

Sposób zwiększania biodegradowalności odpadów cytrusowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób zwiększania stopnia biodegradowalności odpadów cytrusowych.

5 Przemysł owocowy odgrywa istotną rolę w gospodarce światowej. Przetwarzanie owoców, w tym owoców cytrusowych (pomarańcza, cytryna, limonka, grejpfrut itp.), generuje duże ilości odpadów, które muszą być odpowiednio przetworzone. Odpady te mogą być utylizowane na gruntach rolnych (bezpośrednio lub po kompostowaniu); inne drogi usuwania obejmują produkcję pasz dla bydła oraz spalanie. Odpady cytrusowe składają się głównie z rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych

10 polimerów węglowodanowych (ponad 50-70% w zależności od gatunku owoców), są bogate w celulozę, hemicelulozy i pektyny. Zgodnie z doniesieniami w literaturze, wykorzystanie tych odpadów jako substratu do produkcji biopaliw wymaga zastosowania obróbki wstępnej w celu dezintegracji ich lignocelulozowej struktury i zwiększenia stopnia biodegradowalności. Odpady w postaci skórek cytrusowych zawierają zwykle 0,8-1,6% d-limonenu, który jest inhibitorem fermentacji beztlenowej.

15 Obecność tego inhibitora prowadzi do niskiej wydajności biogazowej.

Znane są różne metody przekształcania odpadów cytrusowych. Zgodnie z opisem zgłoszenia patentowego [US2008/0213849A1](#) możliwe jest pozyskiwanie etanolu z odpadów cytrusowych. Metoda ta polega na produkcji etanolu z odpadów cytrusowych poprzez zmniejszenie stężenia limonenu, aby umożliwić fermentację. Odpady cytrusowe są częściowo hydrolizowane i pasteryzowane przez

20 ogrzewanie, a następnie podawane są do zbiornika ciśnieniowego w celu usunięcia limonenu. Podgrzane odpady cytrusowe są następnie chłodzone, hydrolizowane z wykorzystaniem enzymów i fermentowane do etanolu.

Znana jest także metoda przetwarzania miąższu oraz skórki owoców cytrusowych scharakteryzowana w opisie patentowym [US7060313B2](#). Wynalazek stanowi układ i sposób przetwarzania skórki i miąższu

25 owoców cytrusowych po usunięciu soku w celu odzyskania składników wartościowych, takich jak d-limonen, melasa i pektyny.

Opis zgłoszenia patentowego [US4497838A](#) przedstawia technologię odzyskiwania użytecznych produktów ze skórek pomarańczowych pochodzących z przetwórstwa pomarańczy. Skórkę poddaje się działaniu roztworu zawierającego niewodny, mieszalny z wodą rozpuszczalnik

30 w celu ekstrakcji zawartych w niej cukrów, olejków eterycznych i bioflawonoidów. Wyekstrahowana rozpuszczalnikiem skórka jest suszona w celu uzyskania produktu o wysokiej zawartości celulozy i pektyn. Ekstrakt rozcieńcza się roztworem wodnym, aby olejki eteryczne stały się nierozpuszczalne, przy czym olejki eteryczne odzyskuje się z ekstraktu, co powoduje wytrącenie bioflawonoidów i umożliwia ich odzyskanie przez filtrację. Pozostała część ekstraktu może zostać odzyskana

35 i oczyszczona w celu uzyskania syropu cukrowego.

Znane są także doniesienia literaturowe dotyczące metod postępowania z odpadami cytrusowymi. Su i in. (2016) analizowali proces wstępnej obróbki biodegradacyjnej odpadów cytrusowych kierowanych do procesu fermentacji metanowej. Do wstępnej obróbki odpadów cytrusowych wykorzystano różne szczepy grzybów. Najbardziej znaczące efekty zaobserwowano przy

40 użyciu szczepów *Phanerochaete chrysosporium* ATCC 20696 i *Aspergillus niger* CCTCC 206113.

