

PRZEGLĄD METOD OBRÓBKI WSTĘPNEJ SUBSTRATÓW BIOGAZOWYCH

Streszczenie

Obecnie w rolnictwie powstaje dużo odpadów organicznych w postaci tzw. biomasy lignocelulozowej (np. słoma pszenżytnia, słoma kukurydziana, słoma rzepakowa), która może być wykorzystana jako substrat do produkcji biogazu. Jednak bezpośrednie użycie tego rodzaju materiału w charakterze substratu czy ko-substratu do biogazowni jest niemal niemożliwa z uwagi na dużą zawartość nierozkładalnej ligniny. Dlatego też poszukuje się metod, umożliwiających dezintegrację ligniny oraz uwolnienie celulozy i hemicelulozy, co spowoduje przefermentowanie substratów w większym stopniu, a zarazem zwiększenie wydajności wytwarzania biogazu, w tym metanu. Wyróżnia się cztery grupy obróbek wstępnych biomasy lignocelulozowej: mechaniczną (mikronizacja, obróbka za pomocą mikrofal), termiczno-ciśnieniową (steam explosion? wybuch parowy, ekstruzja), chemiczną (alkaliczna i kwasowa obróbka wstępna) oraz biologiczną (obróbka enzymatyczna, mikrobiologiczna, z wykorzystaniem grzybów). Nie można jednoznacznie wytypować najlepszej metody obróbki wstępnej (ang. pretreatment), ze względu na ograniczoną możliwość zastosowania wyłącznie jednej metody do wszystkich biosurowców pochodzących z przemysłu rolno-spożywczego. Połączenie kilku metod obróbki wstępnej jest efektywniejsze, aniżeli zastosowanie jednego jej rodzaju, ze względu na wyższą wydajność wytwarzania biogazu, jak również lepsze wykorzystanie biomasy. Należy również mieć na uwadze dokonanie bilansu energetycznego, zwłaszcza w przypadku zastosowania kilku obróbek wstępnych, w celu określenia rentowności całego procesu.

Słowa kluczowe: obróbka wstępna, fermentacja metanowa, biomasa lignocelulozowa

Wprowadzenie

W obecnym czasie rolnictwo generuje znaczne ilości odpadów organicznych w postaci tzw. biomasy lignocelulozowej, w tym słomy pszenżytniej, kukurydzianej, rzepakowej, która może być wykorzystana jako substrat do produkcji biogazu [1]. Jednakże biomasa lignocelulozowa nie może zostać poddana fermentacji metanowej bez odpowiedniej wstępnej obróbki [2, 3], z uwagi na fakt, że substraty roślinne zawierają znaczne ilości związków lignocelulozowych: celulozę i hemicelulozę, otoczone przez ligninę. Lignina nie jest trawiona przez bakterie anaerobowe w procesie fermentacji metanowej, co znacznie utrudnia dostęp do rozkładalnych biopolimerów [4]. Z tej przyczyny poszukuje się metod, które doprowadzą do dezintegracji ligniny, uwolnienia celulozy oraz hemicelulozy i tym samym zwiększą efektywność wytwarzania biogazu, w tym metanu [5].

Przyjmuje się, że odpowiednia obróbka technologiczna wsadu (ang. pretreatment) może w znacznym stopniu zwiększyć wydajność fermentacji metanowej, przy niewielkich dodatkowych nakładach energetycznych i kosztowych, związanych z wstępnym przetwarzaniem biomasy lignocelulozowej. Wyróżnia się cztery podstawowe grupy obróbek wstępnych biomasy lignocelulozowej: mechaniczną (mikronizacja, obróbka za pomocą mikrofal), termiczno-ciśnieniową (steam explosion wybuch parowy, ekstruzja), chemiczną (alkaliczna i kwasowa obróbka wstępna), a także biologiczną (obróbka enzymatyczna, mikrobiologiczna, obróbka z wykorzystaniem grzybów).

