

Badania nad procesem fermentacji metanowej substratów lignocelulozowych

Research on the methanogenic fermentation process of lignocellulosic substrates

Artur Antosz

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W części literaturowej artykułu dokonano rozeznania dotyczącego procesu fermentacji metanowej. Omówiono metody obróbki wstępnej surowców do produkcji biogazu w procesie beztlenowego rozkładu, mające na celu przygotowanie substratów w taki sposób, aby były bardziej odpowiednie do fermentacji anaerobowej. Ponieważ biomasa będąca surowcem do produkcji biogazu charakteryzuje się zróżnicowaniem zarówno pod względem właściwości fizycznych, jak i chemicznych, stosowane są różne metody obróbki wstępnej wsadu. Metody te można podzielić na cztery główne grupy: fizyczne (takie jak rozdrobnienie mechaniczne); fizyko-chemiczne (obejmujące działanie pary wodnej, amoniaku oraz gorącej wody); chemiczne (takie jak obróbka kwasowa, zasadowa); biologiczne (zakiszanie substratów, wykorzystanie organizmów o zdolnościach lignolitycznych, np. grzybów białej zgnilizny (*Basidiomycota*) i brunatnej zgnilizny (*Deuteromycota*) lub enzymów). Bardzo obiecujące są metody biologiczne, opisane w literaturze branżowej, szczególnie pod względem przeróbki w biogazowniach trudno rozkładalnych substratów lignocelulozowych. Część doświadczalna pracy obejmowała próby otrzymania surowego biogazu z zastosowaniem skonstruowanej we własnym zakresie instalacji laboratoryjnej, umożliwiającej prowadzenie procesu fermentacji metanowej. Przeprowadzono dwie próby wytwarzania biogazu. Pierwsza z nich, stanowiąca próbę odniesienia, została wykonana z zastosowaniem przerabianego w warunkach przemysłowych substratu będącego odpadem powstającym podczas produkcji FAME (ang. *fatty acid methyl esters* – estry metylowe kwasów tłuszczowych). Podczas drugiej próby zastosowano surowiec składający się w 40% z kosubstratu lignitowego stanowiącego odpad z produkcji bioetanolu II generacji ze słomy, pozostałe 60% stanowił substrat główny zastosowany w pierwszej próbie. W wyprodukowanym biogazie wykonano pomiar stosunku intensywności pasm FTIR (ang. *Fourier-transform infrared spectroscopy*) ditlenku węgla do metanu, jak również oznaczono ilość siarki i azotu występującego w związkach azotu z pominięciem azotu cząsteczkowego. Określono ponadto ilość biogazu otrzymanego podczas testów.

Słowa kluczowe: biogaz, fermentacja metanowa.

ABSTRACT: In the literature part of the article, a review of the methane fermentation process was conducted. The methods of pre-treatment of raw materials for biogas production in the process of anaerobic decomposition were discussed, aiming to prepare the substrates to be more suitable for anaerobic fermentation. Since the biomass used as raw material for biogas production varies significantly in terms of physical and chemical properties, various pre-treatment methods are used. The pre-treatment methods of the feedstock for biogas production can be divided into four main groups: physical (such as mechanical comminution); physico-chemical (involving the action of steam, ammonia, and hot water); chemical (such as acid, alkaline treatment); biological (ensiling substrates, utilizing organisms with lignolytic activities, e.g., white and brown rot fungi or by using enzymes). Biological methods described in the industry literature are very promising, especially in terms of processing difficult-to-degrade lignocellulosic substrates in biogas plants. The experimental part of this work included trials of obtaining raw biogas in a laboratory installation constructed in-house, enabling the process of methane fermentation. Two biogas production trials were conducted. The first trial, serving as a reference for the next one, was performed using a substrate processed under industrial conditions, which was waste generated during the production of FAME (Fatty Acid Methyl Esters). In the second trial, a raw material consisting of 40% of a lignitic cosubstrate, which was waste from the production of second-generation bioethanol from straw, was used; the remaining 60% was the main substrate used in the first trial. Measurements of the ratio of the FTIR band intensities of carbon dioxide to methane were performed in the produced biogas samples, and the sulfur and nitrogen content in nitrogen compounds, excluding molecular nitrogen, was determined. The quantity of biogas obtained during the tests was also determined.

Key words: biogas, methane fermentation.

Wprowadzenie

Według powszechnie przyjętych opinii tradycyjne zasoby energetyczne, głównie paliwa kopalne (węgiel, ropa naftowa, gaz ziemny), wyczerpują się, a ich użycie powoduje wzrost zanieczyszczenia środowiska, głównie gazami cieplarnianymi. Dlatego też na znaczeniu zyskują odnawialne źródła energii (OZE), które są neutralne dla otaczającego nas środowiska (GUS, 2022). Odnawialne źródła energii na przestrzeni ostatnich lat zyskały na znaczeniu z powodu troski o środowisko, jak również z uwagi na wzrastające ceny pierwotnych nośników energii. W związku z tym w wielu państwach, a zwłaszcza w Unii Europejskiej, kładzie się duży nacisk na wykorzystanie odnawialnych źródeł energii, takich jak woda, słońce, wiatr i biomasa, pokrywając coraz większą część zapotrzebowania na energię (Wiese i Kujawski, 2006; Holewa et al., 2012).

Rozwój odnawialnych źródeł energii jest związany z wieloma różnorodnymi czynnikami, zarówno o charakterze ekonomicznym, środowiskowym, technologicznym, politycznym, jak i społecznym. Duża różnorodność tych czynników wpływa na rozwój sektora OZE w sposób nierównomierny, zarówno na skalę globalną, jak i europejską. Jednym z kluczowych elementów oddziałujących na rozwój energii odnawialnej są decyzje polityczne dotyczące wyboru ogólnego modelu energetycznego, który ma dominować w danym kraju. To podejście określa, czy energetyka ma być scentralizowana, czy rozproszona, konwencjonalna, nuklearna czy oparta na źródłach odnawialnych. Wybór tych rozwiązań zależy od wielu czynników, takich jak lokalizacja geograficzna, dostępność surowców kopalnych, dostęp do technologii i wiedzy. Ważne są także kwestie społeczne, takie jak świadomość ekologiczna społeczeństwa i gotowość do ponoszenia wyższych kosztów związanych z energetyką odnawialną. W dużej mierze zależy to od poziomu zamożności obywateli i ogólnego rozwoju gospodarczego kraju. Również wybór konkretnych technologii w ramach OZE jest silnie uzależniony od warunków środowiskowych. Na przykład rozwijanie energetyki wiatrowej lub słonecznej jest możliwe na obszarach, gdzie występują odpowiednie uwarunkowania wiatrowe lub długie okresy nasłonecznienia. W przypadku krajów z rozwiniętym sektorem rolniczym, zwłaszcza hodowlą zwierząt, produkcja biogazu rolniczego jest alternatywnym podejściem. W związku z tym rozwijanie i promowanie odnawialnych źródeł energii wymaga uwzględnienia różnorodnych czynników, zarówno tych technicznych, jak i społecznych, aby efektywnie przyczynić się do zrównoważonego rozwoju energetycznego (Piskowska-Wasiak, 2014; Majewski et al., 2016).

Najbardziej perspektywicznym i stabilnym zielonym źródłem energii w naszych krajowych realiach jest produkcja biogazu rolniczego z biomasy. Biogaz rolniczy i biogazownie

rolnicze należą do najszybciej rozwijających się segmentów energetyki odnawialnej w Europie, szczególnie w Niemczech. Dynamiczny rozwój biogazowni rolniczych jest możliwy już od kilku lat dzięki priorytetowemu traktowaniu energii z odnawialnych źródeł przez ustawodawstwo Unii Europejskiej. Coraz bardziej zauważalna jest również rola biogazowni rolniczych w oczach władz (Czapiewska, 2010).

