożywkę dla mikroorganizmów na anodzie. W związku z bardzo wysokim stężeniem ChZT w maślanec, do uzyskania w pełni funkcjonalnej elektrody do restartów zastosowano rozcieńczenie obniżające poziom ChZT do 1000 mg dm⁻³. Natomiast po uzyskaniu stabilnego biofilmu do zasilania MFC rozcieńczano maślanek do poziomemu ChZT 5000 mg dm⁻³.

W badaniach zastosowano szklaną konstrukcję mikrobiologicznego ogniwa paliwowego (MFC) z membraną ze spienionego szkła (G-4). System składał się z dwóch komór, jedna w drugiej, gdzie komora katodowa była lekko przesunięta w górę. Umieszczenie komory katodowej lekko przesuniętej powyżej pozwoliło na ograniczenie dyfuzji tlenu do anody. Schemat oraz widok mikrobiologicznego ogniwa paliwowego zastosowanego w pomiarach zostały przedstawione na Rysunku 1.

Aby przeanalizować możliwość zasilania MFC maślanek odpadową, badania przeprowadzono z różnymi wariantami układu elektrod, wykorzystywanymi z powodzeniem we wcześniejszych badaniach nad wykorzystaniem produktów odpadowych do zasilania MFC [6, 7]. Takie rozwiązanie pozwoliło na eliminację przypadkowości oraz porównanie wykorzystania maślanek odpadowej w różnych warunkach. W badaniach zastosowano dwa warianty anody: filc węglowy (carbon felt - CF), oraz węgiel aktywny na siatce z katalizatorem Ni-Co.



A

B

Rys. 1. Schemat (A) i widok (B) mikrobiologicznego ogniwa paliwowego wykorzystanego w badaniach: (1 – dopływ powietrza; 2 – komora katodowa; 3 – komora anodowa; 4 – katoda; 5 – kamienna bełkotka; 6 – spienione szkło; 7 – odpływ CO₂; 8 – uszczelka wydrukowana w technologii 3D; 9 – rozcieńczona maślanka; 10 – anoda; 11 – pomiary elektryczne; 12 – pomiary temperatury). Źródło: [Opracowanie własne. fot. Paweł Włodarczyk]

Pomiary prowadzono w MFC z wykorzystaniem kilku systemów elektrodowych: CF/CF, C-NiCo/CuB, C-NiCo/NiCo, C-NiCo/CuAg. Zestaw CF/CF stanowił kontrolę ze względu na fakt, że rozwiązanie to jest często stosowane jako układ elektrod w MFC. Katody podczas pracy MFC ulegają ciągłemu utlenianiu, dlatego elektrody (katody) Cu-B, Ni-Co i Cu-Ag były wstępnie utleniane, aby zapobiec zmianom właściwości katalitycznych podczas pracy. Katody poddawano wstępnemu utlenianiu w temperaturze 673 K przez 6 godzin w piecu laboratoryjnym [6, 7].

