

Anna GRALA, Marcin ZIELIŃSKI, Magda DUDEK, Marcin DĘBOWSKI,
Kamila OSTROWSKA*,

TECHNOLOGIE KONDYCJONOWANIA BIOMASY LIGNOCELULOZOWEJ PRZED PROCESEM FERMENTACJI METANOWEJ

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie technik wstępnego przygotowania biomasy lignocelulozowej przed procesem fermentacji metanowej. Biomasa roślin wyższych ze względu na charakterystyczną budowę kompleksu lignocelulozowego jest oporna na procesy biodegradacji. Aby skutecznie przeprowadzić procesy konwersji do energii materiał lignocelulozowy musi zostać poddany procesom wstępnego przygotowania. W ostatnich latach opracowano wiele technik wstępnej obróbki, które stale są testowane i udoskonalane. Aby usprawnić produkcję energii z biomasy przeprowadza się obróbkę fizyczną, fizyczno-chemiczną, chemiczną i biologiczną. Istotnym zagadnieniem jest ustalenie warunków technologicznych pozwalających na wydajny, opłacalny ekonomicznie, bezpieczny, nie wytwarzający szkodliwych substancji proces kondycjonowania.

1. WPROWADZENIE

Ropa naftowa, węgiel i gaz ziemny są surowcami na których ciągle jeszcze opiera się zapotrzebowanie energetyczne ludzkości [4,9]. Wiele zmieniło się od czasu kryzysu paliwowego w latach 70 ubiegłego wieku, wówczas zaczęła rozwijać się produkcja biopaliw, stymulowana dodatkowo obawami dotyczącymi globalnego ocieplenia klimatu [3,8]. Obecnie 90% nośników energii to pierwotne paliwa kopalne, których stosowanie wiąże się z emisją dwutlenku węgla, co roku do atmosfery ziemskiej dostaje się ponad 15 mld ton tego związku, za tą ilość w dużej mierze odpowiada spalanie paliw kopalnych [4]. Aby zapewnić zrównoważony rozwój gospodarczy, przyjazny środowisku coraz większy nacisk zaczęto kłaść na badanie odnawialnych źródeł energii. Redukcja emisji gazów odpowiedzialnych za efekt cieplarniany i przeciwdziałanie zmianom klimatu poprzez produkcję biopaliw jest głównym celem progra-

* Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Katedra Inżynierii Środowiska, ul. Warszawska 117, 10-719 Olsztyn

mów zrównoważonego rozwoju rolnictwa nie tylko w Polsce ale także w innych krajach UE [10].

2. ENERGIA Z BIOMASY

Podstawowym źródłem energii odnawialnej w Polsce jest biomasa. Biopaliwa produkowane z biomasy roślin mogą skutecznie przyczynić się do zmniejszenia uzależnienia od ropy naftowej i obniżenia emisji dwutlenku węgla. Jednocześnie produkcja biopaliw i bioproduktów z biomasy może umożliwić zwiększenie zatrudnienia na obszarach wiejskich. Biomasa w zależności od składu chemicznego, z powodzeniem poddawana jest procesom konwersji, przeznaczona do bezpośredniego spalania, kierowana do produkcji biogazu lub przetwarzana na ciekłe paliwa silnikowe (biodiesel lub bioetanol). Produkcja wodoru, biooleju, biogazu, bioetanolu i biodiesla z biomasy roślinnej stała się interesującym tematem badawczym rozpatrywanym w perspektywie zastąpienia paliw kopalnych i zredukowania zanieczyszczenia środowiska [4, 1, 7].