Obróbka fizyczna

Pośród metod obróbek mechanicznych wymienia się następujące: mikronizację, obróbkę ultradźwiękową i obróbkę za pomocą mikrofal. Obróbka mechaniczna zwiększa

powierzchnię aktywną biomasy, przez co staje się ona bardziej dostępna dla enzymów produkowanych przez bakterie anaerobowe. Z powodzeniem może być stosowana w skali rzeczywistej (w pracującej biogazowni) [6, 7].

Mikronizacja polega na redukcji cząstek biomasy lignocelulozowej. Cząstki po procesie mikronizacji mają rozmiary od kilkudziesięciu do kilku mikrometrów średnicy. Dzięki procesowi rozdrabniania biomasy dochodzi do zmniejszenia stopnia polimeryzacji związków lignocelulozowych oraz zwiększenia powierzchni aktywnej biomasy, co skutkuje lepszym przefermentowaniem biomasy oraz zwiększeniem uzysku biogazu [8]. Proces mikronizacji realizowany jest za pomocą młynów: palcowych, kulowych, koloidalnych, fluidalno-strumieniowych, wibracyjnych, śrutowników oraz wytłaczarek. Dobór młyna uzależniony jest od zawartości wody w rozdrabnianym materiale. Przykładowo do rozdrabniania biomasy suchej (sucha masa powyżej 85%) można wykorzystać młyny palcowe, fluidalno-strumieniowe, natomiast do rozdrabniania biomasy o suchej masie poniżej 85% - młyny koloidalne oraz kulowe.

Obróbka mikrofalowa polega na poddaniu substratu działaniu mikrofal. Mikrofałe, to promieniowanie elektromagnetyczne o częstotliwości drgań 0,3-300 GHz, które powoduje zarówno wytwarzanie ciepła, jak i zmiany w strukturze wewnętrznej komórek biomasy lignocelulozowej. W warunkach laboratoryjnych do obróbki mikrofalowej może zostać wykorzystana mikrofalówka kuchenna. W przypadku skali rzeczywistej zastosowanie urządzenia mikrofalowego staje się nieoptymalne [9].

Obróbka ciśnieniowotermiczna

Do metod obróbki ciśnieniowo-termicznej zalicza się metodę steam explosion oraz ekstruzję. W przypadku zastosowania tych metod, biomasa zostaje poddana działaniu

wysokiej temperatury oraz ciśnieniu. Dzięki obróbce, obok zwiększenia powierzchni aktywnej biomasy, następuje wstępna jej hydroliza, co sprzyja uzyskowi biogazu.

Wybuch parowy (*steam explosion*) jest procesem hydrotermalnym, polegającym na poddaniu biomasy działaniu wysokiej temperatury (do 260°C) i ciśnienia (do 5 MPa), a następnie „wybuchowemu” rozluźnianiu (powrót do ciśnienia atmosferycznego). Proces zachodzi w środowisku wodnym (2 kg wody na 1 kg substratu). Poprzez takie działania dochodzi do rozzerwania ścian ligninowych w biomacie, co powoduje uwolnienie celuloz oraz hemiceluloz oraz ich hydrolizę do cukrów prostych, takich jak: ksyloza, galaktoza, mannoza, glukoza. Tak przygotowana biomasa jest łatwo trawiona przez enzymy bakterii anaerobowych [10]. Proces realizuje się w specjalnych kotłach ciśnieniowych i z powodzeniem można go stosować w skali rzeczywistej.

Z kolei ekstruzja jest procesem mechaniczno-termicznym, polegającym na poddaniu materiału działaniu sił ściskających i tnących, powstających wskutek obrotu ślimaka, a następnie przejściu przez odpowiednią dyszę, wskutek czego biomasa ekspanduje [11]. Do tego rodzaju obróbki wstępnej (*pretreatment*) wykorzystywane są ekstrudery jednoślismakowe lub dwuślismakowe. Warunki panujące wewnątrz komory ze ślimakiem, to temperatura dochodząca do 250°C oraz ciśnienie wynoszące od kilku do kilkunastu MPa. Czas przebywania biomasy w komorze ekstrudera uzależniony jest od prędkości obrotowej ślimaka i wynosi od kilku do kilkunastu sekund. Podobnie, jak w przypadku wybuchu parowego (*steam explosion*), podczas ekstruzji dochodzi do rozzerwania ligniny w biomacie oraz uwolnienia celuloz i hemiceluloz. Proces może być stosowany w skali rzeczywistej [12], wykorzystującej ekstrudery przemysłowe.

