

Razvoj procesa kompostiranja biorazgradive frakcije komunalnog otpada u laboratorijskom mjerilu

Tea Sokač, Anita Šalić, Dajana Kučić Grgić, Monika Šabić Runjavec,
Marijana Vidaković, Marija Vuković Domanovac, Bruno Zelić¹

¹ redoviti član HATZ-a u Odjelu kemijskog inženjerstva, autor za korespondenciju

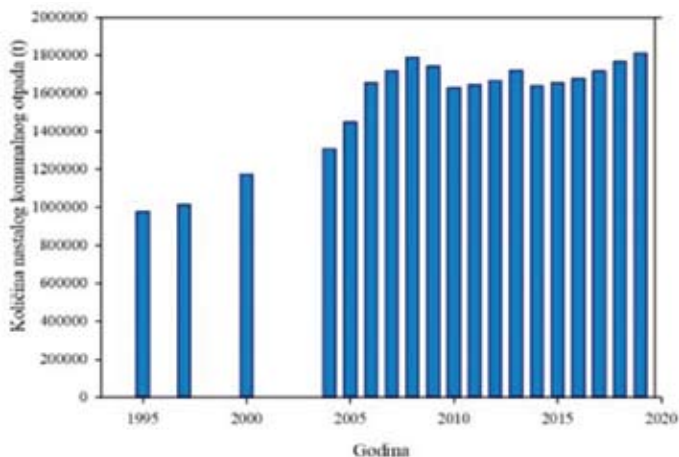
Sažetak: Porast stanovništva i ubrzana industrijalizacija svakodnevno dovode do nastanka velikih količina otpada čije zbrinjavanje predstavlja ekološki i ekonomski problem. Veliki udio otpada na odlagalištima čini biorazgradivi otpad, a kao prihvatljiv način zbrinjavanja takvog otpada smatra se proces kompostiranja. Kompostiranje je proces razgradnje organskih tvari pomoću mikroorganizama u aerobnim uvjetima pri čemu kao produkt nastaje kompost, prirodan i koristan dodatak tlu. U ovom radu prikazani su rezultati provedbe procesa kompostiranja biorazgradive frakcije komunalnog otpada u laboratorijskom mjerilu na način da je proveden proces kompostiranja bez i proces kompostiranja s bioaugmentacijom, odnosno uz dodatak mikroorganizama izoliranih tijekom provedbe samog procesa kompostiranja. Tijekom procesa kompostiranja praćene su karakteristične procesne veličine poput C/N omjera, pH-vrijednosti, sadržaja vlage i hlapive tvari, a biorazgradnja je praćena i preko sastava eluata što je omogućilo usporedbu provedenih procesa. Postavljen je i matematički model procesa kompostiranja, a rezultati simulacije matematičkog modela procesa upotrijebljeni su za optimizaciju procesnih uvjeta.

Cljučne riječi: kompostiranje, biorazgradivi otpad, bioaugmentacija, matematički model

1. Uvod

Porast stanovništva i razvoj industrije svakodnevno dovode do nastajanja velikih količina otpada što postaje jedan od ključnih ekoloških problema današnjice. Stvaranjem sve većih količina otpada čovjek narušava prirodnu ravnotežu, stoga je rješavanje problema otpada jedan od prioriteta u smanjenju onečišćenja okoliša. Količina

otpada koji nastaje ovisi o razvijenosti pojedine zemlje pa su tako količine otpada u razvijenim zemljama daleko veće nego u zemljama u razvoju [1]. Republika Hrvatska također bilježi stalan rast količine komunalnog otpada (Slika 1), a raste i specifična količina komunalnog otpada izražena po stanovniku. Posljednjih šest godina količina nastalog komunalnog otpada je u stalnom porastu, a u 2019. godini ona je iznosila 444 kg/stanovniku [2].



SI 1: Količina nastalog komunalnog otpada u RH u razdoblju 1995. – 2019. [2]

Veliki udio komunalnog otpada čini biootpad tj. kuhinjski otpad kojega čine ostaci voća i povrća te vrtni otpad [3]. Prema Izvješću o komunalnom otpadu [2], procijenjene količine nastalog biootpada u komunalnom otpadu ne mijenjaju se značajno od 2012. godine te u prosjeku iznose oko 530.000 t godišnje. Biootpad dodatno opterećuje odlagališta jer organski dio otpada sadrži i vlagu koja tijekom vremena reagira s ostalim dijelom odloženog otpada, a osim toga, pojavljuju se i drugi štetni utjecaji na okoliš. Najznačajniji su nastanak procjedne vode i plinova zbog različitih fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških procesa koji se odvijaju u odloženom otpadu [3]. Procjedne vode predstavljaju rizik za okoliš i zdravlje čovjeka jer mogu sadržavati veliki broj opasnih spojeva poput aromata, halogeniranih spojeva, pesticida, teških metala i fenola. [4]. Pravilno gospodarenje otpadom ključ je budućeg suočavanja s problemom odlaganja otpada pri čemu je glavni cilj izbjegavanje odlaganja otpada na odlagališta. Metode obrade komunalnog otpada s minimalnim utjecajem na okoliš koje posljednjih godina privlače posebnu pažnju su prije svih piroliza, kompostiranje i anaerobna digestija [5]. Kompostiranje se smatra ekološki prihvatljivim načinom zbrinjavanja biorazgradivog otpada te se ovaj proces intenzivno primjenjuje u razvijenim zemljama. Pojam kompostiranje dolazi od latinske riječi *compostium* što u prijevodu znači mješavina, a odnosi se na raznolikost supstrata koji se kompostira [6]. Kompostiranje je biološki proces pretvorbe organskih tvari u aerobnim uvjetima

u stabilan produkt uz oslobađanje plinova (ugljičkov dioksid i amonijak), topline i vode. Kao glavni produkt dobiva se kompost koji se može upotrijebiti kao gnojivo [7]. Kako bi proces kompostiranja bio uspješan, potrebno je zadovoljiti određene fizikalno-kemijske i mikrobiološke karakteristike, odnosno provoditi proces pri pogodnim procesnim uvjetima s obzirom na pH-vrijednost, sadržaj vlage, protok zraka i veličinu čestica kompostnog materijala [6]. Proces kompostiranja može se pospješiti bioaugmentacijom, odnosno inokulacijom mikroorganizama koji ubrzavaju proces biorazgradnje [8].

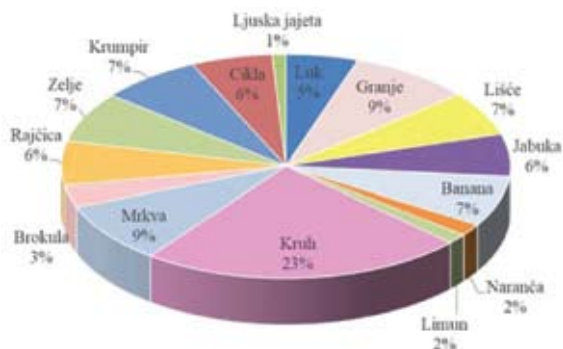
Razvoj svakog procesa, pa tako i procesa kompostiranja, zahtjeva vrijeme, radnu snagu i sredstva. Posljednjih godina matematičko modeliranje preuzima vodeću ulogu u razvoju procesa. Glavna zadaća modeliranja je dizajniranje pokusa čime se omogućuje da se sati provedeni u laboratoriju zamijene brzim računalnim simulacijama s ciljem predviđanja tijeka procesa i njegove optimizacije [9,10].

