



Kamil Witaszek • Agnieszka Anna Pilarska • Krzysztof Pilarski

WYBRANE METODY WSTĘPNEJ OBRÓBK SUROWCÓW ROŚLINNYCH STOSOWANYCH DO PRODUKCJI BIOGAZU

Kamil Witaszek, mgr inż. – Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Agnieszka Anna Pilarska, dr inż. – Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Krzysztof Pilarski, dr inż. – Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

adres korespondencyjny:

Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego

ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań

e-mail: pilarska@up.poznan.pl

SELECTED METHODS OF VEGETABLE RAW MATERIAL PRE-TREATMENT USED IN BIOGAS PRODUCTION

SUMMARY: An agricultural waste substrates such as rape straw, hay, corn stover, or other types of green fodder (grass residues) are not utilized in many farms and go to the waste, which finally goes to the soil. Therefore, it is very important to appropriately manage these substrates, for example, in methane fermentation process for the biogas production. During the process of methane fermentation in agricultural biogas plant, mentioned biomass substrates are decomposed only in a small extent. The low biodegradability of straw and grasses is related to their chemical structure. The composition of this materials includes cellulose and hemicellulose compounds surrounded with the lignin polymers (hence, in the literature the name of lignocellulosic biomass is used), which is not digested in this form by enzymes of the methane bacteria.

It is assumed that a suitable technological pretreatment of the batch (by micronization or steam explosion) may significantly improve the methane fermentation process with little additional energy and cost inputs.

The aim of the study is to discuss the impact of selected pretreatment technologies of vegetable raw material plant for the production of biogas and to provide energy and economic balance of the proposed methods. Studies were conducted basing of foreign literature reports (in Poland not yet published research in the field of mechanical and thermal pre-treatment of plant biomass) and also based on knowledge and own research.

KEYWORDS: biogas, anaerobic digestion, lignocellulosic biomass, pretreatment

Wstęp

Fermentacja metanowa (FM) jest procesem biologicznym, w którym bakterie metanowe rozkładają materię organiczną w warunkach beztlenowych. Produktem końcowym tego procesu jest biogaz (CH_4 50-75% i CO_2 25-50%)¹. Główna korzyść wynikająca z fermentacji beztlenowej, to ograniczenie emisji metanu ze składowisk odpadów (szacuje się, że metan dwudziestokrotnie silniej oddziałuje na ocieplenie klimatu niż dwutlenek węgla)². W systemie FM metan jest spalany w silnikach kogeneracyjnych, produkujących energię elektryczną i ciepłą³.

Fermentację metanową można podzielić na cztery etapy. Pierwszym etapem jest proces hydrolizy, w którym enzymy wytwarzane przez bakterie hydrolityczne, rozkładają białka, lipidy i węglowodany do aminokwasów, kwasów tłuszczowych o długich łańcuchach i cukrów. Drugim etapem jest faza zakwaszania (kwasogenezą), podczas której bakterie kwasotwórcze ze związków powstałych podczas hydrolizy, wytwarzają lotne kwasy tłuszczowe (kwas masłowy, octowy i propionowy) oraz dwutlenek węgla, wodór i etanol. W kolejnym etapie, zwanym acetogenezą, przy udziale bakterii kwasotwórczych (octowych) powstaje kwas octowy, wodór i dwutlenek węgla. W ostatnim etapie – metanogenezie – z kwasu octowego i wodoru wytwarzany jest produkt finalny, czyli biogaz⁴.

Podczas fermentacji metanowej w typowej biogazowni rolniczej, substraty roślinne, takie jak na przykład: słoma rzepakowa, siano, słoma kukurydziana, czyli substraty lignocelulozowe, w niewielkim stopniu ulegają rozkładowi⁵. Spowodowane jest to tym, że substraty te składają się z ligniny, która otacza celulozę i hemicelulozę (rysunek 1). Struktura ta bardzo mocno ogranicza ich zdolność do biodegradacji⁶. Celulozy i hemicelulozy są łatwo rozkładane przez bakterie beztlenowe i mogą być przekształcone w biometan. Lignina natomiast jest

¹ J.C. Frigon, S.R. Guiot, *Biomethane production from starch and lignocellulosic crops: a comparative review*, „Biofuels, Bioproducts and Biorefining” 2010 nr 4, s. 447-458; A. Kowalczyk-Juśko, *Potencjał surowców do produkcji biogazu na terenie gminy Łaszczów*, „Ekonomia i Środowisko” 2011 nr 2, s. 139-157.

² A.K. Wota, *Aspekty wyboru lokalizacji dla biogazowni rolniczych*, „Ekonomia i Środowisko” 2011 nr 2, s. 215-225; K. Pilarski, J. Dach, A. Pilarska, *Preferred directions of agricultural the farm implements with wastes biofuels*, „Agricultural, Horticultural and Forest Engineering” 2010 nr 3, s. 5-7.

³ D. Januszewski, *Oszacowanie wielkości powierzchni zasiewów pod kukurydzę przeznaczoną na pozyskanie kiszonki do produkcji biogazu rolniczego w Polsce*, „Ekonomia i Środowisko” 2013 nr 2, s. 51-58.

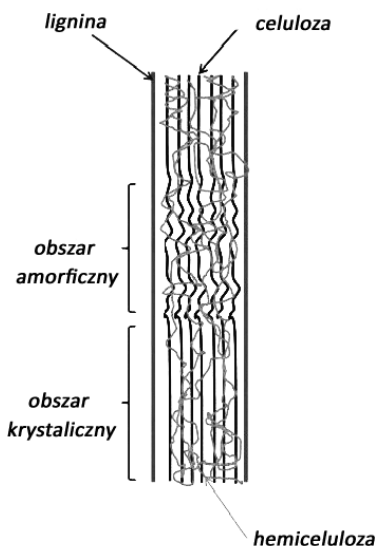
⁴ A. Pilarska i in., *Impact of additives on biogas efficiency of sewage sludge*, „Agricultural Engineering” 2014 nr 3, s. 139-148.

⁵ A. Pilarska i in., *Preliminary research on thermal treatment of maize silage on biogas production*, „Science Nature Technologies” 2015 nr 2, s. 1-11.