Rośliny wyższe, zawierające kompleksy lignocelulozowe zaliczane są do biopaliw drugiej generacji. Biopaliwa II generacji nie stanowią konkurencji dla produkcji żywności, w odróżnieniu do biopaliw I generacji, których produkcja oparta jest na surowcach zasobnych w cukier i skrobię [15, 20]. Biomasa lignocelulozowa składa się z trzech głównych polimerów: celulozy, hemicelulozy i ligniny, które z trudem ulegają procesom biodegradacji. Z trzech polimerów najwyższą wartość energetyczną ma celuloza, która otoczona jest fragmentami hemicelulozy i ligniny, co w dużym stopniu utrudnia jej rozkład i uwalnianie energii. Celuloza tworzy twory pseudokrystaliczne odporne na mikrobiologiczną i enzymatyczną hydrolizę. Proces hydrolizy kompleksu lignocelulozowego jest najbardziej limitującym etapem degradacji biomasy, utrudniona hydroliza zmniejsza efektywność pozyskiwania energii w procesach konwersji [22, 27]. Z tego powodu w przeciągu ostatnich kilkunastu lat wzrosło zainteresowanie badaniami dotyczącymi metod dekompozycji struktur lignocelulozowych i maksymalizacji wydajności bioprocessów [19]. Tendencja ta obserwowana jest głównie w przypadku procesu fermentacji metanowej i alkoholowej, które prowadzą do wytwarzania biogazu i bioetanolu. Szczególny nacisk kładziony jest na zbadanie wpływu metod wstępnego przygotowania biomasy lignocelulozowej na stopień degradacji struktur polimerowych oraz produktów ich rozkładu m.in. glukozy, ksylozy oraz związków fenolowych [17, 11].

3. PRODUKCJA METANU

Fermentacja metanowa jest złożonym procesem biologicznym, podzielonym na cztery fazy degradacji i konwersji, a mianowicie hydrolizę, kwasogenezę, octanogenezę i metnogenezę. Poszczególne fazy procesu są prowadzone przez różne grupy mikroorganizmów anaerobowych [12]. Podczas pierwszej fazy procesu fermentacji metanowej nierozpuszczone związki organiczne: węglowodany, białka i tłuszcze są przekształcane do monomerów przez egzoenzymy hydrolityczne fakultatywnych i obligatoryjnych bakterii beztlenowych. Hydroliza węglowodanów zazwyczaj przebiega w ciągu kilku godzin, proces hydrolizy tłuszczu i białek trwa znacznie dłużej, nawet do kilku dni [4]. Monomery powstałe w fazie hydrolizy w kolejnym etapie fermentacji ulegają rozkładowi do krótkołańcuchowych kwasów organicznych C₁-C₅, alkoholi, wodoru i dwutlenku węgla. Podczas octanogenezy produkty powstałe w fazie kwasogenezy są substratem do produkcji kwasu octowego przez homoacetogenne mikroorganizmy, natomiast powstały kwas octowy jest substratem dla bakterii metanogennych w ostatniej fazie procesu.

Ze względu na walory ekonomiczne i środowiskowe produkcja metanu na drodze fermentacji metanowej jest uważana za idealny sposób zagospodarowania różnorodnych odpadów organicznych. Pod względem wydajności energetycznej produkcja energii w procesie fermentacji metanowej biomasy okazuje się skuteczniejsza niż inne procesy konwersji, stosunek energii wygenerowanej do energii wprowadzonej do układu może wynosić 28,8 MJ/MJ [4]. Proces fermentacji biomasy w biogazowniach rolniczych ogranicza emisję metanu podczas niekontrolowanych procesów biochemicznych towarzyszących składowaniu produktów i odpadów rolniczych [23]. Biogazownie rolnicze budowane na szeroką skalę na całym świecie, znalazły zastosowanie nie tylko jako instalacje do biologicznej utylizacji odpadów organicznych, działają one także w oparciu o biomasę pochodzącą z celowych plantacji roślin energetycznych. Tabela 1 zawiera średnią produkcję metanu z uzyskaną z fermentacji różnych upraw lignocelulozowych [4].