Obróbka wstępna substratów

Wszelkie procedury przeprowadzane przed wprowadzeniem materiału do fermentora określane są jako obróbka wstępna substratów. Proces ten obejmuje dostawę, magazynowanie, higienizację (jeśli jest wymagana), rozdrobnienie i wprowadzenie materiałów do fazy fermentacji. Każdy z tych kroków w obróbce wstępnej ma kluczowe znaczenie dla efektywnego funkcjonowania instalacji. Prawidłowy przebieg tych etapów jest niezbędny do osiągnięcia pozytywnego bilansu ekonomicznego w kontekście inwestycji biogazowej.

Substraty organiczne do produkcji biogazu wymagają niekiedy obróbki wstępnej w celu intensyfikacji produkcji metanu w procesie beztlenowego rozkładu. Proces obróbki wstępnej ma na celu przygotowanie substratów w taki sposób, aby były bardziej odpowiednie do biogazowej fermentacji anaerobowej. Obejmuje on szereg różnych technik i metod, których celem jest ułatwienie rozkładu mikrobiologicznego i zwiększenie wydajności produkcji biogazu. Głównymi źródłami metanu w substratach do produkcji biogazu są sacharydy i inne łatwo fermentujące związki organiczne, takie jak tłuszcze i białka. Substraty roślinne bogate w lignocelulozę składają się głównie z trzech frakcji: skrobi, celulozy i hemicelulozy. Ze względu na złożoną strukturę kompleksu lignocelulozowego konieczne jest przeprowadzenie wstępnej obróbki, która umożliwi chemiczną lub enzymatyczną hydrolizę oraz fermentację. Taka obróbka powinna spełniać następujące wymagania: rozdzielić ligninę od celulozy, zwiększyć udział frakcji celulozy amorficznej (bardziej podatnej na hydrolizę enzymatyczną), zwiększyć porowatość materiału (w celu poprawy dostępności celulozy do procesu hydrolizy), umożliwić pełną i szybką hydrolizę enzymatyczną w kolejnym etapie, zminimalizować straty sacharydów oraz eliminować tworzenie inhibitorów procesu hydrolizy i fermentacji, a także zapewnić opłacalność ekonomiczną (Zhang et al., 2019).

Biomasa charakteryzuje się zróżnicowaniem zarówno pod względem właściwości fizycznych, jak i chemicznych. Dlatego też nie istnieje jedna uniwersalna metoda obróbki. Możemy wyróżnić cztery główne grupy metod wstępnej obróbki biomasy przed procesem fermentacji metanowej (Carpita i Gibeau, 1993; Ziemiański et al., 2012; Zhang et al., 2019):

- fizyczne (takie jak rozdrobnienie mechaniczne);
- fizyko-chemiczne (obejmujące działanie pary wodnej, amoniaku, gorącej wody);
- chemiczne (takie jak obróbka kwasowa, zasadowa);
- biologiczne (zakiszanie substratów, wykorzystujące organizmy o zdolnościach lignolitycznych, np. grzyby białej i brunatnej zgnilizny lub za pomocą enzymów).

W przypadku trudno przetwarzalnych surowców do produkcji biogazu stosowane są kombinacje kilku metod obróbki wstępnej.

Metody fizyczne

Wśród fizycznych metod obróbki wstępnej kluczową rolę odgrywają czynności takie jak rozdrabnianie, szatkowanie, mielenie, które mają na celu zmniejszenie rozmiaru cząstek i zwiększenie dostępności powierzchni właściwej substancji bioaktywnych. Obróbka mechaniczna nie tylko prowadzi do zmniejszenia rozmiarów cząstek, ale także obniża stopień polimeryzacji i krystaliczności lignocelulozy. Głównym celem tych działań jest kompletna dezintegracja struktur komórkowych. Zwiększenie powierzchni właściwej i zmniejszenie stopnia polimeryzacji przyczyniają się do efektywniejszej hydrolizy oraz skracają czas fermentacji (Taherzadeh i Karimi, 2008; Menon i Rao, 2012).

Metody oparte na rozdrabnianiu charakteryzują się brakiem powstawania substancji ubocznych, takich jak furfural, które mogłyby działać jako inhibitory fermentacji. Ekstruzja, czyli przetłaczanie substratu przez ekstrudery w podwyższonej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem, również należy do fizycznych metod obróbki. Proces ten prowadzi do skrócenia włókien lignocelulozowych oraz zwiększenia dostępności sacharydów (Ramos, 2003; Zheng et al., 2014).

Kolejną fizyczną metodą jest zastosowanie promieniowania mikrofalowego, które częściowo usuwa ligninę i hemicelulozę, zwiększając jednocześnie hydrolizę cukrów. Promieniowanie mikrofalowe powoduje rozpad celulozy poprzez kolizje cząsteczkowe, wywołane polaryzacją dielektryczną (Hendriks i Zeeman, 2009).

Metody fizyko-chemiczne

Eksplozja pary

W metodzie eksplozji pary (ang. *steam explosion process*, SEP), zwanej również autohydrolizą, biomasa jest podgrzewana pod wysokim ciśnieniem nasyconej pary przez krótki czas, a następnie ciśnienie jest gwałtownie zmniejszane, aby zakończyć reakcje, co powoduje gwałtowną dekompresję

biomasy. Eksplozja pary stanowi przemianę fazową, która może skutecznie intensyfikować proces degradacji komórek lignocelulozowych. Gwałtowna ekspansja pary w materiale porowatym oraz ogrzewanie parą i hydroliza wiązań glikozydowych przez kwasy organiczne generowane w trakcie reakcji są kluczowe dla tego procesu. Etap ten składa się z dwóch odrębnych faz: krakowania parą oraz wybuchowej dekompresji. Skutkiem obu tych etapów jest modyfikacja właściwości fizycznych materiału, takich jak powierzchnia, zdolność zatrzymywania wody, barwa czy wskaźnik krystaliczności celulozy. Proces eksplozji pary wodnej prowadzi się w temperaturze rzędu 200°C, zazwyczaj utrzymując tę temperaturę przez 2–10 minut. W trakcie tego procesu, gdy w zbiorniku reaktora, zawierającym gorącą wodę, dochodzi do nagłego rozprężenia spowodowanego zmianą ciśnienia, tworzą się sprzyjające warunki do gwałtownego wrzenia. Jednocześnie radykalny wzrost objętości wody wypełniającej przestrzenie komórkowe prowadzi do rozerwania ścian komórkowych i zniszczenia struktury materiału (Zheng et al., 2014).

Eksplozja pary jest stosowana do obróbki różnych rodzajów biomasy lignocelulozowej w celu zwiększenia produkcji metanu – w tym do łądy kukurydzy, traw, drewna twardego (japoński cedr, wierzba i brzoza), odpadów z przetwórstwa spożywczego (pulpa cytrusowa i ziemniaczana) oraz glonów. Wykazano, że eksplozja pary jest skuteczna w zwiększaniu wydajności metanu ze słomy o 20% do 30% w porównaniu ze słomą nieobrabianą (Bauer et al., 2010; Estevez et al., 2012; Xu et al., 2012).

Wang et al. (2010) zoptymalizowali proces eksplozji pary stosowany do obróbki biomasy pochodzącej z roślin trzcinowatych i uzyskali wzrost wydajności produkcji biogazu o 24% w porównaniu z nieobrobionym surowcem. Vivekanand et al. (2012) prowadzili badania z wykorzystaniem słomy rzepaku, które pozwoliły zaobserwować wpływ intensywności przetwarzania eksplozją pary (czyli z wydłużającym się czasem i rosnącą temperaturą) na wzrost wydajności produkcji biogazu.