⁶ C. Sambusiti i in., *A comparison of different pre-treatments to increase methane production from two agricultural substrates*, „Applied Energy” 2013 nr 104, s. 62-70.

materiałem nietrawionym przez enzymy hydrolityczne, przez co nie dochodzi do jej degradacji⁷.

Rysunek 1
Włókno lignocelulozowe



Źródło: na podstawie: M. Tong, L.H. Smith, P.L. McCarty, *Methane fermentation of selected lignocellulosic materials*, "Biomass" 1990 nr 21, s. 239-255.

Spośród czterech grup bakteryjnych, bakterie metanowe uważane są za najbardziej wrażliwe na zmiany warunków środowiskowych, takich jak temperatura, pH i stężenie inhibitorów, również tempo ich namnażania jest najwolniejsze. Z powodu wymienionych czynników metanogeneza jest uważana za etap, który ogranicza szybkość procesu FM⁸. Natomiast w przypadku materiałów stałych, w tym biomasy lignocelulozowej, gdzie istnieje trudność już na poziomie rozkładu wielkocząsteczkowych substancji organicznych, to właśnie hydroliza jest uważana za etap ograniczający szybkość procesu FM⁹. Dlatego zakłada się, że odpowiednia obróbka technologiczna wsadu (mikronizacja, ekstruzja, *steam explosion*) może w znaczący sposób podnieść wydajność fermentacji, przy niewielkich dodatkowych nakładach energetycznych i kosztowych, związanych ze

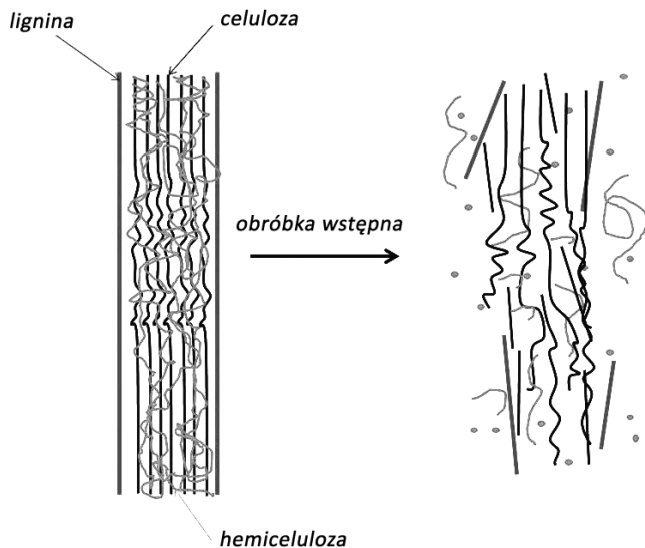
⁷ M. Tong, L.H. Smith, P.L. McCarty, *Methane fermentation of selected lignocellulosic materials*, "Biomass" 1990 nr 21, s. 239-255.

⁸ K. Witaszek, K. Pilariski, W. Czekąła, R. Mazur, *Rules for selection of substrates for agricultural biogas plants*, „Instal” 2013 nr 5, s. 14-16.

⁹ D.G. Cirne, A. Lehtomäki, L. Björnsson, L.L. Blackall, *Hydrolysis and microbial community analyses in two-stage anaerobic digestion of energy crops*, "Journal of Applied Microbiology" 2007 nr 103, s. 516-527.

wstępnym przetwarzaniem surowca. Określone metody obróbki przyczyniają się do dezintegracji ligniny, dzięki czemu bakterie metanowe uzyskują dostęp do celulozy, a przede wszystkim do hemicelulozy (rysunek 2). Dodatkowo w wysokiej temperaturze i ciśnieniu następuje hydroliza lipidów, białek i węglowodanów, a także hemicelulozy oraz celulozy.

Rysunek 2
Włókno lignocelulozowe podane obróbce



Źródło: na podstawie: L. Kratky, T. Jirout, *Biomass size reduction machines for enhancing biogas production*, "Chemical Engineering&Technology" 2011 nr 34, s. 391-399.

Metody pretreatmentu substratów biogazowych

Mikronizacja

Mikronizacja (rozdrabnianie) jest jednym w procesów, szeroko stosowanym w przemyśle rolno-spożywczym. Proces ten należy do operacji mechanicznych o znacznym jednostkowym zużyciu energii. Na przykład podczas rozdrabniania pasz treściwych zabieg mikronizacji pochłania około 70% energii wykorzystanej w całym procesie produkcyjnym¹⁰.

Cząstki po mikronizacji mają rozmiary kilku mikrometrów lub nawet nanometrów średnicy. Proces ten jest wykorzystywany w przemyśle farmaceutycznym do produkcji leków, a w przemyśle rolniczym, przy produkcji pasz lub

¹⁰ M. Opielak, *Rozdrabnianie materiałów w przemyśle rolno-spożywczym*, Lublin 1996, s. 4.

w procesie spalania biomasy. Dzięki niemu dochodzi do zwiększenia całkowitej powierzchni cząstek mikronizowanego materiału, zmniejszenia stopnia krystaliczności celulozy oraz stopnia polimeryzacji celulozy¹¹. Umożliwia to, w przypadku leków lub pasz, zwiększenie wchłaniania leku lub paszy przez organizm. Natomiast mikronizacja biomasy pozwala intensyfikować proces jej spalania.

Rozdrabnianie biomasy może być realizowane za pomocą młynów palcowych, kulowych, koloidalnych, fluidalno-strumieniowych, wibracyjnych, śrutowników (rozdrabniaczy) oraz wyłaczarek. Wybór maszyny do rozdrabniania zależy od zawartości wilgoci w surowcu. Młyny palcowe, fluidalno-strumieniowe, śrutowniki (rozdrabniacze) są stosowane do rozdrabniania biomasy suchej (zawartości wilgoci do 10-15%), podczas gdy młyny koloidalne i wyłaczarki nadają się tylko do rozdrabniania materiałów o zawartości wilgoci powyżej 15-20%. Młyny kulowe i wibracyjne mogą być używane zarówno do suchych jak i wilgotnych materiałów¹².