Obróbka chemiczna

Wśród obróbek chemicznych wyróżnia się następujące metody: alkaliczną oraz kwasową obróbkę wstępną. Biomasa w wymienionych metodach ulega działaniu środków chemicznych, takich jak kwasy i zasady. Pod ich wpływem następuje wstępna hydroliza biomasy, co podobnie, jak w przypadku wymienionych wcześniej metod obróbki, zwiększa wydajność wytwarzania biogazu.

Podczas alkalicznej obróbki wstępnej wykorzystywane są zasady, takie jak wodorotlenek sodu, wapnia, potasu oraz woda amoniakalna. Poprzez działanie zasadami dochodzi do depolimeryzacji oraz rozpuszczenia ligniny. Zasady powodują również zwiększenie powierzchni aktywnej biomasy na drodze spęcznienia oraz zmniejszenie stopnia krystaliczności ligniny. Obróbka alkaliczna wykorzystywana jest głównie w przemyśle celulozowym oraz papierniczym. Wodorotlenek sodu, najszerzej wykorzystywany w omawianej metodzie środków chemicznych, stosuje się w obróbce takich substratów jak: słoma kukurydziana, słoma pszenicy, słoma ryżowa, papier, odpady z przemysłu drzewnego, łodygi słonecznika [13].

W kwasowej obróbce wstępnej używane są kwasy organiczne i nieorganiczne, w tym: kwas siarkowy (VI), solny, azotowy (V), fosforowy (V), octowy i kwas maleinowy. Najczęściej stosowany jest kwas siarkowy, ze względu na swoją skuteczność w hydrolizowaniu biomasy lignocelulozowej. Jednak z uwagi na fakt, że jest on jednocześnie substancją żrącą i toksyczną, wymaga zastosowania w realizacji obróbki specjalistycznych zbiorników niemetalicznych. Względny ekologiczny dyktują konieczność odzysku tego kwasu po procesie, co również podwyższa koszty. Proces obróbki kwasowej prowadzony jest w niskiej temperaturze ze słabszymi kwasami lub w temperaturze wysokiej z kwasami

rozcieńczonymi. Ze względów ekonomicznych i ekologicznych częściej stosowana jest druga metoda. Kwasy przyczyniają się do hydrolizy celuloz oraz hemiceluloz, jednak nie powodują rozpuszczenia ligniny, a tylko częściowe jej uszkodzenie [14].

Obróbka biologiczna

W metodzie obróbki biologicznej do hydrolizy i depolimeryzacji biomasy lignocelulozowej wykorzystywane są bakterie, grzyby oraz produkowane przez nie enzymy.

W porównaniu z fizycznymi i chemicznymi metodami obróbki wstępnej nakłady energetyczne w obróbce biologicznej są zdecydowanie niższe. Długi czas obróbki biologicznej (nawet do kilku miesięcy w przypadku zaszczepienia biomasy grzybnią) ogranicza jednak zastosowanie tej metody w skali rzeczywistej. Pojawia się tutaj również problematyczna konkurencja o węglowodany między drobnoustrojami występującymi w etapie obróbki wstępnej a bakteriami anaerobowymi fermentacji metanowej.

Obróbka z wykorzystaniem grzybów prowadzi jedynie do degradacji ligniny oraz hemiceluloz. Celuloza jest w tym przypadku jest bardzo odporna na działanie grzybów. Proces takiej obróbki prowadzony jest zazwyczaj w sterylnych, określonych warunkach środowiskowych, uzależnionych od rodzaju zastosowanej grzybni. Do obróbki biomasy lignocelulozowej stosowane są następujące gatunki grzybów: *Ceriporiopsis subvermispora*, uszak zwany (*Auricularia auricula-judae* (Bull.) Quél.), *Trichoderma reesei*, smolucha bukowa (*Ischnoderma resinatum* (Schrad.) P. Karst.) i *Fomitella fraxinea*. Grzyby te produkują celulazy i hemicelulazy, które biodegradują związki lignocelulozowe zawarte w biomacie. Obróbkę z wykorzystaniem grzybów przeprowadza się w odpowiednich warunkach: temperatura 27-37°C, czas inkubacji - od 8 dni do 12 tygodni [14].