Tabela 1. Średnia produkcja metanu z biomasy lignocelulozowej

Rodzaj biomasy	Średnia produkcja metanu	
	m ³ /kg s.m.o.	m ³ /kg s.m.
Odpady kukurydziane	0,338	0,290
Słoma pszenicy	0,290	0,243
Słoma ryżowa	0,302	0,232
Odpady trzciny cukrowej	0,278	0,206

4. CHARAKTERYSTYKA BIOMASY LIGNOCELULOZOWEJ

Właściwości biomasy lignocelulozowej takie jak zawartość ligniny, celulozy, hemicelulozy, tlenu, wodoru, azotu i siarki, ilość suchej masy ogólnej i suchej pozostałości oraz wartość opałowa, odgrywają ważną rolę w każdym procesie konwersji biomasy do energii. Pomimo szerokiego wyboru surowców roślinnych do produkcji energii, biomasa jest nadzwyczaj jednolita w wielu aspektach. Na ogół biomasa lignocelulozowa zawiera od 15 do 20% wody, pozostała część to masa organiczna, niewielki procent stanowi frakcja mineralna. W składzie pierwiastkowym największy udział w biomacie stanowią węgiel, tlen i wodór, materiał lignocelulozowy zawiera około 40-45% tlenu i 35-50% węgla w suchej masie. Wymienione wskaźniki pozwalają na dopasowanie parametrów prowadzenia procesów konwersji. Zawartość poszczególnych polimerów kompleksu lignocelulozowego zróżnicowana jest w zależności od gatunku, wieku, stadium wzrostu rośliny i innych czynników [4]. Tabela 2 przedstawia zawartość celulozy, hemicelulozy i ligniny w materiale lignocelulozowym [4, 16].

Tabela 2. Zawartość głównych polimerów w biomacie lignocelulozowej

Biomasa lignocelulozowa	Celuloza	Hemiceluloza	Lignina
	%		
Kolby kukurydzy	42	35	15
Bawełna	80-95	5-20	0
Trawy	25-40	35-50	10-30
Drzewa liściaste	40-55	24-40	18-25
Liście	15-20	80-85	0
Gazety	40-55	25-40	18-30
Łupiny orzechów	25-30	25-30	30-40
Papier	85-99	0	0-15
Drzewa iglaste	45-50	25-35	25-35
Słoma pszenicy	35	50	15
Słoma kukurydziana	37,5	30	10,3
Słoma ryżowa	44,3	33,5	20,1
Łuski ryżu	34,4	29,3	19,2
Wytłoki trzciny cukrowej	45	20	30

5. TECHNOLOGIE OBRÓBKI WSTĘPNEJ SUBSTRATÓW LIGNOCELULOZOWYCH

Biochemiczna konwersja lignocelulozowy poprzez scukarzenie i fermentację jest głównym szlakiem produkcji metanu z biomasy. Procesy biokonwersji do metanu są utrudnione ze względu na słabą podatność biomasy na biodegradację [1]. Hydrolizę

lignocelulozy ogranicza kilka czynników. Jednym z nich jest krystaliczność celulozy, pozostałe to stopień polimeryzacji, dostępność powierzchni właściwej i zawartość ligniny [11, 5]. Korzystnym działaniem jest poddanie jej wstępnej obróbce przed konwersją do biopaliw [11]. W ostatnich dziesięcioleciach opracowano wiele procesów wstępnej obróbki, które stale są testowane i udoskonalane. Aby usprawnić produkcję energii z biomasy przeprowadza się obróbkę fizyczną, fizyczno-chemiczną, chemiczną i biologiczną. Istotnym zagadnieniem jest ustalenie warunków technologicznych pozwalających na wydajny, opłacalny ekonomicznie i bezpieczny proces kondycjonowania. Jeżeli obróbka nie jest wystarczająco efektywna może stać się przyczyną powstawania związków toksycznych, hamujących metabolizm bakterii metanogennych [1].