Eksplozja pary wodnej jest najczęściej stosowaną obróbką wstępną w przypadku surowców lignocelulozowych, uważa się ją za jedną z najbardziej skutecznych technologii obróbki wstępnej. Do zalet przetwarzania wstępnego za pomocą eksplozji pary należą:

- niskie zapotrzebowanie energetyczne;
- niskie poziomy zanieczyszczeń;
- brak kosztów recyklingu strumienia odpadów;
- brak wymogu stosowania kosztownych materiałów odpornych na korozję do konstrukcji reaktora (Vivekanand et al., 2012).

Niemniej jednak – w zależności od intensywności obróbki wstępnej za pomocą eksplozji pary – nadmierna degradacja hemicelulozy lub celulozy powoduje powstawanie związków

inhibujących proces fermentacji metanowej, takich jak furfural, co może ograniczać skuteczność tej metody. Związki te można usunąć poprzez mycie wodą, jednakże razem z nimi są usuwane rozpuszczalne cukry uwalniane podczas obróbki wstępnej. Dlatego konieczny jest dobór odpowiednich warunków przetwarzania wstępnego za pomocą eksplozji pary, aby zminimalizować lub uniknąć powstawania inhibitorów (Belay et al., 1997).

Hydroliza w podwyższonej temperaturze

Hydroliza to proces reakcji między wodą a substancją chemiczną w niej rozpuszczoną. W jej wyniku dochodzi do rozpadu cząsteczki tej substancji przy jednoczesnym przyłączeniu się cząsteczek wody do nowo powstałych związków. Wydajność tej reakcji wzrasta w podwyższonej temperaturze, co często skutkuje prowadzeniem procesu z wykorzystaniem gorącej wody lub pary wodnej. Dodatkowo stosuje się wodę pod zwiększonym ciśnieniem (znane jako obróbka wodą pod wysokim ciśnieniem, ang. *liquid hot water pretreatment*, LHW, autokataliza). Zakres temperatury, do której podgrzewa się wodę, jest dość szeroki, ale najczęściej wynosi od 200°C do 230°C (Dien et al., 2006).

Podczas prowadzenia hydrolizy biomasę całkowicie zanurza się w wodzie, a następnie umieszcza w dolnej części reaktora wsadowego. Typowy czas trwania procesu wynosi kilkanaście minut. Alternatywnie można zastosować jedynie parę wodną pod wysokim ciśnieniem (zazwyczaj około 1,5 MPa) i umieścić biomasę w górnej części reaktora. Efektem tego procesu jest mechaniczne zniszczenie struktury komórkowej biomasy oraz chemiczna degradacja, polegająca na rozkładzie złożonych cukrów do cukrów prostych (Dien et al., 2006).

Metody termiczne przygotowania biomasy, w których używa się ciśnienia rzędu około 1,5 MPa oraz utrzymuje temperaturę w zakresie od 200°C do 230°C, zostały opracowane w celu zmiany struktury biomasy poprzez degradację ligniny przy jednoczesnym zachowaniu hemicelulozy. Kluczowym kryterium jakości tego procesu jest wysoki procent konwersji polisacharydów w monocukry. Podczas obróbki woda może wnikać w strukturę komórkową biomasy, zwilżając celulozę, rozpuszczając hemicelulozę i delikatnie usuwając ligninę. Obróbka gorącą wodą pod ciśnieniem jest bardzo skuteczna w zwiększaniu dostępnej i podatnej powierzchni celulozy, poprawiając jej podatność na degradację przez mikroorganizmy i enzymy. Obróbka taka ma potencjał zwiększenia wydajności ekstrakcji cukrów, odzyskiwania pentoz oraz podatności celulozy na degradację, jednocześnie generując prehydrolizaty o znacznie niższych stężeniach inhibitorów w porównaniu z metodami stosującymi niskie pH, takimi jak słaby kwas czy katalizowana kwasem eksplozja pary. W rezultacie taki rodzaj obróbki wstępnej biomasy jest powszechnie stosowany

do poprawy wydajności produkcji biogazu z biomasy ligno-celulozowej, w tym łądyg słonecznika, trzciny cukrowej, trawy, odpadów komunalnych oraz mikroalg (Monlau et al., 2012).

W badaniach przeprowadzonych przez Lasera et al. (2002) porównano skuteczność obu wariantów przygotowania biomasy, czyli z użyciem obróbki wodą pod wysokim ciśnieniem oraz pary wodnej, w zakresie temperatur od 170°C do 230°C, wykorzystując wyłoki z trzciny cukrowej. Stwierdzono, że ogólna skuteczność obu wariantów jest porównywalna, przy czym obróbka wodą pod wysokim ciśnieniem pozwala na uzyskanie większej ilości ksylanu. Skuteczność hydrolizy jest również uzależniona od tempa nagrzewania i chłodzenia materiału we wsadzie. Różnice w tempie nagrzewania prowadzą do powstawania zróżnicowanych produktów końcowych.

Metody chemiczne

Obróbka chemiczna odnosi się do zastosowania substancji chemicznych, takich jak kwasy, zasady i ciecz jonowe, w celu zmiany właściwości fizycznych i chemicznych biomasy ligno-celulozowej. Spośród omawianych kategorii obróbki wstępnej surowców do produkcji biogazu obróbka chemiczna cieszy się największym zainteresowaniem badawczym. Wiele metod obróbki chemicznej zostało zbadanych pod kątem produkcji etanolu, a niektóre z nich zostały zastosowane w produkcji biogazu w procesach beztlenowej fermentacji (Menon i Rao, 2012).

Obróbka chemiczna lignocelulozy, ze względu na stosowane substancje, może być podzielona na dwie kategorie: kwasową i zasadową.

Obróbka kwasowa, mająca na celu dezintegrację struktur lignocelulozy, wykorzystuje stężone lub rozcieńczone kwasy organiczne lub nieorganiczne. Najczęściej używanymi kwasami są kwas siarkowy(VI), kwas solny, kwas azotowy(V) czy kwas ortofosforowy. Proces można przeprowadzać w temperaturze otoczenia (przy użyciu kwasów stężonych) lub w podwyższonej temperaturze (w przypadku kwasów rozcieńczonych), a jego warunki muszą być dostosowane do rodzaju używanego surowca. Proces hydrolizy zazwyczaj przeprowadza się w podwyższonej temperaturze (140–190°C) i pod podwyższonym ciśnieniem, a czas reakcji wynosi od kilku do kilkudziesięciu minut. Głównym celem hydrolizy kwasowej jest zwiększenie podatności biomasy na fermentację poprzez rozpuszczenie hemicelulozy, która jest jednym z składników tworzących biomasę. W procesie tym tylko niewielka część ligniny ulega degradacji, a następnie wytrąceniu. Naruszone struktury budulcowe umożliwiają wydajniejsze działanie enzymów

celulolitycznych i zapewniają wysokie stężenia cukrów prostych uwalnianych do hydrolizatu (Menon i Rao, 2012; Zheng et al., 2014).