Głównym zadaniem wyżej opisanego procesu jest całkowita dezintegracja struktury komórkowej, a więc uzyskanie bardzo małych cząstek (nawet poniżej 50 µm). W procesie mikronizacji powstają cząsteczki o różnych wielkościach. Przykładowo, po zmikronizowaniu siana uzyskano następujące wielkości cząstek:

- około 60% ziarna o wielkości poniżej 0,71 mm;
- około 30% ziarna o wielkości 0,71-1,25 mm;
- około 10% ziarna o wielkości powyżej 1,25 mm.

Naukowcy stwierdzili wzrost produkcji metanu wraz ze zmniejszeniem się wielkości cząstek (od 30 do 0,088 mm) surowca (słoma pszeniczna, słoma ryżowa, liście mirabilisa i skoszonej trawy), ale dla cząstek o rozmiarach między 0,088 i 0,40 mm nie zanotowano znacznych różnic w wydajności biometanowej¹³. Dla owsa, o wielkości cząstek 0,5, 1 i 2 cm, nie stwierdzono wpływu rozdrobnienia na wydajność biogazu, a w przypadku siana i koniczyny najlepszym stopniem rozdrobnienia był 1 cm¹⁴. Zmniejszenie wielkości cząstek w czasie zbioru plonów korzystnie wpływało na proces zakiszania materiału oraz wydajność biogazu¹⁵. Przez zmniejszenie wielkości cząstek wyłoków z łądy trzciny cukrowej i włókien kokosowych z 5 mm do mniej niż 0,85 mm zwiększono wydajność metanu o 30%¹⁶. Przez zastosowanie mielenia mechanicznego zwiększono wydajność biometanu z konopi (wzrost produkcji biometanu o 15%), okazało się

¹¹ L. Kratky, T. Jirout, *Biomass size reduction machines for enhancing biogas production*, "Chemical Engineering & Technology" 2011 nr 34, s. 391-399.

¹² Ibidem.

¹³ S.K. Sharma, I.M. Mishra, M.P. Sharma, J.S. Saini, *Effect of particle size on biogas generation from biomass residues*, "Biomass" 1988 nr 17, s. 251-263.

¹⁴ P. Kaparaju i in., *Co-digestion of energy crops and industrial confectionery by-products with cow manure: batch scale and farm-scale evaluation*, "Water Science and Technology" 2002 nr 45, s. 275-280.

¹⁵ C. Herrmann, M. Heiermann, C. Idler, A. Prochnow, *Particle size reduction during harvesting of crop feedstock for biogas production I: effects on ensiling process and methane yields*, "Bio-Energy Research" 2012 nr 5, s. 926-936.

¹⁶ A.K. Kivaisi, S. Eliapenda, *Pretreatment of bagasse and coconut fibres for enhanced anaerobic degradation by rumen microorganisms*, "Renew Energy" 1994 nr 5, s. 791-795.

jednak, że mielenie mechaniczne jest procesem bardziej energochłonnym niż obróbka parowa¹⁷. Zmniejszenie wielkości cząstek stałych odpadów komunalnych doprowadziło do wzrostu wydajności metanu oraz skrócenia czasu trwania fermentacji metanowej¹⁸.

Z drugiej strony zbyt duże rozdrobnienie materiału może doprowadzić do obniżenia produkcji biogazu. Naukowcy udowodnili, że największe rozdrobnienie (1,4-2,0 mm) w przypadku makuchów słonecznika pozwala uzyskać najwyższą wydajność metanu w porównaniu z rozdrobnieniem na poziomie 0,36-0,55 mm oraz 0,71-1,0 mm¹⁹. Przyczyną tego może być różny skład chemiczny poszczególnych frakcji cząstek, który może być spowodowany przez proces rozdrabniania. Nadmierne rozdrobnienie może również prowadzić do nadprodukcji lotnych kwasów tłuszczowych, co prowadzi do spowolnienia lub w skrajnych przypadkach do zatrzymania produkcji metanu²⁰. Poziom rozdrobnienia powinien być skorelowany z optymalną wydajnością wzrostu bakterii w procesie fermentacji metanowej.

Zaletą rozdrabniania mechanicznego jest to, że podczas tego procesu nie są wytwarzane inhibitory fermentacji (furfural i hydroksymetylofurfural – HMF), co pozwala na wykorzystanie tego procesu do produkcji biometanu i etanolu. Jednakże rozdrabnianie mechaniczne jest jedną z najbardziej kosztownych procesów wstępnej obróbki biomasy na biopaliwa; jest to związane z znacznym zużyciem energii przez urządzenia rozdrabniające. Na przykład, do uzyskania takiego samego rozmiaru cząstek, zapotrzebowanie energetyczne obróbki mechanicznej jest o 70% większe niż eksplozji parowej²¹. Energochłonność obróbki biomasy lignocelulozowej zależy od jej właściwości (gęstości, wilgotności oraz składu chemicznego)²², typu maszyny i jej charakterystyki oraz początkowych i końcowych wielkości cząstek.

Ekstruzja

Urządzenie, w którym następuje ekstruzja to ekstruder. Zbudowany jest z metalowego cylindra, który posiada własny system ogrzewania i chłodzenia. Wewnątrz cylindra obraca się ślimak, który jest kluczowym elementem urządze-

¹⁷ E. Kreuger i in., *Bioconversion of industrial hemp to ethanol and methane: the benefits of steam pretreatment and co-production*, "Bioresource Technology" 2011 nr 102, s. 3457-3465.

¹⁸ J.P. Delgenés, V. Penaud, R. Moletta, *Pretreatments for the enhancement of anaerobic digestion of solid wastes*. Chapter 8 *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*, Londyn 2002, s. 201-228.

¹⁹ M.A. de la Rubia, V. Fernandez-Cegri, F. Raposo, R. Borja, *Influence of particle size and chemical composition on the performance and kinetics of anaerobic digestion process of sunflower oil cake in batch mode*, "Biochemical Engineering Journal" 2011 nr 58-59, s. 162-167.

²⁰ K. Izumi i in., *Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste*, "International Biodeterioration and Biodegradation" 2010 nr 64, s. 601-608.

²¹ M.T. Holtzappple, A.E. Humphrey, J.D. Taylor, *Energy requirements for the size reduction of poplar and aspen wood*, "Biotechnology and Bioengineering" 1989 nr 33, s. 207-210.