5.1. METODY FIZYCZNE

Większość materiałów lignocelulozowych wymaga zmniejszenia wielkości cząstek, efekt taki można uzyskać poprzez mielenie, napromniowanie i ekstruzję. Materiał natywny cechuje się zazwyczaj wielkością cząstek od 10 do 30 mm, poprzez mechaniczne rozdrobnienie zmniejsza się cząstki w granicy 0,2 do 2 mm. Metody fizyczne oparte na mechanicznym rozdrobnieniu są powszechnie używane w celu zwiększenia wydajności hydrolizy i biodegradacji. Opłacalność ekonomiczna tego rodzaju metod zależy od ostatecznej wielkości cząstek materiału i stopnia zmniejszenia krystaliczności celulozy, w większości przypadków gdy obróbka wstępna polega jedynie na metodach rozdrobnienia energia dostarczona układowi jest większa niż ta, którą można teoretycznie uzyskać z procesu fermentacji metanowej przygotowanej biomasy. Metody fizyczne, jeżeli nie są stosowane symultanicznie z innymi metodami obróbki wstępnej są najbardziej energochłonne, dlatego nie znajdują zastosowania w skali technicznej. Ekstruzja jest metodą termiczno-fizyczną, w której materiał jest mieszany, ogrzewany i ścinany, co prowadzi do zmian jego właściwości fizycznych i chemicznych. Wysokie ciśnienie, szybkie mieszanie i średnia temperatura nie powodują powstawania niepożądanego hydroksymetyloforfuralu, proces ekstruzji bez problemu można przenieść na skalę technologiczną. Kolejną metodą fizyczną wstępnej obróbki, jest promieniowanie mikrofalowe. Rozpatrując efekty zmian ultrastruktury kompleksu lignocelulozowego ogrzewanie bazujące na promieniowaniu mikrofalowym może stać się alternatywą dla konwencjonalnego ogrzewania. Promieniowanie mikrofalowe powoduje częściowe usunięcie ligniny i hemicelulozy oraz zwiększa hydrolizę cukrów. Ogrzewanie konwencjonalne bazuje na powierzchniowej wymianie ciepła, w przypadku mikrofal ciepło jest generowane w wyniku oddziaływania obiektu w polu elektromagnetycznym. Promieniowanie mikrofalowe prowadzi do niszczenia celulozy poprzez kolizje cząsteczkowe spowodowane polaryzacją dielektryczną. Do zalet tej metody można zaliczyć krótki czas procesu, wysoką selektywność i mniejszą

ilość dostarczanej energii w porównaniu z ogrzewaniem konwencjonalnym [1, 13, 18].

5.2. METODY FIZYCZNO-CHEMICZNE

Metody obróbki wykorzystujące kombinację metod chemicznych i fizycznych zaliczane są do metod fizyczno – chemicznych. Najważniejszymi technologiami w tej grupie metod są te oparte o działanie pary wodnej, dwutlenku węgla, amoniaku i gorącej wody [1, 11, 16, 18].

Wyróżnia się dwie metody wykorzystujące działanie pary wodnej, pierwsza z nich to wybuch pary wodnej (*steam explosion*), druga działanie parą wodną (*steam pretreatment*). Podczas wybuchu pary wodnej substrat umieszczany jest w dużym naczyniu w temperaturze 160–260°C, pod ciśnieniem 0,69–4,83 MPa. Materiał lignocelulozowy pozostaje w naczyniu z parą wodną przez czas od kilku sekund do kilku minut, po upływie tego czasu następuje gwałtowna dekompresja, ciśnienie spada do poziomu ciśnienia atmosferycznego [14, 21, 24]. Proces ten powoduje degradację hemicelulozy i transformację ligniny, a tym samym zwiększa potencjał hydrolizy celulozy. Metoda wybuchu pary wodnej znajduje zastosowanie przy kondycjonowaniu wielu rodzajów biomasy lignocelulozowej, jej zaletą jest odzysk dużej ilości cukru, przy małych nakładach kapitałowych i małej szkodliwości dla środowiska związanej z nieużywaniem środków chemicznych. Różnica między metodą wybuchu pary wodnej a metodą polegającą na traktowaniu biomasy parą wodną to szybkość dekompresji substratu i chłodzenia po procesie obróbki. W przypadku pierwszej metody dekompresja zachodzi bardzo szybko co powoduje swoisty wybuch biomasy. Podczas traktowania parą wodną część hemicelulozy ulega hydrolizie do formy kwasów, które mogą katalizować dalszą hydrolizę hemicelulozy [11, 16]. Metody wykorzystujące parę wodną są wykorzystywane do zwiększenia produkcji biogazu z odpadów leśnych, odpadów komunalnych, czy gnojowicy bydłowej. Istnieją także doniesienia na temat korzystnego łączenia obróbki parowej z metodami chemicznymi, między innymi dodatkiem wodorotlenku sodu. Proces eksplozji pary wodnej został skomercjalizowany, jest z powodzeniem wykorzystywany w zakładach Masonite produkujących drzwi i akcesoria drewniane do domów [16].