Cilj ovog rada je razvoj procesa kompostiranja biorazgradivog komunalnog otpada i njegova optimizacija. Provedena su dva različita procesa kompostiranja: proces kompostiranja bez bioaugmentacije i proces s bioaugmentacijom. Iz kompostnog materijala procesa kompostiranja bez bioaugmentacije izolirane su i pobliže identificirane prisutne mikrobne kulture te su iste korištene za pripremu suspenzije koja je raspršena u supstrat namijenjenom za provedbu procesa kompostiranja s bioaugmentacijom. Razvijen je matematički model procesa kompostiranja te su procijenjeni kinetički parametri modela iz rezultata procesa kompostiranja bez i s bioaugmentacijom. Kako bi se ispitala valjanost matematičkog modela procesa, proveden je nezavisni proces kompostiranja s bioaugmentacijom. Pokazano je dobro slaganje rezultata simulacije matematičkog modela procesa s rezultatima pokusa te je matematički model upotrijebljen za optimizaciju procesa. Za optimizaciju je korišten Box-Behnken dizajn pokusa te su na taj način određeni optimalni početni uvjeti procesa kompostiranja bez bioaugmentacije i procesa kompostiranja s bioaugmentacijom.

2. Materijali i metode

2.1. Biorazgradivi otpad

Biootpad namijenjen kompostiranju sadrži biorazgradive komponente koje svakodnevno nastaju u kućanstvu ili se ubrajaju u vrtni otpad. Sastav supstrata korištenog za kompostiranje u ovom istraživanju prikazan je na Slici 2. Grančice su dodane kao strukturni materijal zbog boljeg prijenosa kisika kroz kompostni materijal. Supstrati su usitnjeni na veličinu čestica od 1 cm radi brže razgradnje te je pripremljena homogena mješavina kompostnog materijala. Supstrat korišten u procesu kompostiranja bez bioaugmentacije i procesu kompostiranja s bioaugmentacijom bio je približno istog sastava.



SI 2: Sastav supstrata korištenog u procesu kompostiranja bez bioaugmentacije i procesu kompostiranja s bioaugmentacijom

2.2. Reaktorski sustav

Procesi kompostiranja bez bioaugmentacije i s bioaugmentacijom provedeni su u adijabatskom reaktoru volumena 10 dm³ (unutarnjeg promjera, $d = 212$ mm i visine, $h = 300$ mm). Shematski prikaz reaktorskog sustava prikazan je na Slici 3. Procesi kompostiranja bez bioaugmentacije i s bioaugmentacijom provedeni su uz inicijalnu masu supstrata od približno 2,5 kg, a supstrat je postavljen na rešetkasti nosač unutar reaktora. Procesi su provedeni pri protoku zraka od 0,5356 dm³/dan (protok zraka je reguliran rotametrom (1-800-323-4340, Cole-Parmer, USA)). Na izlazu iz reaktora sakupljeni su kondenzat i plinovi koji nastaju tijekom procesa kompostiranja (ugljičkovog dioksida i amonijak). Količina nastalog ugljikovog dioksida određena je posredno, apsorpcijom u 1 mol/dm³ otopini natrijevog hidroksida, dok je količina nastalog



SI 3: Shematski prikaz reaktorskog sustava za kompostiranje biorazgradivog otpada:

- 1 - reaktor;
- 2 - vaga;
- 3 - kompresor;
- 4 - temperaturni senzor;
- 5 - računalo za pohranu podataka;
- 6 - boca za sakupljanje kondenzata;
- 7 - boca s natrijevim hidroksidom za sakupljanje ugljikovog dioksida;
- 8 - boca s bornom kiselinom za sakupljanje amonijaka

amonijaka određena posredno, apsorpcijom u 4% bornoj kiselini. Temperatura je praćena pomoću temperaturnog senzora (AM1660, Cole-Parmer, USA) postavljenog u sredinu reaktora, a vrijednosti temperature pohranjenje su na računalu posredstvom programskog paketa Lab View (National Instruments, USA). Svi procesi provedeni su u trajanju od 14 dana.

2.3. Fizikalno-kemijska i mikrobiološka analiza kompostnog materijala

Tijekom 14 dana provedbe procesa kompostiranja, uzimani su uzorci iz reaktora kemijski čistom i sterlinom žlicom, a svaka analiza radila se u najmanje 2 paralelna uzorka. Prije uzimanja uzorka, određena je masa supstrata u reaktoru. Za određivanje sadržaja vlage i organske tvari u uzorcima korištena je gravimetrijska metoda. Udio vlage određen je sušenjem uzorka u sušioniku (Sterimatic ST-11, Instrumentaria, Hrvatska) na 105 °C tijekom 2 sata, a udio organske (hlapive) tvari spaljivanjem uzorka u mufolnoj peći (Eshterm, Hrvatska) na 550 °C tijekom 2 sata [11]. Dušik po Kjeldahlu [12] određen je pomoću jedinice za raščinjavanje i jedinice za destilaciju (Kjeltec 2001, Foss, USA).

Ukupan broj živih stanica bakterija i gljiva određen je prema standardnoj metodi [13]. Pripremljena su različita razrjeđenja, otpipetirana su u Petrijeve zdjelice te je sadržaj prekriven odgovarajućom hranjivom podlogom (hranjivi agar za bakterije te sladni agar za gljive). Petrijeve zdjelice su potom inkubirane u termostatu (Binder GmbH, Njemačka) na 37 °C i 50 °C tijekom 24 - 48 h za uzgoj mezofilnih i termofilnih bakterija, te na 28 °C i 50 °C tijekom 3 - 5 dana za uzgoj mezofilnih i termofilnih gljiva. Izrasle kolonije mikroorganizama su prebrojane nakon inkubacije te je rezultat izražen kao ukupan broj kolonija po gramu suhog supstrata [13]. Kolonije izrasle u Petrijevim zdjelicama tijekom procesa kompostiranja bez bioaugmentacije korištene su za pripremu suspenzije za inokulaciju procesa kompostiranja s bioaugmentacijom. Konkretno, najčešće zastupljene kolonije izrasle tijekom procesa kompostiranja bez bioaugmentacije su izolirane radi provođenja mikrobioloških testova i pobliže identifikacije. S ovim kolonijama je pripremljena suspenzija mikroorganizama optičke gustoće od 1,73 (izmjereno pri $\lambda = 600$ nm na spektrofotometru (Hach DR/2400, HACH, USA)). Pripremljeno je 30 mL suspenzije mikroorganizama koja je raspršena po 2,5 kg supstrata predviđenog za kompostiranje u procesu kompostiranja s bioaugmentacijom.