Meneguzzo i in. (2019) zaproponowali wykorzystanie kształtki Venturiego jako urządzenia wytwarzającego kawitację hydrodynamiczną do przetwarzania odpadów skórki pomarańczowej. Metoda służyła do ekstrakcji z odpadów skórki pomarańczowej pektyn, polifenoli (flawanonów i pochodnych kwasu hydroksycynamonowego) oraz terpenów (głównie d-limonenu). W 2021 roku naukowcy pracujący w tym zespole (Scurria i in.) zastosowali kawitację hydrodynamiczną z wykorzystaniem reaktora typu Venturi do ekstrakcji wszystkich cennych bioproduktów z przemysłowych odpadów z przetwórstwa cytrusów (cytryn i grejpfrutów). Pozyskany materiał, nazwany "CytroCell", to celuloza o niskiej krystaliczności, wysokiej porowatości, dobrej zdolności zatrzymywania wody i dobrej dyspersji w wodzie. Meneguzzo i in. (2020) wykazali, że hesperydyna, bioaktywny flawonoid obficie występujący w skórcie owoców cytrusowych, wyróżnia się wysokim powinowactwem wiązania z głównymi receptorami komórkowymi SARS-CoV-2, przewyższając leki już zalecane do badań klinicznych. Hesperydyna może być stosowana w profilaktyce i leczeniu COVID-19, wraz z innymi współistniejącymi flawonoidami, takimi jak naringina. Przeprowadzone badania kawitacji hydrodynamicznej z wykorzystaniem reaktora typu Venturi wykazały największą szybkość, skuteczność i wydajność w wodnej ekstrakcji flawonoidów, olejków eterycznych i pektyn z odpadów skórki cytrusów. Po liofilizacji, wyekstrahowana pektyna wykazała wysoką jakość i doskonałą aktywność przeciwutleniającą i przeciwbakteryjną, przypisywaną flawonoidom i olejkom eterycznym. Celem pracy Sandhu i in. (2021) było zbadanie wpływu ultradźwiękowej obróbki wstępnej na ekstrakcję związków bioaktywnych i skład olejków eterycznych wyekstrahowanych z odpadów cytrusowych. W wyniku obróbki ultradźwiękowej zaobserwowano wzrost stężenia bioaktywnych związków wyekstrahowanych ze skórki cytrusów, które mogą być wykorzystane w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym jako naturalne związki antyoksydacyjne. Chu i in. (2022) badali wpływ krótkiego czasu przetwarzania (30-180s) odpadów cytrusowych z zastosowaniem hydrodynamicznego procesora kawitacji rotacyjnej i generatora kawitacji akustycznej na dyspersyjność i funkcjonalność żelującą pektyn mandarynkowych oraz funkcjonalność żelowania polisacharydu bogatego w pektynę mandarynkową. Wykazano, że krótkie przetwarzanie z wykorzystaniem kawitacji hydrodynamicznej miało pozytywny wpływ na strukturę polimeru.

Celem wynalazku jest zwiększenie stopnia biodegradowalności odpadów cytrusowych metodą kawitacji hydrodynamicznej i optymalizacja sposobu, umożliwiającą maksymalizację efektu uwalniania związków organicznych w postaci rozpuszczonej.

Istotą sposobu zwiększania stopnia biodegradowalności odpadów cytrusowych jest to, że odpady rozdrobnione do frakcji 2 mm poprzez mielenie zawieszają się w stężeniu 1% suchej masy w nośniku, jakim są ścieki oczyszczone mechanicznie pochodzące z miejskiej oczyszczalni ścieków, a następnie kawituje się hydrodynamicznie przez okres od 5 do 45 min, korzystnie 20 min, pod ciśnieniem od 3 do 5 bar, korzystnie 3 bar, z użyciem wzbudnika kawitacji w postaci przegrody perforowanej (płytki) o grubości 10 mm z pojedynczym centralnym otworem stożkowym o średnicy wlotu 3 mm i średnicy wylotu 10 mm, a następnie z mieszaniny pokawitacyjnej odpędza się limonen w czasie od 10 do 30 min metodą barbotażu z wykorzystaniem azotu.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że pozwala na zwiększenie biodegradowalności odpadów cytrusowych.