Obróbka mikrobiologiczna prowadzona jest z wykorzystaniem mikroorganizmów występujących w warunkach naturalnych. Są to: drożdże i bakterie celulozowe, *Clostridium thermocellum* oraz bakterie i grzyby występujące w procesie kompostowania. Mikroorganizmy te rozkładają głównie celulozy oraz hemicelulozy, nie trawiąc praktycznie lignin [1]. Optymalne warunki dla obróbki mikrobiologicznej: temperatura 25-55°C, czas inkubacji od 12 godzin do 20 dni.

Podczas obróbki enzymatycznej, gdzie następuje hydroliza biomasy lignocelulozowej, wykorzystywane są obok mieszanin celulazy i hemicelulazy, również: β -glukozydazy i pektynazy. W większości przypadków uzyski biogazu w efekcie zastosowania enzymów są niewielkie, natomiast koszt ich zakupu - znaczny, co ogranicza zastosowanie tych związków w biogazowniach [13].

Podsumowanie

Fermentacja metanowa jest jedną ze skuteczniejszych metod zagospodarowania odpadów z przemysłu rolnospożywczego. Jednak nie wszystkie substraty są podatne na rozkład w procesie fermentacji metanowej. Przykładowo biomasa lignocelulozowa nie może być poddana temu procesowi bez odpowiedniej obróbki wstępnej, która przyczyni się do zwiększenia powierzchni aktywnej substratu, dezintegracji ligniny oraz hydrolizy celuloz i hemiceluloz. Zdolność do biodegradacji biomasy jest uzależniona od stopnia polimeryzacji i krystaliczności związków lignocelulozowych oraz zawartości ligniny i jej powiązań z celulozą i hemicelulozą. Obróbkę wstępną można uznać za efektywną, gdy poprawia biodegradację biomasy polepszając dostęp sub-

stratów dla bakterii anaerobowych, powoduje jak najmniejsze starty cennych składników (celuloz, hemiceluloz, węglowodanów), zapobiega powstawaniu inhibitorów, charakteryzuje się niskim zużyciem energii, środków chemicznych oraz wody, nie generuje nowych odpadów, zapewnia opłacalność procesu fermentacji metanowej i jest przyjazna dla środowiska naturalnego.

Nie można jednoznacznie wytypować najlepszej metody obróbki wstępnej, ze względu na ograniczoną możliwość zastosowania wyłącznie jednej metody do wszystkich substratów z przemysłu rolno-spożywczego. Połączenie kilku rodzajów obróbki wstępnej jest korzystniejsze z uwagi na wydajność wytwarzania biogazu oraz efektywność wykorzystania biomasy. W celu określenia rentowności całego procesu istotne jest dokonanie bilansu energetycznego procesu, zwłaszcza gdy stosuje się jednocześnie kilka metod obróbki.