2.4. Analiza eluata

Eluat je pripremljen prema standardnoj metodi [14]. Za određivanje pH-vrijednosti, vodljivosti i koncentracije otopljenog kisika korišten je multimetar (Multi 340i,

WTW, Njemačka). Postupak određivanja kemijske potrošnje kisika (KPK) temelji se na reakciji oksidacije organskih tvari u uzorku s kalijevim bikromatom u sumporno kiselom mediju uz živin sulfat kao katalizator. Analiza je provedena u zatvorenim kivetama, kuhanjem tijekom 2 sata u bloku za digestiju pri temperaturi 150 °C, a količina utrošenog kalijevog bikromata mjerena je spektrofotometrom (Hach DR/2400, HACH, USA) pri $\lambda = 670$ nm te je izražena kao ekvivalent kisika koji je proporcionalan utrošku kalijevog bikromata ($\text{mg O}_2/\text{dm}^3$). Boja (color Pt-Co) je također određena spektrofotometrijski pri $\lambda = 465$ nm. Ukupna čvrsta tvar (TS) određena je gravimetrijskom analizom. Biokemijska potrošnja kisika određena je metodom po Winkleru [15].

2.5. Razvoj matematičkog modela procesa kompostiranja

Pri postavljanju matematičkog modela procesa kompostiranja u obzir su uzete sljedeće pretpostavke [16,17]:

proces je adijabatski što je ostvareno dobrom izolacijom reaktora;

protok zraka je konstantan tijekom cijelog procesa;

zrak koji ulazi u reaktor ima isti parcijalni tlak vodene pare kao i plin na izlazu iz reaktora;

brzina kompostiranja je formalno izražena kao brzina prijelaza početne mase suhog supstrata u kompost ne uzimajući pri tome u obzir sadržaj vlage, $r_s = f(w_s, T)$;

ukupna masa supstrata unesenog u reaktor se ne mijenja tijekom procesa;

brzina razgradnje (oksidacije) je spora reakcija te se može pretpostaviti kako je jednaka na bilo kojem mjestu unutar reaktora.

Uzevši u obzir navedene pretpostavke matematičkog modela procesa kompostiranja, bilanca tvari poprima sljedeći oblik [16,17]:

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

Bilanca energije uzima u obzir da je proces adijabatski te je prikazana sljedećom jednačinom [16,17]:

$$m_0 \cdot c_{ps} \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_i) \cdot m_0 \cdot k_0 \cdot (1,066^{T-20} - 1,21^{T-60}) - \rho_z \cdot Q_V \cdot c_{pz} \cdot (T - T_u) \quad (2)$$

Funkcijska zavisnost brzine reakcije o svim veličinama stanja je nepoznata, ali se može opisati sljedećim, jednostavnim kinetičkim modelom [16]:

$$r_s = k(T) \cdot w_s^n \quad (3)$$

gdje je k konstanta ovisna o temperaturi koja se može definirati sljedećim izrazom [16]:

$$k(T) = k_0 \cdot [1,1066^{T-20} - 1,21^{T-60}] \quad (4)$$

Navedene jednadžbe čine osnovni matematički model procesa kompostiranja. Kako bi se model mogao primjeniti i usporediti s eksperimentalnim podacima, potrebno je poznavati i parametre navedene u Tablici 1.

Tablica 1: Parametri matematičkog modela procesa kompostiranja

Parametar	Kompostiranje bez bioaugmentacije	Kompostiranje s bioaugmentacijom	Kompostiranje s bioaugmentacijom (validacija modela)
Masa vlažnog supstrata u reaktoru, m_0 (kg)	2,496	2,500	1,500
Ulazna temperatura, T_U (°C)	19,836	19,266	22,970
Udio suhe tvari, w_s (% (w/w))	29	36	35
Specifični toplinski kapacitet organske tvari, c_{ps} (kJ/kg K) [18]	1,3	1,3	1,3
Gustoća zraka, ρ_z , (kg/m ³) [17]	1,3	1,3	1,3
Protok zraka, q_v , (m ³ /dan)	0,53569	0,53569	0,53569
Toplinski kapacitet zraka, c_{pz} (kJ/kg K) [17]	1,01	1,01	1,01

3. Rezultati

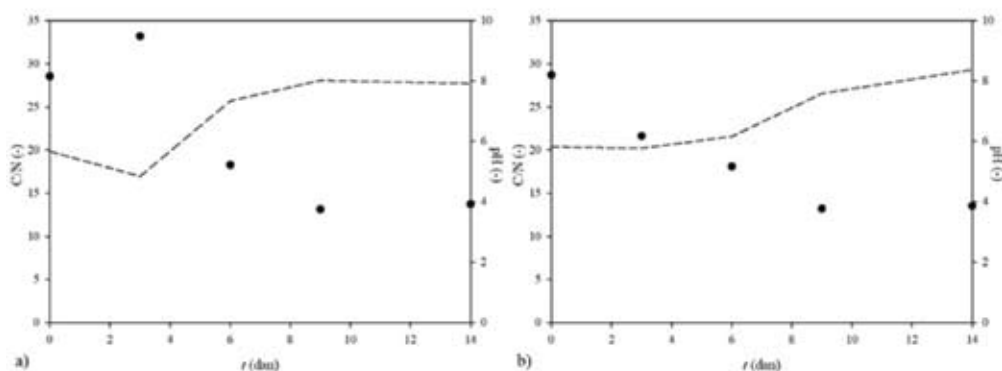
3.1. Proces kompostiranja

Provedena su dva različita procesa kompostiranja, proces kompostiranja bez bioaugmentacije i proces kompostiranja s bioaugmentacijom, odnosno uz dodatak izoliranih mikroorganizama iz prvog procesa kompostiranja. Cilj bioaugmentacije je brže postizanje termofilne faze u kojoj se odvija najveći dio razgradnje kompostnog materijala te posljedično ubrzanje procesa kompostiranja. Tijekom provedbe oba procesa kompostiranja primjećena je promjena u strukturi materijala. Organske tvari su razgrađene dok lišće i grančice nisu u potpunosti razgrađene zbog prisutnosti lignoceluloznih vlakana koja ih čine otpornijima na mikrobiološku aktivnost. Neki fizikalni i

kemijski pokazatelji karakteristika kompostnog materijala tijekom provedbe procesa kompostiranja su prikazani u Tablici 2 i na Slici 4.