²² L. Kratky, T. Jirout, *Biomass size reduction machines for enhancing biogas production*, "Chemical Engineering & Technology" 2011 nr 34, s. 391-399.

nia. Dzięki niemu możliwe jest mieszanie, ściskanie i przesuwanie się materiału do przodu. W nowoczesnych rozwiązaniach technicznych jest zastosowany nie jeden, ale dwa ślimaki obracające się w jednym cylindrze.

W zależności od wysokości temperatury proces ekstruzji można podzielić na trzy rodzaje:

- ekstruzja na zimno – surowiec w tym procesie jest mieszany i formowany w temperaturze 50-60°C;
- ekstruzja niskotemperaturowa – surowiec w tym procesie jest mieszany i formowany w temperaturze 60-120°C;
- ekstruzja typu HTST (*High Temperature Short Time*) – surowiec w tym procesie jest mieszany i formowany w temperaturze 150-200°C.

Ciśnienie w procesie ekstruzji waha się od kilku do kilkudziesięciu MPa, a czas przebywania materiału w ekstruderze wynosi od kilkudziesięciu sekund do kilku minut²³.

Ekstruzja jest przede wszystkim stosowna do produkcji żywności, tak zwanych ekspandowanych wyrobów przekąskowych, na przykład chrupek kukurydźdżianych. Jest to proces mechaniczno-techniczny polegający na tym, że surowiec (węglowodanowy, białkowy) w dość krótkim czasie zostaje poddany działaniu sił mechanicznych (siły ścinające), wysokiej temperatury i zmieniającego się ciśnienia²⁴. Na skutek działania tych czynników następuje rozerwanie ściany komórkowej roślin lignocelulozowych, przez co materiał zmienia się w plastyczną masę. Podczas ekstruzji dochodzi również do depolimeryzacji celulozy, hemicelulozy, ligniny oraz białka²⁵. Podczas tego procesu dochodzi również do degradacji termicznej cukrów i aminokwasów oraz następuje zmniejszenie rozmiaru cząstek, co zwiększa pole powierzchni biomasy, a tym samym zwiększa wydajność hydrolyzy i szybkość procesu FM²⁶.

Naukowcy dowiedli, że poddana ekstruzji biomasa rolnicza, taka jak słoma, trawa oraz obornik charakteryzuje się zwiększoną wydajnością biogazową. Produkcja metanu w tym przypadku zwiększyła się po 28 dniach FM, w przypadku trawy o 70%, słomy o 62%, a obornika o 27%, a po 90 dniach FM produkcja metanu zwiększyła się w przypadku słomy o 11%, trawy o 9%, a obornika o 18%²⁷. Ekstruzja biomasy rolnej lignocelulozowej takiej, jak kukurydza, życica wielokwiatowa i słoma ryżowa oraz ich mieszanek doprowadziła do wzrostu produkcji metanu od 8 do 13% w porównaniu z materiałami niepoddany procesowi

²³ A. Pęksa, *Ekstruzja jako metoda produkcji wyrobów ekspandowanych*, Wrocław 2011.

²⁴ M.E. Camire, *Chemical changes during extrusion cooking: recent advances*, w: F. Shahidi, C.-T. Ho, N. van Chuyen (red.), *Process-induced chemical changes in food*, Plenum Press, New York 1998, s. 109-121.

²⁵ C. Karunanithy, K. Muthukumarappan, *Influence of extruder temperature and screw speed on pretreatment of corn stover while varying enzymes and their ratios*, "Applied Biochemistry and Biotechnology" 2010 nr 162, s. 264-279.

²⁶ Y. Zheng, J. Zhao, F. Xu, Y. Li, *Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production*, "Progress in Energy and Combustion Science" 2014 nr 42, s. 35-53.

²⁷ M. Hjorth, K. Gränitz, A.P.S. Adamsen, H.B. Møller, *Extrusion as a pretreatment to increase biogas production*, "Bioresource Technology" 2011 nr 102, s. 4989-4994.

ekstruzji. Efektywność energetyczna ekstruzji (stosunek produkcji energii do zużycia energii) wyniosła w tym przypadku aż 8,0²⁸. Obróbkę wstępną jaką jest ekstruzja, można stosować również dla frakcji organicznej odpadów komunalnych w celu zwiększenia wydajności biogazowej²⁹. Zwiększenie ciśnienia w ekstruderze poprzez zmniejszenie rozmiaru dyszy otworu wylotowego pozwala na zwiększenie wydajności biogazu³⁰. Ponadto, dobrym rozwiązaniem jest dostarczanie zewnętrznego źródła ciepła, które może przyczynić się również do zwiększenia wydajności metanu z ekstrudowanych materiałów³¹.

Podobnie jak w innych metodach termicznej obróbki substratów, w procesie ekstruzji mogą powstawać inhibitory. W określonych warunkach, takich jak wysokie ciśnienie i temperatura, tworzy się furfural oraz fenole powstające z rozkładu cukrów i ligniny. Skutkuje to zmniejszeniem wydajności biometanowej substratów poddanych obróbce termicznej. Dlatego bardzo ważne jest umiejętne dobranie odpowiednich parametrów procesu ekstruzji³².

Steam explosion

Pod pojęciem *steam explosion* (wybuch parowy) lub inaczej autohydrolizy rozumie się proces obróbki termicznej i ciśnieniowej materiału roślinnego. *Steam explosion* przeprowadza się w specjalnym zbiorniku ciśnieniowym. Wymagane warunki do przebiegu tego procesu, to temperatura i ciśnienie w zakresie 160–260°C i 0,69–4,83 MPa. Wsad jest poddawany takim warunkom od kilku sekund do kilku minut, a następnie zostaje rozluźniony wybuchowo³³. Również ważne jest to, aby na każdy kilogram materiału roślinnego przypadły 2 kilogramy wody. Dzięki takiemu działaniu otrzymujemy materiał o ciastowatej konsystencji, co jest bardzo ważne w przypadku zdolności do pompowania niektórych wsadów używanych w biogazowniach na przykład kiszzonek różnych roślin. W tych warunkach, hemicelulozy hydrolizują do cukrów prostych, również lignina przekształca się w pewnym stopniu, co pozwala na większą biodegradację materiału lignocelulozowego.