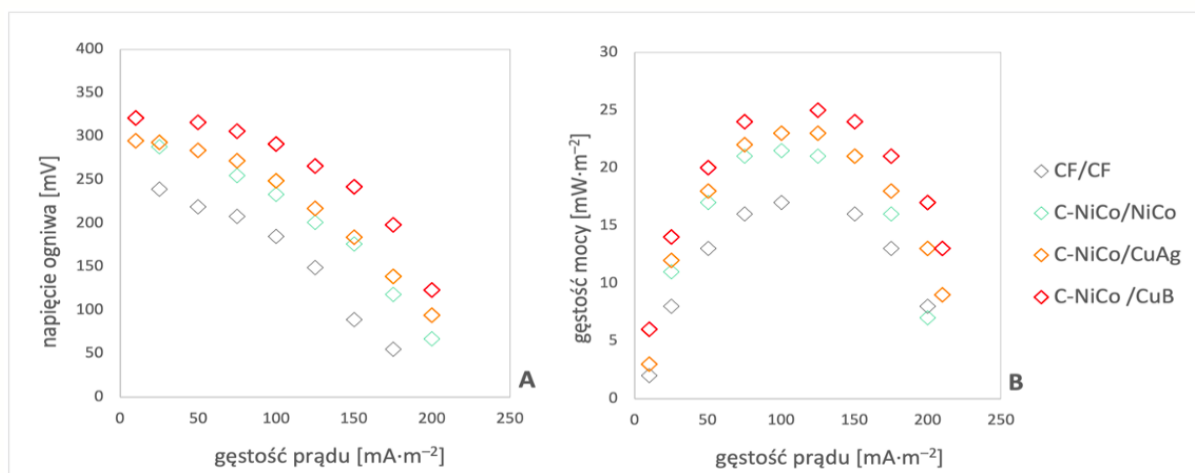
Metodyka badawcza obejmowała w pierwszej kolejności przeprowadzenie procesu uruchomienia (rozruchu) MFC w celu uzyskania w pełni funkcjonalnej anody. Uruchamianie obejmowało kilka cykli rozruchowych, mających na celu wytworzenie biofilmu bogatego w elektroaktywne bakterie zdolne do zewnątrzkomórkowego transferu elektronów (extracellular electron transfer – EET) [5]. Podczas tworzenia się biofilmu na elektrodach MFC można wyróżnić dwie główne fazy rozwoju społeczności bakteryjnej na biofilmie anody. Pierwsza faza trwa około czterech dni, podczas której wszystkie rodzaje bakterii początkowo kolonizują elektrodę. Z czasem bakterie EAB (electroactive bacteria) zaczynają dominować nad nie-EAB, prowadząc do etapu, w którym obecne są prawie wyłącznie bakterie EAB, zarówno specyficzne, jak i niespecyficzne.

W tym momencie rozpoczyna się drugi etap, charakteryzujący się stałym wzrostem udziału specyficznych bakterii EAB (zaadaptowanych do EET) w biofilmie. Tworzenie biofilmu w ogniwach MFC kończy się, gdy liczba specyficznych bakterii EAB znacznie przewyższa liczbę bakterii EAB niespecyficznych, co oznacza gotowość elektrody (z biofilmem) do zastosowania w ogniwach MFC.



Pomiary zaplanowano do uzyskania stabilnej elektrody (tj. gdy napięcie ogniwa przestaje rosnąć i utrzymuje się na stałym poziomie). W takim przypadku można uznać, że elektroda pracuje stabilnie oraz, że można rozpocząć główne eksperymenty oceny maślanki jako potencjalnego źródła substratu do zasilania ogniwa MFC, a w konsekwencji do wytwarzania bioelektryczności.

Analiza napięcia ogniwa po ustabilizowaniu się biofilmu wykazała, że w pojedynczym cyklu, bez względu na zestaw elektrod, wytworzono napięcie ogniwa zasilając MFC maślanką odpadową (roztworem). Układ elektrod CF/CF charakteryzował się najniższą aktywnością, natomiast układ C-NiCo/CuB osiągnął najwyższą wydajność. Następnie zbadano wpływ cyklicznego dozowania rozcieńczonej maślanki. Podczas cyklicznej pracy MFC napięcie ogniwa zmniejszało się o 80–90% w ciągu około 250 godzin, w zależności od rodzaju elektrody, co odzwierciedlało zużycie substratu (kwaśnej maślanki) przez mikroorganizmy. W celu utrzymania stabilności napięcia, świeża rozcieńczona maślanka odpadowa była dostarczana za każdym razem, gdy napięcie obniżyło się o 60%. W konsekwencji, w eksperymentach z cyklicznym zasilaniem biofilm był karmiony maślanką odpadową średnio co około 200 godzin. Obserwowane wahania napięcia podczas pracy MFC wynikały z zastosowanej strategii cyklicznego zasilania. Wydajność systemu elektrod w sześciu kolejnych cyklach była adekwatna do zaobserwowanej w pojedynczym cyklu. Zestaw elektrod CF/CF ponownie wykazał najniższe maksymalne napięcie ogniwa (ok. 249 mV), natomiast układ elektrod C-NiCo/CuB osiągnął najwyższe (ok. 321 mV). Należy stwierdzić, że maślanka odpadowa pozwoliła w każdym przypadku (bez względu na zastosowany układ elektrod) na uzyskanie napięcia ogniwa, a więc spełniała funkcję paliwa do zasilania MFC (zużywania substratów przez mikroorganizmy biofilmu na anodzie). Następnie oceniono charakterystyki polaryzacji oraz gęstości mocy dla układów elektrod CF/CF, CF/SS, CF/Cu-B oraz CF/Ni-Co. Odpowiadające im krzywe przedstawiono na Rysunku 2 (A – gęstość mocy, B – polaryzacja).