Tablica 2: Sadržaj vlage i udio organske tvari na početku i kraju procesa kompostiranja bez i s bioaugmentacijom

	Kompostiranje bez bioaugmentacije		Kompostiranje s bioaugmentacijom	
	0. dan	14. dan	0. dan	14. dan
Sadržaj vlage (%)	71,19	71,61	63,51	63,58
Udio hlapive tvari (%)	85,57	76,65	91,36	83,82

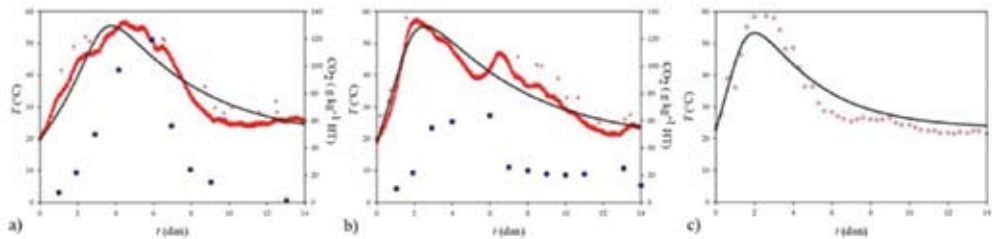


SI 4: Promjena C/N omjera i pH-vrijednosti supstrata tijekom: a) procesa kompostiranja bez bioaugmentacije; b) procesa kompostiranja s bioaugmentacijom (● C/N omjer; --- pH-vrijednost)

Sadržaj vlage smatra se jednim od važnijih parametara procesa kompostiranja jer utječe na brzinu prodiranja kisika, mikrobiološku aktivnost i temperaturu procesa [19]. Prema dostupnim podacima optimalan sadržaj vlage kompostnog materijala je oko 50-60% [19]. Iz podataka prikazanih u Tablici 2 vidljivo je da je vrijednost sadržaja vlage nešto veća u procesu kompostiranja bez bioaugmentacije dok je u procesu s bioaugmentacijom ona blizu optimalne vrijednosti. Također, sadržaj vlage se nije značajno promijenio tijekom procesa što ukazuje na to da je potrebno provesti dodatne postupke obrade ovako nastalog komposta prije njegove daljnje primjene u poljoprivredi. Tijekom uobičajenog procesa kompostiranja i procesa s bioaugmentacijom udio organske tvari se smanjuje (Tablica 2), a indikator za to je C/N omjer (Slika 4). Kao što je vidljivo na Slici 4, udio ugljika se smanjuje u oba procesa pri čemu dio organskog ugljika prelazi u ugljikov dioksid [19]. Optimalni C/N omjer na početku procesa kompostiranja bi trebao iznositi približno 25-30:1 [20] što je zabilježeno u oba procesa. Osim spomenutih promjena, u oba procesa primjećena je i značajna promjena pH-vrijednosti (Slika 4). pH-vrijednost je bitan procesni parametar

jer utječe na mikrobiološku aktivnost [19,20]. U početnim fazama provedbe procesa kompostiranja, pH-vrijednost je u blago kiselom području što je posljedica nastajanja ogranskih kiselina, a tijekom ostalih faza provedbe procesa dolazi do raspada organskih kiselina što se očituje porastom pH-vrijednosti [20].

Temperatura se smatra najvažnijim procesnim parametrom preko kojeg se može pratiti uspješnost procesa kompostiranja [19-21]. Promjena temperature utječe na brzinu procesa kompostiranja i važna je za nastanak stabilnog produkta (komposta) [21]. Tijekom procesa kompostiranja, izmjenjuje se nekoliko temperaturnih faza: mezofilna, termofilna, druga mezofilna (faza hlađenja) i faza zrenja [19]. Na Slici 5 prikazana je usporedba rezultata pokusa i rezultata simulacije matematičkog modela procesa kompostiranja bez i s bioaugmentacijom na primjeru promjene temperature i specifične mase nastalog ugljikovog dioksida.

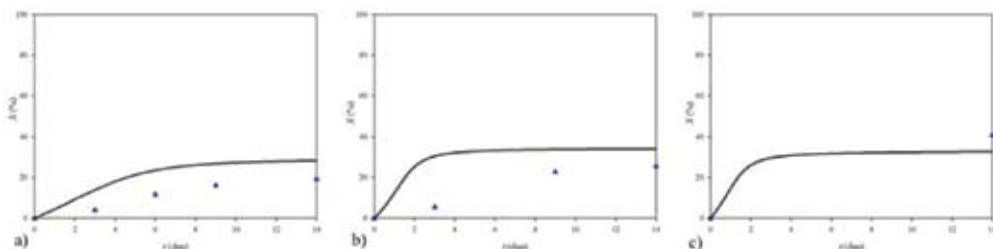


SI 5: Usporedba rezultata pokusa i rezultata simulacije matematičkog modela procesa kompostiranja na primjeru promjene temperature i specifične mase nastalog ugljikovog dioksida; a) proces kompostiranja bez bioaugmentacije; b) proces kompostiranja s bioaugmentacijom; c) neovisni proces s bioaugmentacijom korišten za validaciju matematičkog modela procesa (○ temperatura, ● ugljikov dioksid, — matematički model procesa)

Na Slici 5 vidljive su prve tri temperaturne faze procesa kompostiranja, dok je za postizanje posljednje faze, faze zrenja, proces kompostiranja potrebno provoditi duže vrijeme. Na početku procesa kompostiranja bez i procesa kompostiranja s bioaugmentacijom (Slike 5a i 5b) temperatura je iznosila 19 °C. Zbog intenzivne razgradnje otpada, temperatura počinje rasti te praktički nakon prvog dana započinje termofilna faza. U procesu s bioaugmentacijom temperatura od 45 °C je postignuta već na kraju prvog dana provedbe procesa te u usporedbi s početkom termofilne faze procesa bez bioaugmentacije ona nastupa prije. U oba ova procesa maksimalna temperatura nije prelazila 65 °C čime je izbjegnuta denaturacija proteina i uništavanje mikrobnog kulture. Osim praćenja temperature, tijekom procesa kompostiranja sakupljan je kondenzat te je praćen nastanak plinova, ugljikovog dioksida (Slike 5a i 5b) i amonijaka. Na početku procesa nastaje značajna količina ugljikovog dioksida kao rezultat intenzivne mikrobiološke aktivnosti. U ovoj fazi procesa mikroorganizmi razgrađuju jednostavne spojeve, nakon čega se razgrađuju kompleksnije molekule zbog čega se proces razgradnje usporava što posljedično rezultira manjom količinom nastalog

ugljkovog dioksida. Iz rezultata (Slike 5a i 5b) je vidljivo da promjena temperature i promjena specifične mase ugljikovog dioksida imaju isti trend. Osim ugljikovog dioksida, tijekom procesa kompostiranja često nastaje i amonijak. Taj plin nastaje kao rezultat mikrobiološke razgradnje supstrata bogatog dušikovim spojevima. Za nastajanje amonijaka proces je potrebno provoditi duže pri čemu pH-vrijednost mora biti u području 8 - 8,5 [6,22]. Kako ta pH-vrijednost (Slika 4) nije postignuta u ovim procesima nije došlo ni do detekcije amonijaka.

Procesi kompostiranja su karakterizirani i pomoću konverzije, a na Slici 6 prikazana je usporedba eksperimentalnih rezultata i rezultata simulacije matematičkog modela procesa na primjeru konverzije. Nešto veće vrijednosti konverzije postignute su u procesima provedenim s bioaugmentacijom (Slike 6b i 6c).