Wybuch parowy jest metodą używaną do obróbki wstępnej różnego rodzaju biomasy w celu zwiększenia produkcji biometanu, takich jak: słoma kukurydza-

²⁸ M. Simona, A. Gianfranco, G. Jody, B. Paolo, *Energetic assessment of extrusion as pre-treatment to improve the anaerobic digestion of agricultural lignocellulosic biomasses*, 2013; www.ramiran.net [08-07-2014].

²⁹ D. Novarino, M.C. Zanetti, *Anaerobic digestion of extruded OFMSW*, "Bioresource Technology" 2012 nr 104, s. 44-50.

³⁰ C. Brückner, D. Weiss, U. Mildner, *Mundgerechtere bakterienkost*, „Bauern. Zeitung” 2007 nr 36, s. 48-49.

³¹ X. Zhan i in., *Ethanol production from supercritical-fluid-extrusion cooked sorghum*, "Industrial Crops Products" 2006 nr 23, s. 304-310.

³² B.A. Williams, A.F.B. van der Poel, H. Boer, S. Tamminga, *The effect of extrusion conditions on the fermentability of wheat straw and corn silage*, "Journal of the Science of Food and Agriculture" 1997 nr 74, s. 117-124.

³³ Y. Sun, J.J. Cheng, *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*, "Bioresource Technology" 2002 nr 83, s. 1-11.

na, miscanthus, cedr japoński, wierzba i brzoza, odpady z przemysłu spożywczego: cytrusy, pulpa ziemniaczana oraz wodorosty³⁴. Autohydroliza okazała się skuteczną metodą obróbki słomy pszenicznej. Wydajność metanu w przypadku słomy poddanej procesowi *steam explosion* była wyższa w stosunku do słomy pszenicznej nie poddanej obróbce³⁵. Naukowcy stwierdzili również, że biowłókna, resztki biomasy oddzielone od przefermentowanej gnojowicy, poddane obróbce parą wodną o temperaturze 180°C przez 15 minut (bez dodatku kwasu lub wstępnego moczenia) uzyskały wzrost wydajności o 29% w porównaniu z biowłóknami nie poddanymi obróbce termicznej³⁶. Rośliną, która zwiększą uzysk metanu po obróbce termicznej jest także sitowie. Uzysk metanu sitowia poddanego *steam explosion* był o 24% wyższy niż w przypadku sitowia niepoddanego obróbce wstępnej. Warunki procesu: ciśnienie pary wodnej 1,72 MPa, czas przebywania materiału w zbiorniku ciśnieniowym 8,14 minut, wilgotność materiału 11%³⁷.

Obróbka *steam explosion* jest uważana za jedną z najbardziej skutecznych technologii obróbki wstępnej substratów takich, jak drewno czy odpady rolnicze, w tym substraty lignocelulozowe, w skali laboratoryjnej, jak i rzeczywistej³⁸. Zaletą wstępnej obróbki parą jest niskie zużycie energii oraz zmniejszenie ilości odpadów i kosztów związanych z ich recyklingiem³⁹.

Podobnie jak w innych metodach termicznej obróbki substratów, w procesie *steam explosion* mogą powstawać inhibitory. W określonych warunkach, takich jak wysokie ciśnienie i temperatura, tworzą się takie związki jak furfural oraz fenole powstające z rozkładu cukrów i ligniny. Skutkuje to zmniejszeniem wydajności biometanowej substratów poddanych obróbce termicznej. Dlatego bardzo ważne jest umiejętne dobranie odpowiednich parametrów procesu *steam explosion*⁴⁰.

Stwierdzono również, że bakterie anaerobowe w FM są bardziej odporne na inhibitory takie, jak furfural, HMF oraz związki fenolowe niż mikroorganizmy

³⁴ Y. Zheng, J. Zhao, F. Xu, Y. Li, *Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production*, "Progress in Energy and Combustion Science" 2014 nr 42, s. 35-53.

³⁵ A. Bauer, P. Bosch, A. Friedl, T. Amon, *Analysis of methane potentials of steam-exploded wheat straw and estimation of energy yields of combined ethanol and methane production*, "Journal of Biotechnology" 2009 nr 142, s. 50-55.

³⁶ E. Bruni, A.P. Jensen, I. Angelidaki, *Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production*, "Bioresource Technology" 2010 nr 101, s. 8713-8717.

³⁷ J. Wang i in., *Anaerobic digestibility and fiber composition of bulrush in response to steam explosion*, "Bioresource Technology" 2010 nr 101, s. 6610-6614.

³⁸ A. Bauer i in., *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" 2010 nr 12, s. 153-161.

³⁹ X. Li i in., *Optimization of steam-pretreatment conditions for corn stover using response surface methodology*, w: R.C. Sun, S.Y. Fu (red.), "Research progress in paper industry and biorefinery (4TH ISETPP)" 2010 nr 1-3, s. 790-793.

⁴⁰ Y. Zheng, J. Zhao, F. Xu, Y. Li, *Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production*, "Progress in Energy and Combustion Science" 2014 nr 42, s. 35-53.

biorące udział w produkcji wodoru lub etanolu⁴¹. Po okresie aklimatyzacji bakterie beztlenowe przystosowały się do warunków FM słomy pszenicznej i były w stanie strawić inhibitory (furfural, HMF). Niestety, w przypadku ekstrahowanych związków fenolowych bakterie metanowe nie były w stanie strawić tych inhibitorów, co skutkowało obniżaniem wydajności biometanowej słomy pszenicznej⁴².

Analiza techniczno-ekonomiczna obróbki wstępnej

Analiza techniczno-ekonomiczna jest użytecznym narzędziem do przeprowadzenia badania rentowności i efektywności procesu obróbki wstępnej substratów lignocelulozowych. Zastosowanie analizy techniczno-ekonomicznej daje możliwość porównania metod obróbki oraz ich optymalizacji pod kątem zmniejszenia zużycia energii oraz zwiększenia wydajności biometanowej. Obróbka *steam explosion* substratów takich jak świerk, salix (drewno twarde), słoma kukurydziana oraz słoma przeznaczonych do produkcji etanolu jest ekonomicznie opłacalna⁴³. Z drugiej strony produkcji biogazu w Holandii z substratów odpadów bez wsparcia ze strony rządu jest nieopłacalna⁴⁴. W przypadku obróbki wstępnej biomasy lignocelulozowej do produkcji biogazu, według naszej wiedzy, jest bardzo mało doniesień literaturowych mówiących o aspektach ekonomicznych.