Podstawową reakcją zachodzącą podczas kwasowej obróbki biomasy jest degradacja hemicelulozy. Rozpuszczone oligomery przekształcane są w prostsze formy, takie jak lotne kwasy tłuszczowe, cukry proste (głównie ksyloza), ale także inhibitory, takie jak furfural i hydroksymetylofurfural. Stężenia tych produktów silnie zależą od temperatury i stężenia zastosowanego kwasu, przy czym rozpuszczanie hemicelulozy i wytrącanie ligniny jest skuteczniejsze w przypadku kwasów silnie stężonych. Niewątpliwą zaletą tej metody hydrolizy jest niemal całkowite rozpuszczenie hemicelulozy (do 90%). Niestety, kwasowa obróbka wymaga zastosowania drogich, kwasoodpornych materiałów konstrukcyjnych, wysokich ciśnień, jak również neutralizacji i kondycjonowania hydrolizatów przed etapami biologicznymi. Ponadto rozkład pozostałej celulozy przez enzymy jest dość powolny, a dodatkowo enzymy są bezproduktywnie wiązane przez ligninę (Zheng et al., 2014).

Metoda hydrolizy zasadowej, wykorzystująca alkalia takie jak wodorotlenek sodu, potasu, wapń czy amoniak, jest jednym z powszechnie stosowanych sposobów chemicznej obróbki biomasy. Stężenia alkaliów wahać się mogą od 0,5% do 5%, a czas trwania procesu zależy od ilości użytych reagentów, wynosząc od kilku minut do kilku dni. Temperatura zazwyczaj przekracza 100–150°C, choć proces może być również prowadzony w temperaturze otoczenia. Celem hydrolizy zasadowej jest zwiększenie podatności biomasy na fermentację, głównie poprzez degradację struktur ligniny, a także w znacznej części hemicelulozy. W porównaniu z hydrolizą kwasową stosowanie alkaliów powoduje mniejsze straty cukrów zawartych w surowcu (Sun i Cheng, 2002; Zheng et al., 2014).

W trakcie zasadowej hydrolizy następuje solwatacja i zmydlanie, co prowadzi do puchnięcia biomasy, zwiększając jej dostępność dla enzymów i mikroorganizmów. Przy dużych stężeniach alkaliów zachodzi rozpuszczanie, odrywanie grup końcowych, hydroliza i rozkład uwolnionych polisacharydów, zwłaszcza ksylanów. Hydroliza zasadowa skutkuje również rozpuszczaniem i kondensacją ligniny, a znaczna delignifikacja wprowadza duże stężenia związków fenolowych do hydrolizatów, co może wpływać na przebieg anaerobowego rozkładu biomasy. Modyfikacji podlega również krystaliczność celulozy, prowadząc do spęczenia jej struktur, a zmienione formy celulozy są bardziej stabilne niż jej formy pierwotne. Zaletami tej metody są znaczna degradacja hemicelulozy, wysoka wydajność delignifikacji, brak bezproduktywnego wiązania enzymów przez ligninę, łagodniejsze warunki procesu, mniejsze koszty eksploatacyjne i inwestycyjne oraz możliwość odzysku chemikaliów z hydrolizatów. Pomimo uwalniania związków fenolowych powstających wskutek hydrolizy i pełniących rolę

inhibitorów – metody zasadowej obróbki biomasy są szeroko zalecane w technologiach fermentacyjnych (Mood et al., 2013; Zheng et al., 2014).

Metody biologiczne

Obróbka za pomocą dodawania enzymów

W procesie hydrolizy i fermentacji materii organicznej uczestniczy złożona grupa mikroorganizmów. Bakterie przyczyniają się do rozkładu substratu za pomocą enzymów, które ułatwiają rozkład materii organicznej o wysokiej masie cząsteczkowej. W procesie rozkładu substratu uczestniczą dwa rodzaje enzymów: endoenzymy i egzoenzymy. Enzymy mogą działać w szerokim zakresie warunków środowiskowych i pozostają aktywne, nawet jeśli te warunki ulegają zmianom. Enzymy charakteryzują się większą mobilnością w środowisku aktywnych drobnoustrojów, przez co mogą szybciej dotrzeć do materii substratu, powodując jej rozkład. Zaobserwowano znaczną poprawę w efektywności wytwarzania biogazu po zastosowaniu komercyjnych enzymów do rozkładu złożonej materii organicznej. Na przykład Davidsson et al. (2007) wykazali pozytywny wpływ enzymów mikrobiologicznych stosowanych w testach fermentacji metanowej. Dodatkowo wykazano, że etap prehydrolizacji z dodatkiem enzymów w kontrolowanej temperaturze znacznie zwiększył wydajność metanu. Bruni et al. (2010) podali, że połączenie obróbki parowej z NaOH, a następnie wprowadzenie do obróbki enzymów zwiększyło wydajność wytwarzania metanu o 34%. Gerhardt et al. (2007) doszli do wniosku, że dodanie enzymów hydrolitycznych może ułatwić rozkład polisacharydów strukturalnych, dzięki czemu uzyskano wzrost wydajności biogazu nawet o 20%. Obróbka ścieków komunalnych poprzez dodanie enzymów znacznie poprawia rozpuszczalność szlamów obecnych w ściekach, dzięki czemu wzrasta ich potencjał do przekształcenia w reakcji beztlenowej.

Złożona hydroliza biomasy jest wieloenzymatycznym procesem, który wymaga połączenia odpowiednich enzymów, strategii dawkowania, optymalnej wartości odczynu pH i temperatury (Gerhardt et al., 2007; Bruni et al., 2010).

Obróbka za pomocą grzybni

W ciągu ostatnich lat przetestowano kilka gatunków grzybów pod kątem selektywnego rozkładu ligniny i hemicelulozy. Kilka z nich zostało wykorzystanych w celu uczynienia celulozy i hemiceluloz bardziej dostępnymi do dalszej hydrolizy enzymatycznej. Grzyby mogą być uprawiane na biomase przeznaczony do biogazowni w celu ułatwienia jej rozkładu poprzez zwiększenie rozmiaru porów przez przenikającą grzybnię oraz przyczynienia się do rozerwania wiązań między

polisacharydami, ligniną i celulozą (van Kuijk et al., 2015; Tišma et al., 2018).

Grzyby wydzielają enzymy z grupy oksydoreduktaz i hydrolaz, takie jak peroksydaza i laktaza, zaangażowane w rozkład lignocelulozy. Enzymy te posiadają zdolność rozkładu związków chemicznych o złożonej strukturze. Enzymami stosowanymi do degradacji trudno rozkładających się związków organicznych są między innymi substancje pochodzące z grzybni białej zgnilizny. Organizmy te wydzielają enzymy ligninolityczne, które są zdolne do biodegradacji polimerów ligniny. Do zalet stosowania grzybni białej zgnilizny należy zaliczyć: poprawę biodegradowalności lignocelulozy dzięki rozszerzeniu porów, przez które przenikają enzymy wydzielane przez grzybnie, rozerwanie wiązań między polisacharydami a ligniną oraz obniżenie stopnia polimeryzacji celulozy. Produkty uboczne obróbki biologicznej nie wywierają działania hamującego na proces fermentacji metanowej (Liers et al., 2011; Sindhu et al., 2016). Mikroorganizmy zdolne do przekształcania polisacharydów w monosacharydy to grzyby produkujące celulazę, takie jak *Trichoderma reesei* i *Trichoderma viride*. Grzyby z rodzaju *Trichoderma* należą do podgromady *Deuteromycotina*, klasy *Hyphomycetes* i rzędu *Moniliales*. Klasyfikacja gatunkowa *Trichoderma* została oparta na różnicach w systemach rozgałęzień konidioforów (szczytowe strzępki grzybni, na której wytwarzane są zarodniki konidialne), sposobie rozmieszczenia fialid (znajdujące się na końcu strzępki specjalne rodzaje komórek konidiotwórczych z otwartym końcem, przez który wydostają się wytworzone w niej zarodniki konidialne) i cechach fialospor (zarodników). Większość gatunków podczas wzrostu tworzy okrągłe kolonie zbudowane z pęczków konidioforów o charakterystycznej watawatej powierzchni. W zależności od gatunku kolonie *Trichoderma* mogą być pozbawione koloru lub przyjmują barwę od białozielonej, poprzez żółtą, żółtozieloną do ciemnozielonej (Wojtkowiak-Gębarowska, 2006; Sindhu et al., 2016).