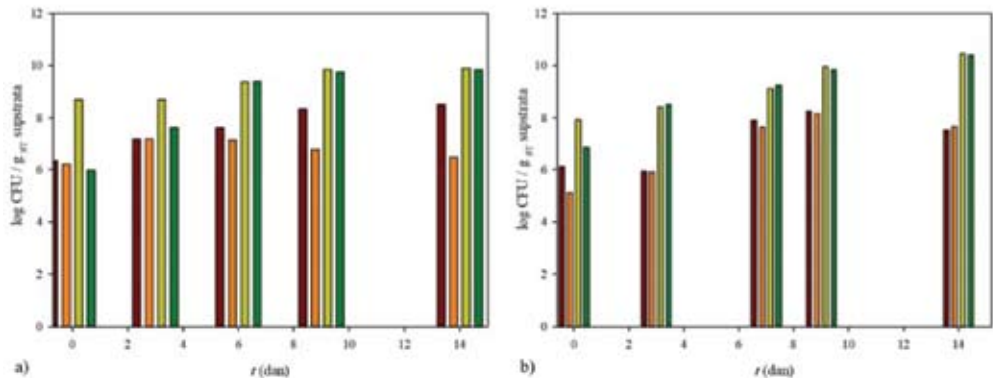
Sl 6: Usporedba rezultata pokusa i rezultata simulacije matematičkog modela procesa kompostiranja na primjeru promjene konverzije; a) proces kompostiranja bez bioaugmentacije; b) proces kompostiranja s bioaugmentacijom; c) neovisni proces s bioaugmentacijom korišten za validaciju matematičkog modela procesa (▲ konverzija, — matematički model)

3.2. Mikrobiološka analiza kompostnog materijala

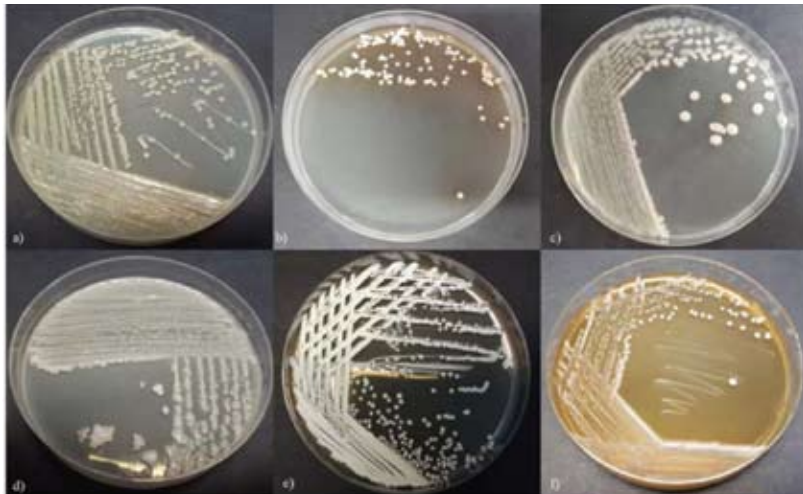
U procesu kompostiranja glavnu ulogu imaju mikroorganizmi koji razgrađuju prisutne organske tvari. Tijekom procesa kompostiranja prevladava izmjena termofilnih i mezofilnih mikroorganizama ovisno o temperaturnim fazama u kojima se kompostni materijal nalazi. Rezultati analize mikrobnih kultura tijekom procesa kompostiranja bez i s bioaugmentacijom prikazani su na Slici 7.

Na početku procesa, kada je temperatura bila približno 19 °C, prevladavaju mezofilne bakterije i gljive (veća je zastupljenost kvasaca nego plijesni). Nastupanjem termofilne faze (temperature veće od 45 °C) prevladavaju termofilni mikroorganizmi pri čemu je u ovoj fazi procesa veća zastupljenost plijesni. Završetkom termofilne faze i padom temperature (Slika 6) prevladavaju mezofilni mikroorganizmi te je ponovno veća zastupljenost kvasaca. Osim toga, može se uočiti da je brojnost mezofilnih i termofilnih bakterija podjednaka, a razlog tome je što neke bakterije stvaraju endospore

koje omogućuju preživljavanje na visokim temperaturama. Promjena pH-vrijednosti iz blago kiselog u blago lužnato (Slika 4) pogoduje rastu bakterija. Kako je ranije spomenuto, iz procesa kompostiranja provedenog bez bioaugmentacije izolirani su učinkoviti mikroorganizmi na kojima su provedeni mikrobiološki testovi u svrhu njihove identifikacije. Potom su korišteni za pripremu suspenzije za inokulaciju u procesu s bioaugmentacijom. Izolirani učinkoviti mikroorganizmi iz procesa kompostiranja na odgovarajućim hranjivim podlogama prikazani su na Slici 8.



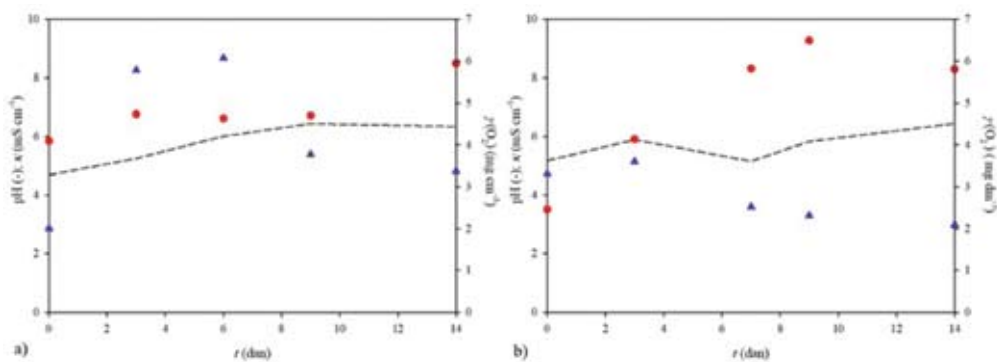
SI 7: Promjena logaritamske vrijednosti CFU tijekom procesa kompostiranja:
 a) proces kompostiranja bez bioaugmentacije; b) proces kompostiranja s bioaugmentacijom
 (mezofilne gljive, termofilne gljive, mezofilne bakterije, termofilne bakterije)



SI 8: Izolirani učinkoviti mikroorganizmi korišteni u procesu kompostiranja s bioaugmentacijom (bakterije: a) *Sphingobacterium spiritivorum*; b) *Streptomyces sp.*; c) *Bacillus subtilis*; d) *Bacillus licheniformis*; e) *Nocardioopsis alba*; kvasac: f) *Kluveromyces marxianus*)

3.3. Analiza eluata

Procjedne vode su jedna od najznačajnijih negativnih posljedica razgradnje otpada. U ovom istraživanju učinkovitost biorazgradnje je praćena i preko eluata, odnosno laboratorijske simulacije procjedne vode. Rezultati analize eluata procesa kompostiranja bez bioaugmentacije i procesa s bioaugmentacijom prikazani su na Slici 9 i u Tablici 3.