5 Sposób zwiększania stopnia biodegradowalności w przykładach wykonania zrealizowano z zastosowaniem stanowiska zaprojektowanego i wykonanego na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej (rysunek stanu techniki), które składało się ze zbiornika zasilającego 1 kawitator, pompy 2, kawitatora hydrodynamicznego 3, przepływomierza elektromagnetycznego 4, manometru 5, układu sterowania 6 i króćców do podłączenia przetworników ciśnienia 7.

10 Sposób zwiększania stopnia biodegradowalności odpadów cytrusowych zawieszonych w ściekach w przykładach wykonania polegał na tym, że do zbiornika zasilającego kawitator 1 wprowadzono 30 dm³ ścieków oczyszczonych mechanicznie pochodzących z miejskiej oczyszczalni ścieków „Hajdów” w Lublinie i wymieszano z 1,3 kg odpadów cytrusowych zmieszanych do frakcji 2 mm.

Ścieki oczyszczone mechanicznie w tym przykładzie posiadały następującą charakterystykę: biologiczne zapotrzebowanie na tlen BZT₅ = 440 mg/dm³, chemiczne zapotrzebowanie na tlen ChZT = 15 856 mg/dm³ oraz stężenie zawiesiny ogólnej: 210 mg/dm³.

Skład chemiczny ścieków nie miał wpływu na wydajność uwalniania substancji rozpuszczonych z odpadów cytrusowych.

Następnie mieszaninę podawano za pomocą pompy 2 do kawitatora hydrodynamicznego 3 zaprojektowanego i wykonanego na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej (rysunek 20 stanu techniki), ze wzbudnikiem kawitacyjnym w postaci płytki o grubości 10 mm. Płytkę posiadała pojedynczy centralny otwór stożkowy o średnicy wlotu 3 mm i średnicy wylotu 10 mm. Układ kawitacyjny pracował w obiegu cyrkulacyjnym przy zadanym ciśnieniu przez ustalony czas. Zapewniało to wielokrotne przejście strumienia przez strefę kawitacji. W pierwszej serii przykładów układ pracował pod ciśnieniem 5 bar. W drugiej serii przykładów układ pracował pod ciśnieniem 3 bar. Przeprowadzona 25 kawitacja spowodowała znaczący wzrost stężenia związków organicznych w formie rozpuszczonej – OWOr (ang. DOC) oraz wzrost stopnia biodegradowalności wyrażonego wskaźnikiem OWOr/OWO (ang. DOC/TOC). Stężenie OWOr oraz OWO określano stosując metodę pomiaru polegającą na utleniającym spalaniu próbki i analizie w podczerwieni za pomocą analizatora węgla organicznego TOC-L_{CSH/CSN} firmy Shimadzu. Przeprowadzona kawitacja spowodowała uwalnianie limonenu, który był 30 następnie odpędzany znaną metodą barbotażu z wykorzystaniem azotu jako czynnika odpędzającego, w czasie od 10 do 30 min (w zależności od stężenia limonenu). Barbotaż stosowano w celu usunięcia limonenu, stanowiącego inhibitor procesu fermentacji metanowej. W celu usunięcia limonenu, do zbiornika barbotażu wprowadzono 5 dm³ mieszaniny pokawitacyjnej uzyskanej po kawitacji trwającej 10 min przy ciśnieniu 3 bar (przy takich parametrach kawitacji stężenie limonenu było każdorazowo 35 najwyższe). Mieszaninę pokawitacyjną poddano barbotażowi, wprowadzając gaz przy dnie zbiornika. Natężenie przepływu azotu jako czynnika barbotażu wynosiło 1,2 m³/h, gaz wprowadzano do układu pod ciśnieniem 1,7 bar.