Bardzo ważne jest, aby nie skupiać się tylko na wydajnościach biogazowych substratów poddanych obróbce oraz na dynamice procesu fermentacji metanowej tychże substratów. Należy również w każdym przypadku dokonać analizy ekonomicznej procesu obróbki oraz fermentacji metanowej. Można tego dokonać za pomocą poniższych wzorów⁴⁵:

Ilość energii elektrycznej uzyskana z biomasy:

$$E_b = WEM \cdot n \cdot V_{CH_4} \cdot M_b \quad (1)$$

gdzie:

E_b – wartość energetyczna biomasy (kWh, MJ);

⁴¹ N. Belay, R. Boopathy, G. Voskuilen, *Anaerobic Transformation of furfural by Methanococcus deltae (Delta) LH*, "Applied and Environmental Microbiology" 1997 nr 63, s. 2092-2094.

⁴² F.B. Castro, P.M. Hotten, E.R. Ørskov, M. Rebeller, *Inhibition of rumen microbes by compounds formed in the steam treatment of wheat straw*, "Bioresource Technology" 1994 nr 50, s. 25-30.

⁴³ A. Ekman, O. Wallberg, E. Joelsson, P. Börjesson, *Possibilities for sustainable biorefineries based on agricultural residues – A case study of potential strawbased ethanol production in Sweden*, "Applied Energy" 2012 nr 102, s. 299-308; P. Sassner, M. Galbe, G. Zacchi, *Techno-economic evaluation of bioethanol production from three different lignocellulosic materials*, "Biomass Bioenergy" 2008 nr 32, s. 422-430.

⁴⁴ S.A. Gebrezgabher, M.P.M. Meuwissen, B.A.M. Prins, A.G.J.M.O. Lansink, *Economic analysis of anaerobic digestion-a case of green power biogas plant in The Netherlands*, "NJAS – Wageningen Journal of Life Sciences" 2010 nr 57, s. 109-115.

⁴⁵ H. Uellendahl i in., *Energy balance and cost-benefit analysis of biogas production from perennial energy crops pretreated by wet oxidation*, "Water Science and Technology" 1998 nr 58, s. 1841-1847.

- WEM – wartość energetyczna metanu $9,94 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ ($5,8 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$);
 V_{CH_4} – przyrost ilości metanu po obróbce ($\text{m}^3\cdot\text{Mg}^{-1}$);
 M_b – masa biomasy (dziennie, miesięcznie, rocznie) (Mg);
 n – sprawność elektryczna silnika kogeneracyjnego (energia elektryczna) 32-48,7%;
 n – sprawność cieplna silnika kogeneracyjnego (energia cieplna) 43-62%.

Zużycie energii elektrycznej przez maszynę:

$$E_m = \frac{P}{W} \quad (2)$$

gdzie,

- E_m – energia elektryczna pobrana przez maszynę [$\text{kWh}/\text{Mg}^{-1}$];
 P – moc maszyny [kW];
 W – wydajność maszyny [Mg/h^{-1}].

Natomiast bilans ekonomiczny obliczamy według następującego wzoru:

$$E_b - E_m > 0 \quad \text{bilans ekonomiczny dodatni} \quad (3)$$

$$E_b - E_m < 0 \quad \text{bilans ekonomiczny ujemny} \quad (4)$$

Gdy różnica energii uzyskanej z biomasy oraz energii pobranej przez maszynę do wstępnej obróbki jest większa od zera, wtedy obróbka jest ekonomicznie opłacalna. Natomiast, gdy różnica energii uzyskanej z biomasy oraz energii pobranej przez maszynę do wstępnej obróbki jest mniejsza od zera, wówczas mamy do czynienia z obróbką wstępną ekonomicznie nieopłacalną.

W dotychczas ukazanych publikacjach naukowych, poruszających kwestie zastosowania obróbki wstępnej substratów roślinnych, w większości przypadków są opisywane wyłącznie wyniki badań dotyczące wydajności produkcji biogazu. Tylko w nielicznych pracach jest prezentowany bilans energetyczny procesu, brakuje natomiast typowo ekonomicznych kalkulacji. Należy wziąć jednak pod uwagę, że potencjalne obliczenia ekonomiczne dokonywane przez zagranicznych naukowców, nie będą miały przełożenia na warunki panujące na polskim rynku biogazowym.

Jedno z literaturowych opracowań bilansu energetycznego⁴⁶, zostało wykonane dla mieszanek składających się z: kiszonki ze słomy ryżowej (SR), kiszonki z kukurydzy (KK) oraz kiszonki z pszenżyta (KP). Analizowanie próby zawierały różną zawartość kiszonki ze słomy ryżowej: 10% (SR10) oraz 30% (SR30). Pozostałą część stanowiły: kiszonka z kukurydzy oraz kiszonka z pszenżyta. Do realizacji procesu ekstruzji użyto ekstruder MSZB-74E, napędzany silnikiem o mocy 74 kW.

⁴⁶ S. Menardo, V. Cacciatorea, P. Balsaria, *Batch and continuous biogas production arising from feed varying in rice straw volumes following pre-treatment with extrusion*, "Bioresource Technology" 2015 nr 180, s. 154-161.

Efektywność energetyczną procesu ekstruzji wyznaczono dokonując uproszczonego bilansu energetycznego (tabela 1).