SI 9: Rezultati analize eluata procesa kompostiranja; a) bez bioaugmentacije; b) s bioaugmentacijom (--- pH-vrijednost; ● električna vodljivost; ▲ masena koncentracija kisika)

Tablica 3: Boja (Pt-Co), BPK₅/KPK i TS na početku i kraju procesa kompostiranja provedenih bez i s bioaugmentacijom

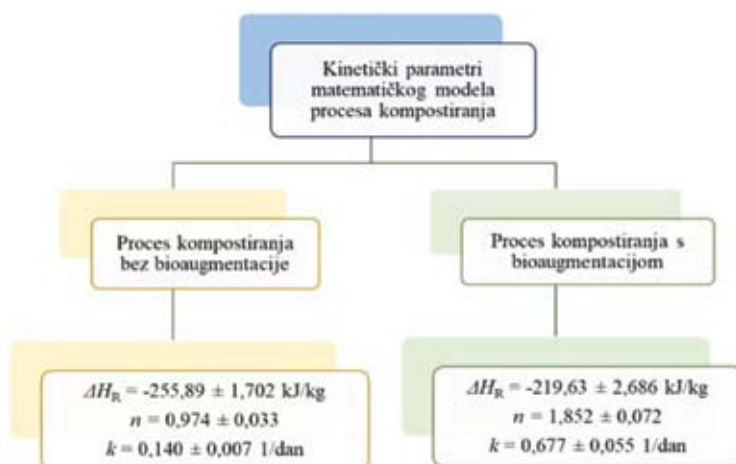
	Proces kompostiranja bez bioaugmentacije		Proces kompostiranja s bioaugmentacijom	
	0. dan	14. dan	0. dan	14. dan
Boja (Pt-Co)	490	3527	320	3160
BPK ₅ /KPK (-)	0,87	0,50	0,79	0,52
TS (g/dm ³)	17,98	13,47	11,79	11,72

Kao što je vidljivo, pH-vrijednost eluata (Slika 9) slijedi trend promjene pH-vrijednosti kompostne mase u reaktoru (Slika 4), odnosno raste tijekom procesa kompostiranja. Na početku procesa pH-vrijednost eluata je u blago kiselom području te se s vremenom povećava ostajući u blago lužnatom području što je posljedica smanjenja koncentracije organskih kiselina koje razgrađuju mikroorganizmi [23]. Vrijednost električne vodljivosti raste tijekom procesa zbog oslobađanja fosfornih i amonijevih soli [24]. Masena koncentracija otopljenog kisika povezana je s aktivnošću aerobnih mikroorganizama [25]. Kao posljedica povećane aktivnosti mikroorganizama dolazi do smanjenja koncentracije otopljenog kisika (Slika 9). Vizualnom metodom određena

je i boja eluata koja se tijekom pokusa mijenja iz svjetlo žute u tamno smeđu. Tamnija boja eluata se može povezati s nastankom huminskih i fulvinskih spojeva [26]. Osim toga, boja je određena i spektrofotometrijskom metodom (boja Pt-Co) koja je je pokazala znatno povećanje vrijednosti obojenja na kraju procesa u odnosu na vrijednosti izmjerene na početku procesa (Tablica 3). Općenito, BPK₅/KPK omjer ukazuje na prisutnost organske komponente u eluatu. Manji omjer označuje smanjenje koncentracije organske tvari što znači kako eluat nije pogodan za biološku obradu [23]. Ukupna čvrsta tvar (TS) u početku provedbe procesa kompostiranja raste, a u kasnijim fazama provedbe procesa počinje padati, što je posljedica aktivnosti mikroorganizama, odnosno razgradnje kompostnog materijala pri čemu dio kompostnog materijala prelazi u neku drugu fazu (npr. plinovitu) [27].

3.4. Procjena kinetičkih parametara matematičkog modela procesa kompostiranja

Jedan od ciljeva ovog rada je optimizacija procesa kompostiranja pomoću rezultata simulacija matematičkog modela procesa. Prije optimizacije potrebno je procijeniti kinetičke parametre matematičkog modela procesa (reakcijska entalpija, ΔH_R , red reakcije, n i specifična brzina, k_0). Parametri matematičkog modela procesa procijenjeni su nelinearnom regresijom iz rezultata procesa kompostiranja bez bioaugmentacije i procesa kompostiranja s bioaugmentacijom korištenjem dinamičke promjene temperature i konverzije (Slike 5a i 5b) uz primjenu ostalih parametara matematičkog modela procesa kompostiranja (Tablica 1) i uz korištenje jednačbi 1. – 4. matematičkog modela procesa. Vrijednosti kinetičkih parametara matematičkog modela procesa prikazane su na Slici 10.



SI 10: Vrijednosti kinetičkih parametara matematičkog modela procesa kompostiranja

Usporedbom procijenjenih parametara za proces kompostiranja bez bioaugmentacije i proces s bioaugmentacijom, vidljivo je da je reakcijska entalpija približno jednaka. Proces kompostiranja je egzoterman proces što znači kako se toplina tijekom procesa oslobađa te stoga vrijednost reakcijske entalpije ima negativan predznak (Slika 10). Razlika između procesa kompostiranja bez bioaugmentacije i procesa kompostiranja s bioaugmentacijom se može uočiti u vrijednosti specifične brzine gdje je ta vrijednost skoro pet puta veća u procesu s bioaugmentacijom. Upravo ta veća vrijednost specifične brzine potvrđuje kako bioaugmentacija ubrzava proces kompostiranja.

Usporedba rezultata simulacije matematičkog modela procesa i eksperimentalnih rezultata prikazana je na Slikama 5 i 6. Može se uočiti dobro slaganje rezultata pokusa i rezultata dobivenih simulacijama matematičkog modela procesa. Kako je prethodno navedeno, veće vrijednosti konverzije dobivene su za procese provedene s bioaugmentacijom, a maksimalne vrijednosti konverzije u tim procesima (Slike 6a i 6b) su postignute već u drugom danu provedbe procesa kompostiranja. Za razliku od procesa s bioaugmentacijom u procesu kompostiranja bez bioaugmentacije maksimalna vrijednost konverzije postignuta je tek u šestom danu što je u skladu s manjim vrijednostima kinetičkog parametra specifične brzine.

Kako bi se potvrdila valjanost modela, proveden je nezavisni pokus kompostiranja s bioaugmentacijom pri drugačijim početnim uvjetima (Tablica 1). Kako je pokazano dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s rezultatima simulacije matematičkog modela procesa (Slika 5c) potvrđena je valjanost matematičkog modela procesa koji se dalje koristio za optimizaciju uvjeta provedbe procesa kompostiranja.