Pośród innych szczepów wydzielających enzymy hydrolytyczne grzybnia *Penicillium restrictum* wydaje się szczególnie obiecująca. Grzybnia ta może być uprawiana na tanich substratach składających się z odpadów agroprzemysłowych, uwalnia wiele hydrolaz zdolnych do rozkładu najbardziej złożonych związków organicznych. Rozkład z wykorzystaniem grzybni umożliwia znaczny wzrost efektywności przetwarzania na biogaz materii organicznej (Cammarota i Freire, 2006).

Srilatha et al. (1995) w swoich badaniach uzyskali wzrost wydajności wytwarzania metanu o 33% z odpadów przetwarzania pomarańczy, do których obróbki zastosowano wybrane szczepy grzybni. Podobnie Taherzadeh i Karimi (2008) opisali ulepszony proces hydrolizy enzymatycznej podczas obróbki wstępnej za pomocą grzybni odpadów papieru biurowego. *Pleurotus sajor-caju*, jadalny grzyb z rodzaju boczników

uprawiany na różnych pozostałościach rolniczych, potrafi rozkładać komponenty celulozy, hemicelulozy i ligniny, z których można produkować biogaz. W badaniach wykazano dwukrotnie wyższą wydajność biogazu uzyskiwanego ze słomy zmodyfikowanej za pomocą grzybni w porównaniu ze zwykłą słomą.

Po biologicznej obróbce ligniny celuloza słomy staje się bardziej podatna na proces beztlenowej fermentacji. Technologia obejmująca delignifikację mikrobiologiczną i następnie produkcję biogazu na bazie tak przygotowanego wsadu – sprzyja możliwości recyklingu oraz usunięcia słomy w sposób sprzyjający środowisku, generujący dwa produkty komercyjne, jakimi są grzyby jadalne z rodzaju boczników, a następnie biogaz. Wśród grzybów białych jest wiele jadalnych grzybów; niektóre rosną na kompoście, na przykład *Agaricus* spp., podczas gdy inne rosną na podłożu z drewna, na przykład *Pleurotus* spp. i *Lentinula edodes*. Powszechnie znana pieczarka dwuzarodnikowa (*Agaricus bisporus*) jest w stanie wytworzyć podczas uprawy mechanizmy degradacji oraz enzymy, które mogą się przyczynić do rozkładu celulozy oraz ligniny. Niemniej jednak idealnymi grzybami do uprawy przemysłowej są gatunki *Pleurotus* i inne grzyby ksylofagiczne (rozkładające drewno), ponieważ mogą rosnąć na różnych pozostałościach rolniczych, takich jak słoma zbożowa, trociny, łodygi bawełny, i praktycznie na każdym innym substracie zawierającym znaczną ilość celulozy. Podczas obróbki wstępnej z udziałem grzybni surowców do produkcji biogazu konieczne jest optymalizowanie poziomów istotnych czynników wpływających na wydajność produkcji biogazu, takich jak dobór gatunku grzybni, rodzaju biomasy i obciążenia suchą masą. Stosowanie grzybni podczas przygotowania surowców do produkcji biogazu wydaje się bardzo obiecujące, zwłaszcza dla substratów lignocelulozowych (Hammel, 1997; Taherzadeh i Karimi, 2008).

Zakiszanie lub częściowe kompostowanie biomasy

Częściowe kompostowanie lub zakiszanie to techniki stosowane powszechnie do przechowywania różnych substratów, można je także zaliczyć do technik obróbki wstępnej surowców do produkcji biogazu. Proces kiszenia roślinności sprzyja uwalnianiu łatwo przyswajalnych substancji organicznych, co wpływa na zwiększenie dostępności substratów dla mikroorganizmów w procesie produkcji biogazu. Zakiszanie może pomóc w rozkładaniu trudnych do przerobu substratów, takich jak celuloza i hemiceluloza, dzięki działaniu kwasów organicznych i mikroorganizmów kwasu mlekowego, oraz sprzyja stabilizacji procesu fermentacji w reaktorze biogazowym. Z kiszonek można uzyskać większą wydajność produkcji biogazu w porównaniu z tym samym surowcem niepoddanym obróbce za pomocą kiszenia. Carrerè et al. (2010) potwierdzili przydatność procesu kiszenia w maksymalizacji uzysku biogazu podczas fermentacji metanowej. Tišma et al. (2018)

zbadali wpływ grzybnia *Trametes versicolor* wykorzystanej do obróbki wstępnej na wydajność produkcji biogazu z kiszonki kukurydzianej. Wyniki badania wykazały pozytywny wpływ kombinacji procesu kiszenia i działania grzybnia w procesie obróbki wstępnej na stabilność odczynu pH podczas fermentacji i wydajność produkcji biogazu.

Część doświadczalna

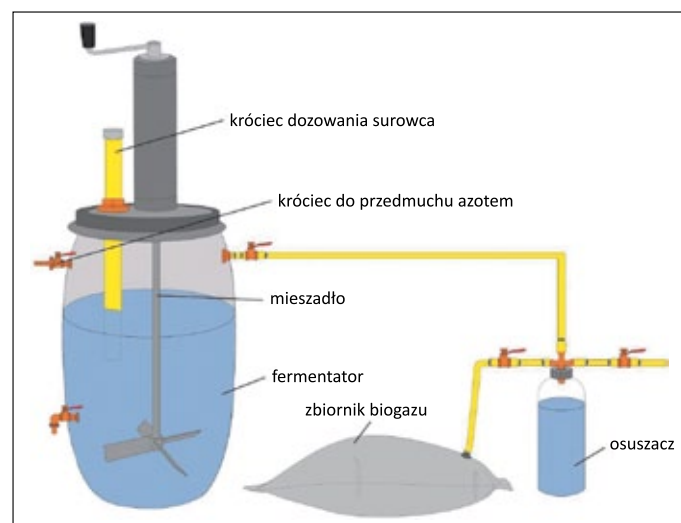
Instalacja do produkcji biogazu

W ramach prowadzonych badań w roku 2023 w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym skonstruowano instalację do produkcji biogazu, w której komorę fermentacyjną stanowiła beczka z tworzywa sztucznego o objętości 120 litrów. W górnej części beczki umieszczono dwa króćce z zaworami kulowymi, jeden do odbioru biogazu do dalszej części instalacji, a drugi umożliwiający podpięcie butli ze sprężonym azotem. Prędmuch azotem przewidziano w celu pozbycia się tlenu z komory fermentacyjnej po jej napełnieniu substratem do fermentacji. Zbiornik fermentacyjny został umieszczony w pomieszczeniu wolnostojącym obok budynków magazynowych wyposażonym w programowalny układ do utrzymywania stałej temperatury. Dzięki ulokowaniu komory fermentacyjnej w tym pomieszczeniu zrezygnowano z izolacji cieplnej omawianej komory. Przewód odprowadzający biogaz z komory fermentacyjnej wyprowadzono na zewnątrz pomieszczenia i podłączono do szklanej butelki pełniącej rolę osuszacza biogazu z wilgoci. Obok łapacza skroplonej wilgoci umieszczono zbiornik na biogaz, za który posłużyła duża dętka przeznaczona do zastosowania w samochodzie ciężarowym. Od łapacza skroplin wyprowadzono dodatkowy przewód służący do pobierania próbek uzyskanego biogazu oraz umożliwiający jego odbiór do większego zbiornika magazynowego. Dodatkowo z komory fermentacyjnej wyprowadzono króciec umożliwiający pomiar ciśnienia panującego wewnątrz za pomocą manometru cieczowego zbudowanego z tak zwanej U-rurki wypełnionej wodą. W dolnej części komory fermentacyjnej umieszczono króciec, za pomocą którego pobierano próbki fermentującego wsadu w celu zbadania pH.