Bibliografia

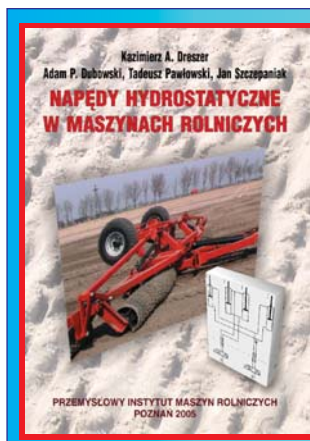
- [1] Bruni E., Jensen A.P., Angelidaki I.: Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production. *Bioresource Technology*, 2010, Vol. 1, 8713-8717.
- [2] Pilarska A., Pilarski K., Witaszek K., Dukiewicz H., Dobrzański K.: Wstępne badania wpływu obróbki termicznej na kiszonki z kukurydzy na wydajność biogazową. *Nauka Przyroda Technologie*, 2015, 9(2).
- [3] Carlsson M., Lagerkvist A., Morgan-Sagastume F.: The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review. *Waste Management*, 2012, Vol. 32, 1634-1650.
- [4] Sambusiti C., Monlau F., Ficara E., Carrère H., Malpei F.: A comparison of different pre-treatments to increase methane production from two agricultural substrates. *Applied Energy*, 2013, vol. 104, 62-70.
- [5] Tong M., Smith L.H., McCarty P.L.: Methane fermentation of selected lignocellulosic materials. *Biomass*, 1990, vol. 21, 239-255.
- [6] Izumi K., Okishio Y.K., Nagao N., Niwa C., Yamamoto S., Toda T.: Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2010, Vol. 64, 601-608.
- [7] Pilarska A., Pilarski K., Myszczyńska M., Boniecki P.: Perspektywy i problemy rozwoju biogazowni rolniczych w Polsce. *Technika Rolnicza Ogrodnicza Leśna*, 2013, 4, 2-4.
- [8] Kratky L., Jirout T.: Biomass size reduction machines for enhancing biogas production. *Chemical Engineering & Technology*, 2011, 34, 391-399.
- [9] Climent M., Ferrer I., Baeza M., Artola A., Vázquez F., Font X.: Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions. *Chemical Engineering Journal*, 2007, Vol. 133, 335-342.
- [10] 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, vol. 142, 50-55.
- [11] Hjorth M., Gränitz K., Adamsen A.P.S., Møller H.B.: Extrusion as a pretreatment to increase biogas production. *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, 4989-4994.
- [12] Pilarska A., Pilarski K., Dach J., Boniecki P.: Wpływ rozwoju biogazowni na dywersyfikację dochodów w rolnictwie. *Technika Rolnicza Ogrodnicza Leśna*, 2014, 1, 10-12.
- [13] Zhu J., Wan C., Li Y.: Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, 7523-7528.
- [14] Zheng Y., Zhao J., Xu F., Li Y.: Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2014, vol. 42, 35-53.

REVIEW OF BIOGAS SUBSTRATE PRETREATMENT METHODS

Summary

Nowadays a lot of organic waste called lignocellulosic biomass (triticale straw, corn stover, rape straw) is produced in agriculture and can be used as a feedstock for biogas production. However, the biomass cannot be used directly as a substrate or co-substrate due to the high content of lignin. That is why it is important to find methods that will lead to disintegration of lignin and cellulose and hemicellulose release contributing to a better substrate fermentation and increase in the efficiency of biogas and methane production. There are four groups of methods of lignocellulosic biomass pretreatment: machining (micronization; microwaves treatment), pressure and thermal treatment (steam explosion, extrusion), chemical treatment (alkaline pretreatment, acid pretreatment) and biological treatment (enzymatic treatment, microbiological treatment, treatment with the use of fungus). It is hard to select the best pretreatment method due to the limited possibility of using one method for all substrate from food and agriculture industry. A combination of several methods of pretreatment is better than using a single method due to higher efficiency of biogas including methane, better use of biomass. However, in order to determine viability of the process, it is necessary to check out the energy balance especially in the case of using several pretreatment methods.

Key words: pretreatment, anaerobic digestion, lignocellulosic biomass



NAPĘDY HYDROSTATYCZNE W MASZYNACH ROLNICZYCH

ISBN 83-921598-2-9

Książka adresowana jest do studentów uczelni rolniczych oraz użytkowników maszyn rolniczych. Zawiera wybrane zagadnienia z mechaniki płynów i właściwości cieczy roboczych, opis budowy oraz działania poszczególnych maszyn hydraulicznych. Ponadto przedstawia przykładowe urządzenia hydrauliczne w wybranych maszynach rolniczych, a także diagnostykę układów hydraulicznych.

Wydawca: Przemysłowy Instytut Maszyn Rolniczych

60-963 Poznań, ul. Starołęcka 31

tel. 061 87-12-200; fax 061 879-32-62;

e-mail: office@pimr.poznan.pl; Internet: <http://www.pimr.poznan.pl>