3.5. Optimizacija procesa kompostiranja

Za optimizaciju procesa kompostiranja korišten je Box-Behnken dizajn pokusa koji uzima u obzir utjecaj više procesnih parametara. U okviru ovog istraživanja ispitan je utjecaj temperature na ulazu u reaktor (T_1 , X_1), protoka zraka (q_v , X_2), početne mase supstrata (m_0 , X_3) i udjela suhe tvari (w_s , X_4) na temperaturu kompostne mase procesa kompostiranja bez bioaugmentacije (Y_1) i procesa s bioaugmentacijom (Y_2). Za procjenu nezavisnih varijabli izabran je kvadratni model. Kao odzivna funkcija dobivena je ovisnost temperature kompostne mase o analiziranim procesnim parametrima i njihovom međusobnom odnosu što je prikazano jednadžbom 5 za proces kompostiranja bez bioaugmentacije i jednadžbom 6 za proces kompostiranja s bioaugmentacijom.

$$Y_1 = 31,775 + 3,169 \cdot X_1 - 0,066 \cdot X_1^2 - 28,093 \cdot X_2 - 10,541 \cdot X_2^2 + 1,745 \cdot X_3 - 0,031 \cdot X_3^2 + 3,389 \cdot X_4 - 0,153 \cdot X_4^2 + 0,018 \cdot X_1X_2 - 0,019 \cdot X_1X_3 + 0,279 \cdot X_1X_4 - 1,334 \cdot X_2X_3 - 8,954 \cdot X_2X_4 + 0,491 \cdot X_3X_4 \quad (5)$$

$$Y_2 = 31,386 + 3,605 \cdot X_1 - 0,027 \cdot X_1^2 - 29,067 \cdot X_2 - 11,157 \cdot X_2^2 + 1,750 \cdot X_3 - 0,0165 \cdot X_3^2 + 2,269 \cdot X_4 - 0,234 \cdot X_4^2 + 0,082 \cdot X_1X_2 - 0,0217 \cdot X_1X_3 + 0,152 \cdot X_1X_4 - 1,448 \cdot X_2X_3 - 7,392 \cdot X_2X_4 + 0,359 \cdot X_3X_4 \quad (6)$$

Dobiveni rezultati (zacrtnjenje vrijednosti u jednadžbama 5 i 6) pokazuju da protok zraka (q_v) ima značajan negativan utjecaj na temperaturu kompostne mase, dok su utjecaji temperature zraka na ulazu u reaktor (T_1) i udjela suhe tvari (w_s) pozitivni, ali ne toliko značajni. Početna masa supstrata (m_0) ima zanemariv, pozitivan utjecaj na temperaturu kompostne mase. S obzirom na međusobne utjecaje optimiranih procesnih veličina, rezultati pokazuju da odnos protoka zraka (q_v) i udjela suhe tvari (w_s) imaju značajan, negativan utjecaj na temperaturu kompostne mase za razliku od odnosa protoka zraka (q_v) i mase supstrata (m_0) te mase supstrata (m_0) i udjela suhe tvari (w_s) koji imaju zanemariv utjecaj na temperaturu kompostne mase.

Valjanost kvadratnog modela (jednadžbe 5 i 6) ispitana je rezidualnom analizom. Na temelju ove analize pokazano je da predloženi kvadratni model s odabranim procesnim parametrima dobro opisuje proces kompostiranja te se može primjeniti za optimizaciju procesa. Na Slici 11 prikazani su optimalni procesni uvjeti procesa kompostiranja bez bioaugmentacije i procesa s bioaugmentacijom.

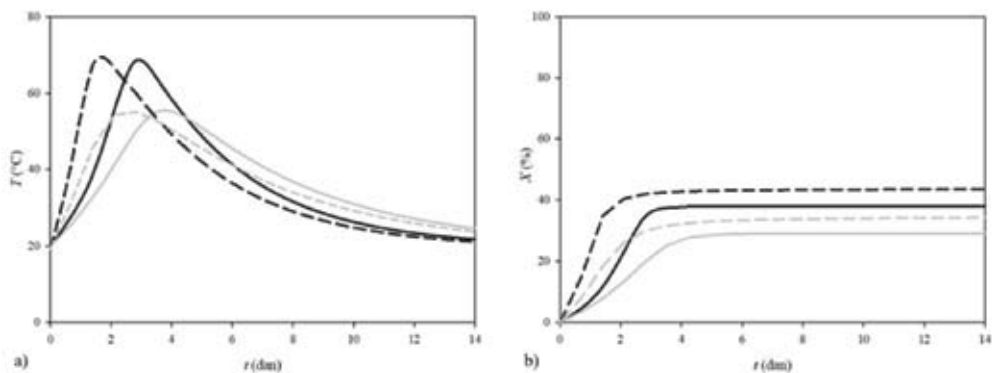


SI 11: Optimalni uvjeti procesa kompostiranja bez bioaugmentacije i procesa s bioaugmentacijom

Nakon definiranja optimalnih uvjeta procesa kompostiranja bez bioaugmentacije i procesa s bioaugmentacijom, provedene su simulacije matematičkog modela procesa s inicijalnim vrijednostima procesnih parametara te s onima dobivenim optimizacijom procesa (Slika 12).

Simulacijom provedenom pri optimalnim uvjetima postižu se veće maksimalne temperature (Slika 12a) i veće konverzije (Slika 12b) što je isključivo posljedica većeg protoka zraka korištenog u simulacijama procesa kompostiranja provedenog pri optimalnim uvjetima. Veća maksimalna temperatura ukazuje na veću aktivnost mikroorganizama što posljedično rezultira i većom konverzijom. U procesu s bioaugmentacijom maksimalna temperatura (Slika 12a) se postiže ranije što ukazuje na raniji

početak termofilne faze i veću brzinu razgradnje organskog materijala te posljedično rezultira najvećom konverzijom (Slika 12b).



SI 12: Simulacija matematičkog modela procesa provedena s inicijalnim vrijednostima procesnih parametara (—) te s onima dobivenim optimizacijom procesa (—) na primjeru promjene a) temperature i b) konverzije, proces kompostiranja bez bioaugmentacije (—) i proces kompostiranja s bioaugmentacijom (- - -)

4. Zaključak

Jedan od ekološki prihvatljivih načina zbrinjavanja biorazgradivog otpada je proces kompostiranja. U ovom radu provedene su dvije vrste procesa kompostiranja: proces kompostiranja bez bioaugmentacije i proces kompostiranja s bioaugmentacijom. Uspoređujući najvažnije procesne parametre na početku i na kraju procesa kompostiranja, može se zaključiti da su oba procesa uspješno provedena. Cilj bioaugmentacije je unaprijeđenje procesa kompostiranja kroz brže postizanje termofilne faze što je i postignuto u ovom istraživanju. Osim toga, maksimalna konverzija u procesu s bioaugmentacijom postignuta je u četvrtom danu, za razliku od procesa kompostiranja bez bioaugmentacije gdje je maksimalna konverzija postignuta tek u osmom danu provedbe pokusa.

Za proces kompostiranja bez bioaugmentacije i proces kompostiranja s bioaugmentacijom postavljen je matematički model. Iz rezultata pokusa procijenjeni su kinetički parametri za oba procesa, a potvrda valjanosti modela provedena je usporedbom rezultata simulacije matematičkog modela procesa s neovisnim rezultatima procesa kompostiranja (s bioaugmentacijom) provedenog pri različitim početnim uvjetima. Optimizacija procesnih uvjeta provedena je pomoću rezultata simulacije validiranog matematičkog modela procesa korištenjem Box-Behnken dizajna pokusa. Optimizacijom je pokazano kako ulazni protok zraka imaju značajan utjecaj na proces, odnosno pri većim ulaznim protocima zraka brže se postiže termofilna faza i ostvaruje veća maksimalna temperatura kompostne mase što rezultira bržom razgradnjom prisutnih organskih tvari i većom konverzijom.