Rys. 2. Krzywe polaryzacyjne (A) oraz gęstości mocy (B) MFC zasilanego maślanką odpadową dla układów elektrod: CF/CF, C-NiCo/NiCo, C-NiCo/CuAg, C-NiCo/CuB. Źródło: [Opracowanie własne]



Wnioski

W efekcie przeprowadzonych badań zgromadzono wyniki, które umożliwiły zaproponowanie następujących wniosków i wyników:

- o maślanka odpadowa może być wykorzystywana jako substrat (paliwo) do zasilania mikrobiologicznych ogniw paliwowych,
- o bez względu na zastosowany w mikrobiologicznym ogniwie paliwowym układ elektrod (CF/CF, C-NiCo/NiCo, C-NiCo/CuAg, C-NiCo/CuB), w każdym przypadku uzyskano niskie, ale stabilne napięcie ogniwa po procesie rozruchu, co wskazuje na utworzenie aktywnego biofilmu anodowego zdolnego do efektywnego przekształcania związków organicznych zawartych w maślanie odpadowej w energię elektryczną,
- o w trakcie pracy MFC zasilanego maślaną odpadową zaobserwowano charakterystyczne cykliczne zmiany napięcia, wynikające ze stopniowego zużywania substratu przez mikroorganizmy, a jego ponowne uzupełnianie prowadziło do odzyskania wcześniejszego poziomu aktywności elektrochemicznej,
- o analiza charakterystyk polaryzacji i gęstości mocy wykazała, że wszystkie układy elektrod generowały bioelektryczność, przy czym najwyższą gęstość mocy ($25 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$) uzyskano dla układu C-NiCo/CuB, natomiast najniższą ($17 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$) dla układu CF/CF.

Literatura

1. Baldini C., Bava L., Zucali M., Guarino M. (2018). Milk production life cycle assessment: a comparison between estimated and measured emission inventory for manure handling. *Science of the Total Environment*, 625, 209–219.
2. Camargo-Herrera Á.D., Bernal-Castro C., Gutiérrez-Cortes C. (2023). Bio-yogurt with the inclusion of phytochemicals from carrots (*Daucus carota*): a strategy in the design of functional dairy beverage with probiotics. *Journal of Food Science and Technology*, 60, 2297–2308.
3. Grochowska R., Szczepaniak I. (2019). Sustainability business models in milk processing. Considerations based on the Polish experience. *Journal of Agribusiness and Rural Development*, 52, 111–122.
4. Gurtu A., Salunke P., Debnath T.K. (2023). Bird's eye view of the global dairy industry: overview of milkproducing countries, dairy processes, and cost comparison. *International Journal of Agricultural Resources, Governance and Ecology*, 19, 22–40.
5. Negassa L.W., Mohiuddin M., Tiruye G.A. (2021). Treatment of brewery industrial wastewater and generation of sustainable bioelectricity by microbial fuel cell inoculated with locally isolated microorganisms. *Journal of Water Process Engineering*, 41, 102018.
6. Włodarczyk P.P., Włodarczyk B. (2019 a). Wastewater treatment and electricity production in a microbial fuel cell with Cu–B alloy as the cathode catalyst. *Catalysts*, 9 (7), 572.
7. Włodarczyk B., Włodarczyk P.P. (2025). Enhancing Microbial Fuel Cell Operation with Molasses Decoction from Yeast Production. *Desalination and Water Treatment*, 322 (1), 101192.