Tabela 1
Bilans energetyczny obróbki wstępnej mieszanek ze słoma ryżową

Substrat	Energia obróbki wstępnej [kWh _{el} ·Mg ⁻¹ ś.m.]	Przyrost energii po obróbce wstępnej [kWh _{el} ·Mg ⁻¹ ś.m.]	Bilans energetyczny procesu [kWh _{el} ·Mg ⁻¹ ś.m.]
SR 10	10,1	40,2	30,1
SR 30	12,4	13,4	1,0

Energia elektryczna do wstępnej obróbki SR 10 wyniosła 10,1 kWh_{el}·Mg⁻¹ ś.m. oraz 12,4 kWh_{el}·Mg⁻¹ ś.m. – dla SR 30. Przyrost energii elektrycznej po zastosowaniu ekstruzji wyniósł 40,2 kWh_{el}·Mg⁻¹ ś.m. i 13,4 kWh_{el}·Mg⁻¹ ś.m., odpowiednio dla SR 10 oraz SR 30. Bilans energetyczny całego procesu był dodatni: 30,1 kWh_{el}·Mg⁻¹ ś.m., dla SR 10 i zaledwie 1,0 kWh_{el}·Mg⁻¹ ś.m., dla SR 30. Przy założeniu, że cena 1 kWh_{el} na rynku energii w Polsce wynosi 0,55 zł, zysk wynikający z zastosowania ekstruzji jako obróbki wstępnej wyniesie dla SR 10 – 16,5 zł, a dla SR 30 – 0,55 zł.

Autor pracy zaznacza jednak, że dla większej zawartości kiszonki ze słomy ryżowej bilans energetyczny jest ujemny, skutkiem większych nakładów energetycznych na obróbkę.

Z kolei inne opracowanie bilansu energetycznego²⁹ zamieszczone w literaturze, zostało wykonane dla: słomy jęczmiennej oraz życicy wielokwiatowej. Do przeprowadzenia procesu ekstruzji użyto ekstruder MSZ B55e, napędzany silnikiem o mocy 55 kW. W tym przypadku przyrost energii procesu, czyli różnica między przyrostem energii po obróbce a energią poniesioną na obróbkę wstępnej substratów, wyniosła odpowiednio dla słomy jęczmiennej 68%, dla życicy wielokwiatowej 47%.

Dokonanie w niniejszej pracy szerszego bilansu ekonomicznego dla innych przykładów zastosowania obróbki wstępnej w procesie fermentacji metanowej substratów roślinnych jest trudne, ze względu na niestabilny rynek zielonych i żółtych certyfikatów oraz system aukcyjny, który zostanie wdrożony po uchwaleniu ustawy o odnawialnych źródłach energii.

Podsumowanie

Fermentacja jest wydajnym procesem biochemicznym, pozwalającym na produkcję biogazu z biomasy. Wydajność FM w głównym stopniu uzależniona jest od rodzaju materiału wejściowego. Przykładowo, fermentacja metanowa melasy czy odpadów rzeźnych jest bardziej skuteczna niż fermentacja biomasy lignocelulozowej, ze względu na złożoność lignocelulozy. W związku z tym, obróbka

technologiczna wsadu (mikronizacja, ekstruzja, *steam explosion*) jest powszechnie stosowana w celu dezintegracji ligniny oraz zwiększenia wydajności biogazu. Wstępna obróbka materiału powoduje zmniejszenie krystaliczności celulozy, zwiększenie dostępnej powierzchni aktywnej dla bakterii metanowych oraz zmniejszenie zawartości ligniny.

Należy również zaznaczyć, że nie wszystkie metody obróbki wstępnej zwiększają wydajność biogazową obrabianego substratu. Proces FM nie wymaga aż takich wyspecjalizowanych warunków przebiegu obróbki wstępnej, jak na przykład proces produkcji bioetanolu. Jest to związane z tym, że bakterie biorące udział w FM mają większą tolerancję na inhibitory powstające w procesie obróbki wstępnej biomasy. Dlatego też, obróbka wstępna w przypadku FM może być bardziej opłacalna pod względem ekonomicznym z punktu widzenia zastosowań przemysłowych.

Nadal potrzebna jest kontynuacja badań naukowych, które określiłyby związki między zdolnością do biodegradacji biomasy a jej właściwościami strukturalnymi i składem chemicznym. Należy również skupić się na badaniach mikrobiologicznych bakterii anaerobowych, które są odpowiedzialne za trawienie biomasy lignocelulozowej poddanej obróbce wstępnej oraz określić wpływ różnych metod obróbki wstępnej na populacje mikroorganizmów w kolejnych etapach FM. Ważne są także dalsze badania dotyczące opłacalności ekonomicznej systemów FM z obróbką wstępną substratów.

Pracę zrealizowano w ramach grantu badawczego NCN nr N N313 432539: „Ocena wartości nawozowej i wpływu na glebę pulpy pofermentacyjnej powstającej w procesie wytwarzania biogazu z wykorzystaniem różnych substratów organicznych”.

Literatura

- Bauer A., Bosch P., Friedl A., Amon T., *Analysis of methane potentials of steam-exploded wheat straw and estimation of energy yields of combined ethanol and methane production*, "Journal of Biotechnology" 2009 nr 142
- Bauer A. i in., *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" 2010 nr 12
- Belay N., Boopathy R., Voskuilen G., *Anaerobic Transformation of furfural by Methanococcus deltae (Delta) LH*, "Applied and Environmental Microbiology" 1997 nr 63
- Brückner C., Weiss D., Mildner U., *Mundgerechtere bakterienkost*, „Bauern. Zeitung” 2007 nr 36
- Bruni E., Jensen A.P., Angelidaki I., *Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production*, "Bioresource Technology" 2010 nr 101
- Camire M.E., *Chemical changes during extrusion cooking: recent advances*, w: F. Shahidi, C.-T. Ho, N. van Chuyen (red.), *Process-induced chemical changes in food*, Plenum Press, New York 1998
- Castro F.B., Hotten P.M., Ørskov E.R., Rebeller M., *Inhibition of rumen microbes by compounds formed in the steam treatment of wheat straw*, "Bioresource Technology" 1994 nr 50