5. Literatura

- [1] Kalambura, S.; Racz, A.; Jovičić, N. & Toth, M.: Percepcija problema, mogućnosti i navika odvojenog prikupljanja otpada, *Socijalna ekologija*, 25 (2016) 3., str. 271-287, ISSN 1849-0360
- [2] Puntarić, E.; Kušević-Vukšić, M.; Kufrin, J.; Marić, T. & Požgaj Đ.: Izvješće o komunalnom otpadu za 2019. godinu, Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja, Zagreb, 2019.
- [3] Yang, F.; Li, Y.; Han, Y.; Qian, W.; Li, G. & Luo, W.: Performance of mature compost to control gaseous emissions in kitchen waste composting, *Science of the Total Environment*, 657 (2019) str. 262-269, ISSN 0048-9697
- [4] Naveen, B.P.; Mahapatra, D.M.; Sitharam, T.G.; Sivapullaiah, P.V. & Ramachandra, T.V.: Physico-chemical and biological characterization of urban municipal landfill leachate, *Environmental Pollution* 220 (2017) str. 1-12, ISSN 0269-7491
- [5] Williams, P. T.: Other waste treatment technologies: pyrolysis, gasification, combined pyrolysis-gasification, composting, aerobic digestion u *Waste Treatment and disposal*, John Wiley and Sons, ISBN 0-470-84912-6, UK, (2005), str. 325
- [6] Kučić Grgić, D.; Brški, F.; Očelić Bulatović, V.; Vuković Domanovac, M.; Domanovac, T., Šabić Runjavec, M.; Miloloža, M. & Cvetnić, M.: Kompostiranje agroindustrijskog otpada, biootpada i biorazgradljivog komunalnog otpada u adijabatskom reaktoru, *Kemija u industriji* 68 (2019) 9-10., str. 381-388, ISSN 1334-9090
- [7] Bueno, P.; Tapias, R.; Lopez, F. & Diaz M. J.: Optimizing composting parameters for nitrogen conservation in composting, *Bioresource Technology* 99 (2008) str. 5069-5077, ISSN 0960-8524
- [8] Wu, Y.; Chen, Y.; Shaaban, M.; Zhu, D.; Hu, C.; Chen, Z. & Wang, Y.: Evaluation of microbial inoculants pretreatment in straw and manure co-composting process enhancement, *Journal of Cleaner Production* 239 (2019) 118078, ISSN 0959-6526
- [9] Ćosić, I.; Vuković, M.; Gomzi, Z. & Briški, F.: Comparison of various kinetic models for batch biodegradation of leachate from tobacco waste composting, *Revista de Chmie* 63 (2012) 9., str. 967-971, ISSN 2668-8212
- [10] Petric, I. & Mustafić, N.: Dynamic modelling the composting process of the mixture of poultry manure and wheat straw, *Journal of Environmental Management* 161 (2015) str. 392-401, ISSN 0301-4797
- [11] Önorm S 2023, Analytical Methods and quality Control for Wastecompost, Austrian Standardization Institute, Vienna, 1986
- [12] Bremner, J.M.: Nitrogen-total, U Sparks, D. L.; Page, A. L.; Helmke, P. A.; Loeppert, R. H.; Soltanpour, P. N.; Tabatabai, M. A.; Johnston, C. T. & Sumner, M. E.: *Methods of soil analysis, Part 3 – chemical methods*, Soil Science Society of America, SAD (1996), str. 1089-1108
- [13] Briški, F.; Gomzi, Z.; Horgas, N. & Vuković, M.: Aerobic composting of tobacco solid waste, *Acta Chimica Slovenica* 50 (2003) str. 715-729, ISSN 1580-3155
- [14] EN 12457 – 4:2002, Characterization of waste – Leaching; Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 4: One – stage batch test at a liquid to solids ration of 10 L/kg for materials with particle size below 10 (without or with size reduction), European Committee for Standardization, 2002
- [15] APHA, Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater, 19th Edn., American Public Health Association, Washington, USA, 2012
- [16] Briški, F.; Gomzi, Z.; Hublin, A. & Vuković, M.: Aerobno kompostiranje otpadaka voća i povrća: modeliranje procesa, *Kemija u industriji* 52 (2003) 3., str. 95-102, ISSN 1334-9090

- [17] Briški, F.; Horgas, N.; Vuković, M. & Gomzi, Z.: Aerobic composting of tobacco industry solid waste- simulation of the process, *Clean Technologies and Environmental Policy* 5 (2003) str. 295-301, ISSN 1618-954X
- [18] Petric, I. & Selimbašić, V.: Development and validation of mathematical model for aerobic composting process, *Chemical Engineering Journal* 139 (2008) str. 304-317, ISSN 1385-8947
- [19] Onwosi, C.O.; Igbokve, V.C.; Odimba, J.N.; Eke, I.E.; Nwankwoala, M.O.; Iroh, I.N. & Ezeogu L.I.: Composting technology in waste stabilization: On the methods, challenges and future prospects, *Journal of Environmental Management* 190 (2017) str. 140-157, ISSN 0301-4797
- [20] Diaz, L.F. & Savage G.M.: Factors that affect the process, U Diaz, L.F.; de Bertoldi, M.; Bidlingmaier, W. & Stentiford E., *Compost science and technology*, Elsevier, ISBN 9780080439600, Amsterdam, (2007), str. 54-57
- [21] Marešova, K. & Kollarova, M.: Influence of compost covers on the efficiency of biowaste composting process, *Waste Management* 30 (2010) str. 2469-2474, ISSN 0956-053X
- [22] Kučić, D. & Briški F.: Emission of gases during composting of solid waste, *Kemija u industriji* 66 (2017) 9-10, str. 467-474, ISSN 1334-9090
- [23] Hussein, M.; Yoneda, K.; Zaki, Z.M.; Othman, N.A. & Amir, A.: Leachate characterizations and pollution indices of active and closed unlined landfills in Malaysia, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 12 (2020) 100232, ISSN 2215-1532
- [24] Quasim, W.; Moon, B.E.; Okyere, F.G.; Khan, F.; Nafees, M. & Kim, H.T.: Influence of aeration rate and reactor shape on the composting of poultry manure and sawdust, *Journal of the Air and Waste Management Association* 69 (2019) str. 633-645, ISSN 1096-2247
- [25] Jimenez, E.I. & Garcia, V.P.: Evaluation of city refuse compost maturity: a review, *Biological wastes* 27 (1989) str. 115-142, ISSN 0269-7483
- [26] Roy, D.; Azais, A.; Benkaraache, S.; Drogui, P. & Tyagi, R.D.: Composting leachate: characterization, treatment and future perspectives, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 17 (2018) str. 323-349, ISSN 1572-9826
- [27] Chung, Y.C. & Neethling, J.B.: Microbial Activity Measurements for Anaerobic Sludge Digestion, *Journal Water Pollution Control Federation* 61 (1989) str. 343-349, ISSN 0043-1303

Zahvala

Ovaj rad financiran je sredstvima Europskog fonda za regionalni razvoj u okviru projekta Razvoj Tehnix pogona za bioreaktorsko kompostiranje biorazgradivog komunalnog otpada (KK.01.2.1.01