Surowiec przeznaczony do fermentacji dodawano poprzez króciec umieszczony w dekle beczki, umożliwiający dodawanie kolejnych porcji surowca bez konieczności odkręcania dekla, co pozwoliło na brak kontaktu masy fermentującej z tlenem, który jest silnym inhibitorem procesu fermentacji. Jako króciec dozujący zastosowano rurę PCV o średnicy 6 cm, przy czym koniec rury dozującej wewnątrz komory fermentacyjnej został umieszczony poniżej lustra cieczy fermentującej, co stanowiło zamknięcie hydrauliczne umożliwiające dozowanie surowca, a jednocześnie zabezpieczało przed dostaniem się powietrza

do wnętrza komory fermentacyjnej. Dodatkowo zewnętrzny koniec króćca po zadozowaniu surowca zamykano korkiem gumowym.

Wewnątrz komory fermentacyjnej umieszczono mieszadło mechaniczne. Ze względu na mały rozmiar fermentora zdecydowano się na zastosowanie mieszania ręcznego za pomocą korby umieszczonej na trzpieniu mieszadła znajdującej się nad dekle beczki. Trzpień mieszadła został przeprowadzony przez pokrywę beczki i uszczelniony za pomocą pierścieni uszczelniających, co pozwoliło na usztywnienie całej konstrukcji mieszadła. Mieszanie fermentującej masy umożliwiło wydobywanie się biogazu z substratu fermentacyjnego, równomierny rozkład ciepła i substancji odżywczych we wnętrzu komory oraz zapobiegło tworzeniu się kożucha i złogów dennych. Mieszanie zawartości komory fermentacyjnej prowadzono okresowo 2 razy na dobę przez około 2 minuty. Aby w przybliżeniu oszacować ilość powstającego biogazu, obliczono objętość pełnej dętki, która w przybliżeniu wynosiła 108 litrów pod ciśnieniem 150 mm H₂O, natomiast jeśli dętka nie była w pełni wypełniona gazem, objętość znajdującego się w niej gazu oznaczano poprzez wpuszczanie gazu z dętki do odwróconego cylindra zanurzonego i wypełnionego wodą. Czynność tę powtarzano aż do opróżnienia dętki. Na rysunku 1 przedstawiono schemat modelu biogazowni z zastosowanymi omówionymi powyżej modyfikacjami.



Rysunek 1. Schemat zmodyfikowanej instalacji do produkcji biogazu

Figure 1. Diagram of the modified biogas production installation

Spektrometryczna analiza biogazu

Do analizy uzyskanych próbek biogazu wykorzystano spektrometr IR INVENIO R z zainstalowanym detektorem DLaTGS pokrywającym zakres pomiarowy 350–8000 cm⁻¹ oraz szklaną kuetwą gazową firmy Bruker umożliwiającą dokonywanie pomiarów dla regulowanej drogi optycznej od

0,8–8 m. Przed przystąpieniem do eksperymentu konieczne było wytypowanie odpowiednich pików charakterystycznych dla obecności metanu i CO₂, dla których w późniejszym etapie przeprowadzane były pomiary ich wysokości. W tym celu dokonano rejestracji widma IR próbki nieoczyszczonego biogazu pochodzącego z przemysłowej biogazowni.

Surowiec i modyfikatory procesu fermentacji

W ramach pracy przeprowadzono badania z zastosowaniem odpadu przemysłowego powstającego podczas produkcji FAME w procesie odśluzowania oleju rzepakowego.

Jako surowiec lignitowy posłużył odpad z produkcji bioetanolu II generacji ze słomy.

Przed zadozowaniem do komory fermentacyjnej surowiec do produkcji biogazu był odważany, a następnie mieszany z odmierzoną ilością ciepłej wody, co znacznie ułatwiało dozowanie tego surowca do komory fermentacyjnej.

W zastosowanym surowcu została oznaczona sucha masa – wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki oznaczeń suchej masy w surowcach do produkcji biogazu

Table 1. Results of dry matter determinations in biogas feedstocks

| Surowiec | Sucha masa [% (m/m)] |
|------------------------|----------------------|
| Odpad z produkcji FAME | 39,1 |
| Surowiec lignitowy | 94,5 |

Próby na instalacji fermentacji metanowej

Uruchomienie instalacji – próba PG-1 z zastosowaniem jako substratu odpadu z produkcji FAME

W celu uruchomienia biogazowni pobrano inokulum (próbki mikroorganizmów służącą do wyhodowania aktywnego konsorcjum mikrobiologicznego) w ilości 50 litrów

z doświadczalnej instalacji do produkcji biogazu uruchomionej w poprzednim roku w INiG – PIB na potrzeby badawcze.

System podgrzewania w pomieszczeniu, w którym umieszczono komorę fermentacyjną, został ustawiony tak, aby utrzymać temperaturę 38 (±1)°C. Część instalacji za króćcem odbioru biogazu, obejmująca dętkę służącą jako zbiornik magazynowy oraz łapacz skroplin, została pozbawiona powietrza poprzez odessanie pompą próżniową podłączoną do króćca umożliwiającego pobór próbek biogazu. Po ogrzaniu pomieszczenia do zadanej temperatury przelano inokulum do komory fermentacyjnej zmodyfikowanej biogazowni i dodano odpad z produkcji FAME w ilości 1 kg oraz wodę w ilości 15 litrów, tak aby koniec króćca umożliwiającego dodawanie kolejnych porcji surowca był zanurzony na około 15 cm w fermentującej pulpie. Następnie szczelnie zakręcono pokrywę beczki i rozpoczęto przepuszczanie azotu przez komorę fermentacyjną przez około 15 minut. Po tym czasie podpięto przewód łączący wcześniej odgazowaną część instalacji do komory fermentacyjnej i kontynuowano przedmuch instalacji azotem przez 5 minut. Podczas tego przedmuchu zakręcony był zawór doprowadzający gaz do dętki. Po zakończonym przedmuchu azotem zakręcano zawór umieszczony przy króćcu do poboru próbek oraz zawór dostarczający azot do beczki i otwierano zawór do dętki.