- Cirne D.G., Lehtomäki A., Björnsson L., Blackall L.L., *Hydrolysis and microbial community analyses in two-stage anaerobic digestion of energy crops*, "Journal of Applied Microbiology" 2007 nr 103
- de la Rubia M.A., Fernandez-Cegri V., Raposo F., Borja R., *Influence of particle size and chemical composition on the performance and kinetics of anaerobic digestion process of sunflower oil cake in batch mode*, "Biochemical Engineering Journal" 2011 nr 58-59
- Delgenés J.P., Penaud V., Moletta R., *Pretreatments for the enhancement of anaerobic digestion of solid wastes*. Chapter 8 *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*, Londyn 2002
- Ekman A., Wallberg O., Joelsson E., Börjesson P., *Possibilities for sustainable biorefineries based on agricultural residues – A case study of potential strawbased ethanol production in Sweden*, "Applied Energy" 2012 nr 102
- Frigon J.C., Guiot S.R., *Biomethane production from starch and lignocellulosic crops: a comparative review*, "Biofuels, Bioproducts and Biorefining" 2010 nr 4
- Gebrezgabher S.A., Meuwissen M.P.M., Prins B.A.M., Lansink A.G.J.M.O., *Economic analysis of anaerobic digestion – a case of green power biogas plant in The Netherlands*, "NJAS – Wageningen Journal of Life Sciences" 2010 nr 57
- Herrmann C., Heiermann M., Idler C., Prochnow A., *Particle size reduction during harvesting of crop feedstock for biogas production I: effects on ensiling process and methane yields*, "Bio-Energy Research" 2012 nr 5
- Hjorth M., Gränitz K., Adamsen A.P.S., Møller H.B., *Extrusion as a pretreatment to increase biogas production*, "Bioresource Technology" 2011 nr 102
- Holtzapple M.T., Humphrey A.E., Taylor J.D., *Energy requirements for the size reduction of poplar and aspen wood*, "Biotechnology and Bioengineering" 1989 nr 33
- Izumi K. i in., *Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste*, "International Biodegradation and Biodegradation" 2010 nr 64
- Januszewski D., *Oszacowanie wielkości powierzchni zasiewów pod kukurydzę przeznaczoną na pozyskanie kiszonki do produkcji biogazu rolniczego w Polsce*, „Ekonomia i Środowisko” 2013 nr 2
- Kaparaju P. i in., *Co-digestion of energy crops and industrial confectionery by-products with cow manure: batch scale and farm-scale evaluation*, "Water Science and Technology" 2002 nr 45
- Karunanithy C., Muthukumarappan K., *Influence of extruder temperature and screw speed on pretreatment of corn stover while varying enzymes and their ratios*, "Applied Biochemistry and Biotechnology" 2010 nr 162
- Kivaisi A.K., Eliapenda S., *Pretreatment of bagasse and coconut fibres for enhanced anaerobic degradation by rumen microorganisms*, "Renew Energy" 1994 nr 5
- Kowalczyk-Juśko A., *Potencjał surowców do produkcji biogazu na terenie gminy Łaszczów*, „Ekonomia i Środowisko” 2011 nr 2
- Kratky L., Jirout T., *Biomass size reduction machines for enhancing biogas production*, "Chemical Engineering & Technology" 2011 nr 34
- Kreuger E. i in., *Bioconversion of industrial hemp to ethanol and methane: the benefits of steam pretreatment and co-production*, "Bioresource Technology" 2011 nr 102
- Li X. i in., *Optimization of steam-pretreatment conditions for corn stover using response surface methodology*, w: Sun R.C., Fu S.Y. (red.), "Research progress in paper industry and biorefinery (4TH ISETPP)" 2010 nr 1-3
- Menardo S., Cacciatorea V., Balsaria P., *Batch and continuous biogas production arising from feed varying in rice straw volumes following pre-treatment with extrusion*, "Bioresource Technology" 2015 nr 180
- Novarino D., Zanetti M.C., *Anaerobic digestion of extruded OFMSW*, "Bioresource Technology" 2012 nr 104
- Opielak M., *Rozdrabnianie materiałów w przemyśle rolno-spożywczym*, Lublin 1996
- Pęksa A., *Ekstruzja jako metoda produkcji wyrobów ekspandowanych*, Wrocław 2011

- Pilarska A. i in., *Impact of additives on biogas efficiency of sewage sludge*, "Agricultural Engineering" 2014 nr 3
- Pilarska A. i in., *Preliminary research on thermal treatment of maize silage on biogas production*, "Science Nature Technologies" 2015 nr 2
- Pilarski K., Dach J., Pilarska A., *Preferred directions of agricultural the farm implements with wastes biofuels*, "Agricultural, Horticultural and Forest Engineering" 2010 nr 3
- Sambusiti C. i in., *A comparison of different pre-treatments to increase methane production from two agricultural substrates*, "Applied Energy" 2013 nr 104
- Sassner P., Galbe M., Zacchi G., *Techno-economic evaluation of bioethanol production from three different lignocellulosic materials*, "Biomass Bioenergy" 2008 nr 32
- Sharma S.K., Mishra I.M., Sharma M.P., Saini J.S., *Effect of particle size on biogas generation from biomass residues*, "Biomass" 1988 nr 17
- Simona M., Gianfranco A., Jody G., Paolo B., *Energetic assessment of extrusion as pre-treatment to improve the anaerobic digestion of agricultural lignocellulosic biomasses*, 2013
- Sun Y., Cheng J.J., *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*, "Biore-source Technology" 2002 nr 83
- Tong M., Smith L.H., McCarty P.L., *Methane fermentation of selected lignocellulosic materials*, "Biomass" 1990 nr 21
- Uellendahl H. i in., *Energy balance and cost-benefit analysis of biogas production from perennial energy crops pretreated by wet oxidation*, "Water Science and Technology" 1998 nr 58
- Wang J. i in., *Anaerobic digestibility and fiber composition of bulrush in response to steam explosion*, "Bioresource Technology" 2010 nr 101
- Williams B.A., van der Poel A.F.B., Boer H., Tamminga S., *The effect of extrusion conditions on the fermentability of wheat straw and corn silage*, "Journal of the Science of Food and Agriculture" 1997 nr 74
- Witaszek K., Pilarski K., Czekala W., Mazur R., *Rules for selection of substrates for agricultural biogas plants*, "Instal" 2013 nr 5
- Wota A.K., *Aspekty wyboru lokalizacji dla biogazowni rolniczych*, „Ekonomia i Środowisko” 2011 nr 2
- www.ramiran.net
- Zhan X. i in., *Ethanol production from supercritical-fluid-extrusion cooked sorghum*, "Industrial Crops Products" 2006 nr 23
- Zheng Y., Zhao J., Xu F., Li Y., *Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production*, "Progress in Energy and Combustion Science" 2014 nr 42