40 Barbotaż wykonano w zbiorniku walcowym z tworzywa sztucznego o średnicy 30 cm, w którym azot wprowadzano punktowo w środkowej części dna zbiornika poprzez przewód z tworzywa sztucznego o średnicy 14 mm.

Stężenie limonenu oznaczano stosując metodę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas poprzez mikroekstrakcję do fazy stałej SPME metodą dodatku wzorca, jako urządzenie wykorzystywano chromatograf gazowy Thermo Trace GC Ultra sprzężony ze spektrometrem Thermo PolarisQ typu Ion Trap.

- 5 Poszczególne składniki i parametry dla realizacji przykładów przedstawiono w tabeli 1, w tabeli 2 oraz w tabeli 3.

RZECZNIK PATENTOWY

Maciej Nowicki
mgr inż. Maciej Nowicki
Nr wp. 3476

Tabela 1 Parametry i wyniki procesu dla pierwszej serii *przykładów* - przegroda o pojedynczym *centrycznym otworze stożkowym 3/10 mm, ciśnienie 5 bar*

Przykład	-	1*	2	3	4	5	6
Czas kawitacji hydrodynamicznej	min	0	5	10	20	30	45
Ilość przejść strumienia przez strefę kawitacji	-	0	3,6	7,2	14,4	21,6	32,5
Stężenie OWOr	mg/dm ³	579	713	741	790	709	748
Stopień biodegradowalności OWOr/OWO	-	0,0018	0,0026	0,0026	0,0028	0,0028	0,0028
Stężenie limonenu	ppb	52,5	163,3	124,8	98,2	93,7	126,6
Wzrost stężenia OWOr	%	-	23,1	27,9	36,4	22,5	29,2
Wzrost stopnia biodegradowalności	-	-	1,53	1,53	1,65	1,65	1,65
Stopień uwalniania limonenu	-	-	3,11	2,38	1,87	1,78	2,41

*dotyczy mieszaniny przed kawitacją

Tabela 2 Parametry i wyniki procesu dla drugiej serii *przykładów* - przegroda o pojedynczym *centrycznym otworze stożkowym 3/10 mm, ciśnienie 3 bar*

5

Przykład	-	1*	2	3	4	5	6
Czas kawitacji hydrodynamicznej	min	0	5	10	20	30	45
Ilość przejść strumienia przez strefę kawitacji	-	0	2,9	5,7	11,5	17,2	25,8
Stężenie OWOr	mg/dm ³	402	848	963	934	911	901
Stopień biodegradowalności OWOr/OWO	-	0,0016	0,0032	0,0034	0,0039	0,0035	0,0035
Stężenie limonenu	ppb	32,7	175,6	177,2	161,5	205,4	209,6
Wzrost stężenia OWOr	%	-	110,9	139,6	132,3	126,6	124,1
Wzrost stopnia biodegradowalności	-	-	2,0	2,13	2,44	2,19	2,19
Stopień uwalniania limonenu	-	-	5,37	5,42	4,93	6,28	6,41

*dotyczy mieszaniny przed kawitacją

Tabela 3 Parametry i wyniki *barbotażu*

Przykład	-	1**	2	3	4
Czas barbotażu	min	0	10	20	30
Stężenie limonenu	ppb	392	104	46	16

**dotyczy stężenia limonenu przed barbotażem

Wykaz oznaczeń:

- 1 - zbiornik zasilający kawitator,
- 2 - pompa,
- 3 - kawitator hydrodynamiczny,
- 4 - przepływomierz elektromagnetyczny,
- 5 - manometr,
- 6 - układ sterowania,
- 7 - króćce do podłączenia przetworników ciśnienia.