Próbkę prowadzono przez 14 dni; po 7 dniach dodano kolejną porcję surowca w ilości 1 kg poprzez króćciec dozujący, po czym został on przepłukany 2 litrami wody. Codziennie pobierano próbkę zawartości fermentora do badania pH. Badany odczyn w pierwszym etapie próby nieznacznie spadał, do poziomu 6,9, a następnie się podnosił i utrzymywał na poziomie 7,1. Po dodaniu kolejnej porcji surowca przebieg wartości pH zawartości fermentora był identyczny jak na początku testu, czyli odczyn nieznacznie spadał, a następnie się stabilizował w nieco wyższym zakresie. Wraz ze stopniem napełniania dętki obserwowano minimalny wzrost ciśnienia na manometrze

Tabela 2. Parametry technologiczne procesu fermentacji biogazowej oraz właściwości biogazu uzyskanego z próby PG-1

Table 2. Technological parameters and properties of biogas obtained from the PG-1 trial

| Próba | PG-1 odpad z produkcji FAME |
|--|---|
| Parametry technologiczne procesu | |
| Temperatura komory fermentacyjnej [°C] | 38 |
| Czas trwania procesu [dni] | 14 |
| Odczyn [pH] | spadek w pierwszym etapie testu i po dodaniu kolejnej porcji surowca do wartości 6,8 i następnie stabilizacja na poziomie 7,1 |
| Otrzymany biogaz | |
| Ilość uzyskanego biogazu [dm ³] | 221 |
| Stosunek intensywności pasm FTIR ditlenku węgla do metanu | 0,78 |
| Zawartość siarki [mg/m ³] | <1 |
| Zawartość azotu (występującego w związkach azotowych, bez azotu cząsteczkowego) [mg/m ³] | 10,0 |

wodnym. Po zakończonej próbie pobrano próbki do worków tedlarowych oraz badano stosunek intensywności pasm FTIR ditlenku węgla do metanu. Wyniki analiz powstałego biogazu oraz parametry procesu fermentacji przedstawiono w tabeli 2.

Próba PG-2 z zastosowaniem kosubstratu lignitowego powstającego jako odpad przy produkcji bioetanolu II generacji ze słomy

Kolejną próbę wykonano z zastosowaniem domieszki kosubstratu lignitowego w ilości 40% do substratu głównego, który stanowił odpad z produkcji FAME, w ilości 60%. Surowiec lignitowy dostarczony był do INiG – PIB w postaci sprasowanych wyschniętych tafli, które przed dodaniem do fermentora wymagały kilkugodzinnego moczenia w wodzie, a następnie zostały zhomogenizowane blenderem, co pozwoliło na dokładne zmieszanie z substratem głównym (rysunek 2). Tak przygotowany surowiec dozowano do fermentora. Udział poszczególnych surowców, jak również ilość surowca podawaną do fermentora przeliczano na suchą masę.



Rysunek 2. Substrat lignitowy

Figure 2. Lignitic substrate

Analogicznie jak w przypadku poprzedniej próby dodano inokulum pochodzące z próby PG-1 w ilości 50 litrów, 1 kilogram mieszanki substratów i 15 litrów wody. Do próby dodano handlowy preparat wzbogacony w enzymy wspomagające rozkład odpadów roślinnych zawierających lignocelulozę. Następnie powtórzono procedurę z przedmuchem azotu stosowaną podczas wcześniejszych prób.

Próbę prowadzono przez 14 dni. Po 7 dniach dodano kolejną porcję surowca w ilości 1 kg poprzez króciec dozujący, po czym został on przepłukany 2 litrami wody. Badany odczyn w trakcie całej próby utrzymywał się na poziomie pH 7,2–7,3. Wyniki analiz powstałego biogazu oraz parametry procesu fermentacji przedstawiono w tabeli 3.

Zgodnie z przypuszczeniami kosubstrat stanowiący odpad z produkcji bioetanolu II generacji ze słomy okazał się bardzo trudnym surowcem do produkcji biogazu. Można zauważyć znaczny spadek ilości wyprodukowanego biogazu w porównaniu z próbą, podczas której zastosowano sam odpad z produkcji FAME.

Analiza stosunku intensywności pasm ditlenku węgla do metanu w otrzymanych widmach FTIR pozwala na określenie przybliżonego składu ditlenku węgla i metanu w uzyskanych próbkach. Pomiar stosunku intensywności pasm FTIR ditlenku węgla do metanu dla otrzymanych próbek biogazu świadczą o niewielkiej różnicy zawartości tych gazów w badanych próbkach. Ocena stosunku intensywności pasm ditlenku węgla do metanu wskazuje na większy udział ditlenku węgla w próbce biogazu otrzymanej w trakcie testu z udziałem kosubstratu lignitowego.

Analiza wytworzonych próbek biogazu wskazuje na znacznie wyższy poziom siarki w próbce uzyskanej podczas próby prowadzonej z zastosowaniem kosubstratu lignitowego. Natomiast zawartość azotu występującego w związkach bez azotu cząsteczkowego była dwukrotnie wyższa w próbce biogazu PG-1 otrzymanej podczas próby, dla której surowiec w 100% stanowił odpad z produkcji FAME.

Tabela 3. Parametry technologiczne oraz właściwości biogazu uzyskanego z próby PG-2

Table 3. Technological parameters and properties of biogas obtained from the PG-2 trial

| Próba | PG-2 kosubstrat lignitowy oraz odpad z produkcji FAME |
|--|--|
| Parametry technologiczne | |
| Temperatura komory fermentacyjnej [°C] | 38 |
| Czas trwania procesu [dni] | 14 |
| Odczyn [pH] | 7,2–7,3 |
| Otrzymany biogaz | |
| Ilość uzyskanego biogazu [dm ³] | 169 |
| Stosunek intensywności pasm FTIR ditlenku węgla do metanu | 0,81 |
| Siarka [mg/m ³] | 10,3 |
| Azot (występujący w związkach bez azotu cząsteczkowego) [mg/m ³] | 4,9 |

Należy pamiętać, że odpad z produkcji bioetanolu II generacji jest pozbawiony wielu składników stanowiących pożywienie dla bakterii metanotwórczych podczas pierwotnego zastosowania w procesie wytwarzania bioetanolu.

Podsumowanie

Surowce lignocelulozowe stanowią problematyczny wsad do produkcji biogazu i wymagają obróbki wstępnej przed zastosowaniem ich jako wsadu do procesu fermentacji metanowej. Biomasa będąca surowcem do produkcji biogazu charakteryzuje się zróżnicowaniem zarówno pod względem właściwości fizycznych, jak i chemicznych, dlatego stosowane są różne metody obróbki wstępnej. Metody obróbki wstępnej wsadu do produkcji biogazu możemy podzielić na cztery główne grupy: fizyczne, fizyko-chemiczne, chemiczne i biologiczne.

Zastosowany odpad z produkcji bioetanolu II generacji ze słomy, jako surowiec lignitowy, pozbawiony jest wielu składników stanowiących pożywienie dla bakterii metanotwórczych w pierwotnym procesie wytwarzania bioetanolu, przed którym słoma zostaje zmielona i poddana obróbce chemicznej.

Zakładając bardzo niski potencjał odpadu do produkcji biogazu zdecydowano się zastosować ten surowiec jako ko-substrat stanowiący 40-proc. udział – obok surowca głównego, którym był odpad z produkcji FAME. W trakcie próby potwierdzono znaczny spadek uzysku biogazu w porównaniu z próbą odniesienia, dla której surowcem w 100% był odpad z produkcji FAME.

Artykuł opracowano na podstawie pracy statutowej pt. *Badania nad udoskonaleniem procesu fermentacji metanowej dla procesów przemysłowych* – praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0071/TO/2023, nr archiwalny: DK-4100-0054/2023.

Literatura

- Bauer A., Leonhartsberger C., Bosch P., Amon B., Friedl A., Amom T., 2010. Analysis of methane yields from energy crops and agricultural by-products and estimation of energy potential from sustainable crop rotation systems in EU-27. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 12: 153–161. DOI: 10.1007/s10098-009-0236-1.
- Belay N., Boopathy R., Voskuilen G., 1997. Anaerobic Transformation of furfural by *Methanococcus deltae* (Delta) LH. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(5): 2092–2094. DOI: 10.1128/aem.63.5.2092-2094.1997.
- Bruni E., Jensen A.P., Angelidak I., 2010. Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production. *Bioresource Technology*, 101(22): 8713–8717. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.06.108.
- Cammarota M.C., Freire D.M.G., 2006. A review on hydrolytic enzymes in the treatment of wastewater with high oil and grease content. *Bioresource Technology*, 97(17): 2195–2210. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.02.030.
- Carpita N.C., Gibeau D.M., 1993. Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth. *Plant Journal*, 3(1): 1–30. DOI: 10.1111/j.1365-313x.1993.tb00007.x.
- Carrerè H., Dumas C., Battimelli A., Batstone D.J., Delgenès J.P., Steyer J.P., Ferrer I., 2010. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 183: 1–15. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.06.129.
- Czapiewska G., 2010. Rola biogazowni rolniczych w rozwoju energetyki odnawialnej. [W:] Brodziński Z., Karman M., Sławomirski A. (red.). *Energia odnawialna wizytówką nowoczesnej gospodarki*. Wydawnictwo Adam Marszałek, Toruń.
- Davidsson Å., Gruvberger Ch., Christensen T.H., Hansen T.L., Jansen J.C., 2007. Methane yield in source-sorted organic fraction of municipal solid waste. *Waste Management*, 27(3): 406–414. DOI: 10.1016/j.wasman.2006.02.013.
- Dien B.S., Li X.-L., Iten L.B., Jordan D.B., Nichols N.N., O'Bryan P.J., Cotta M.A., 2006. Enzymatic saccharification of hot-water pretreated corn fiber for production of monosaccharides. *Enzyme and Microbial Technology*, 39(5): 1137–1144. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2006.02.022.
- Estevez M.M., Linjordet R., Morken J., 2012. Effects of steam explosion and co-digestion in the methane production from salix by mesophilic batch assays. *Bioresource Technology*, 104: 749–756. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.11.017.
- Gerhardt M., Pelenc V., Bäuml M., 2007. Application of hydrolytic enzymes in the agricultural biogas production: results from practical applications in Germany. *Biotechnol Journal*, 2(12): 1481–1484. DOI: 10.1002/biot.200700220.
- GUS, 2022. Energia ze źródeł odnawialnych w 2020 roku. *Główny Urząd Statystyczny, Warszawa*. <<https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/energia/energia-ze-zrodel-odnawialnych-w-2020-roku,3,15.html>> (dostęp: 09.2023).
- Hammel K.E., 1997. Fungal degradation of lignin. [W:] Cadisch G., Giller K.E. (eds.). *Driven by Nature: Plant Litter Quality and Decomposition*. CAB International, Wallingford: 33–45.
- Hendriks A.T., Zeeman G., 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 100(1): 10–18. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.05.027.
- Holewa J., Kukulska-Zajac E., Pęgielska M., 2012. Analiza możliwości wprowadzenia biogazu do sieci przesyłowej. *Nafta-Gaz*, 68(8): 523–529.
- Kuijk S.J.A. van, Sonnenberg A.S.M., Baars J.J.P., Hendriks W.H., Cone J.W., 2015. Fungal treated lignocellulosic biomass as ruminant feed ingredient: a review. *Biotechnol Advances*, 33(1): 191–202. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2014.10.014.
- Laser M., Schulman D., Allen S.G., Lichwa J., Antal M.J., Lynd L.R., 2002. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. *Bioresource Technology*, 81(1): 33–44. DOI: 10.1016/S0960-8524(01)00103-1.
- Liers C., Arnstadt T., Ullrich R., Hofrichter M., 2011. Patterns of lignin degradation and oxidative enzyme secretion by different wood and litter-colonizing basidiomycetes and ascomycetes grown on beech-wood. *FEMS Microbiology Ecology*, 78(1): 91–102. DOI: 10.1111/j.1574-6941.2011.01144.x.
- Majewski E., Sulewski P., Wąs A., 2016. Potencjał i uwarunkowania produkcji biogazu rolniczego w Polsce. *Wydawnictwo SGGW, Warszawa*.
- Menon V., Rao M., 2012. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38: 522–550. DOI: 10.1016/j.peccs.2012.02.002.

- Monlau F., Barakat A., Steyer J.P., Carrere H., 2012. Comparison of seven types of thermo-chemical pretreatments on the structural features and anaerobic digestion of sunflower stalks. *Bioresource Technology*, 102: 241–247. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.06.040.
- Mood S.H., Golfeshan A.H., Tabatabaei M., Jouzani G.S., Najafi G.H., Gholami M., Ardjmand M., 2013. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27: 77–93. DOI: 10.1016/j.rser.2013.06.033.
- Piskowska-Wasiak J., 2014. Uzdatnianie biogazu do parametrów gazu wysokometanowego. *Nafta-Gaz*, 70(2): 94–105.
- Ramos L.P., 2003. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. *Quim Nova*, 26: 863–871. DOI: 10.1590/S0100-40422003000600015.
- Sindhu R., Binod P., Pandey A., 2016. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass – an overview. *Bioresource Technology*, 199: 76–82. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.030.
- Srilatha H.R., Nand K., Babu K.S., Madhukara K., 1995. Fungal pretreatment of orange processing waste by solid-state fermentation for improved production of methane. *Process Biochemistry*, 30(4): 327–331. DOI: 10.1016/0032-9592(95)87041-5.
- Sun Y., Cheng J., 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83: 1–11. DOI: 10.1016/S0960-8524(01)00212-7.
- Taherzadeh M., Karimi K., 2008. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *International Journal of Molecular Sciences*, 9(9): 1621–1651. DOI: 10.3390/ijms9091621.
- Tišma M., Planinic M., Bucič-Kojič A., Panjičko M., Zupančič G.D., Zelič B., 2018. Corn silage fungal-based solid-state pretreatment for enhanced biogas production in anaerobic co-digestion with cow manure. *Bioresource Technology*, 253: 220–226. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.01.037.
- Vivekanand V., Ryden P., Horn S.J., Tapp H.S., Wellner N., Eijsink V.G.H., Waldron K.W., 2012. Impact of steam explosion on biogas production from rape straw in relation to changes in chemical composition. *Bioresource Technology*, 123: 608–615. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.06.088.
- Wang J., Yue Z.B., Chen T.H., Peng S.C., Yu H.Q., Chen H.Z., 2010. Anaerobic digestibility and fiber composition of bulrush in response to steam explosion. *Bioresource Technology*, 101(17): 6610–6614. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.03.086.
- Wiese J., Kujawski O., 2006. Biogaz zyskuje na znaczeniu. *Czysta Energia*, 10: 1–4.
- Wojtkowiak-Gębarowska E., 2006. Mechanizmy zwalczania fitopatogenów glebowych przez grzyby z rodzaju *Trichoderma*. *Postępy Mikrobiologii*, 45(4): 261–273.
- Xu G., Fan S., Zhang B., Liu J., 2012. Anaerobic fermentation characteristics of corn straw pretreated by steam explosion. *Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 28(13): 205–210. DOI: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.13.033.
- Zhang L., Loh K.C., Zhang J., 2019. Enhanced biogas production from AD of solid organic wastes: current status and prospects. *Bioresource Technology Reports*, 5: 280–296. DOI: 10.1016/j.biteb.2018.07.005.
- Zheng Y., Zhao J., Xu F., Li Y., 2014. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science*, 42: 35–53. DOI: 10.1016/j.pecc.2014.01.001.
- Ziemiański K., Romanowska I., Kowalska M., 2012. Enzymatic pretreatment of lignocellulosic wastes to improve biogas production. *Waste Management*, 32(6): 1131–1137. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.01.016.



Mgr inż. Artur ANTOSZ
 Starszy specjalista badawczo-techniczny
 w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
 E-mail: artur.antosz@inig.pl