Kolejną metodą fizyczno–chemiczną obróbki wstępnej jest metoda AFEX (*ammonia fiber explosion*) polegająca na poddaniu biomasy działaniu amoniaku. Metoda AFEX wykorzystuje płynny amoniak, a zasada prowadzenia obróbki jest bardzo zbliżona do metody eksplozji pary wodnej. W celu optymalizacji metody steruje się czterema najważniejszymi parametrami: ilością amoniaku, ilością wody, temperaturą i czasem reakcji. Obróbka przeprowadzana jest w temperaturze 60–120 °C, pod ciśnieniem 1,72–2,06 MPa w czasie od kilku do 30 minut, po którym następuje szybki spadek ciśnienia. Dodatek płynnego amoniaku wynosi zazwyczaj od 1 do 2 kg/kg_{s.m.o.} [2, 13, 26]. Szybkie rozprzestrzenianie się amoniaku powoduje roz-

kład ligniny, co prowadzi do zwiększenia strawności substratu. W odróżnieniu od eksplozji pary wodnej, w efekcie której biomasa przekształca się w zawiesinę, metoda AFEX ze względu na niższą temperaturę reakcji prowadzi do wytworzenia materiału o stałej konsystencji. Metoda ta nie powoduje bezpośredniego uwolnienia cukrów, ze względu na zbyt niskie rozpuszczenie hemicelulozy, zaburza zaś strukturę celulozy i zwiększa powierzchnię właściwą zwiększając strawność całego kompleksu. Metoda AFEX znalazła zastosowanie do konwersji różnego rodzaju biomasy lignocelulozowej: słomy lucerny, słomy pszenicy, słomy kukurydzianej, natomiast nie znajduje zastosowania dla materiałów o dużej zawartości ligniny takich jak biomasa drewna twardego i miękkiego [16, 26].

Metoda wykorzystująca dwutlenek węgla (*CO₂ explosion*) jest zbliżona do dwóch poprzednio opisanych. Cząsteczki dwutlenku węgla mają podobne właściwości i rozmiar co cząsteczki wody i amoniaku w związku z tym są w stanie wnikać w głąb małych porów materiałów lignocelulozowych. W odróżnieniu od obróbki parą wodną obróbka dwutlenkiem węgla wymaga niższych zakresów temperatury, a od metody AFEX odróżniają ją niższe koszty prowadzenia procesu. Ze stosowania tej metody wynikają także inne zalety, obróbka wstępna dwutlenkiem węgla nie powoduje formowania szkodliwych inhibitorów fermentacji a substrat nie staje się łatwopalny [18, 25].

Kolejną metodą termicznego kondycjonowania jest metoda oparta na użyciu gorącej wody (*LHW- liquid hot water*), która znajdowała zastosowanie już kilka dekad temu w przemyśle celulozowo–papierniczym. Metoda LHW polega na przetrzymywaniu biomasy w wysokiej temperaturze (200-230°C) pod wysokim ciśnieniem w obecności wody przez około 15 min bez dodatku środków chemicznych i katalizatorów [18]. Obróbka tą metodą powoduje rozpuszczenie hemicelulozy nawet do 80%, zwiększenie strawności celulozy, maksymalizację scukrzania, odzysk pentoz, nie wytwarzanie lub wytwarzanie w bardzo małych ilościach inhibitorów. Metoda jest stosowana do obróbki wycieków trzciny cukrowej, słomy kukurydzianej, słomy żytniej i słomy pszennej [16].

Nową, ciekawą metodą fizyczno-chemiczną jest obróbka mikrofalowo-chemiczna (*microwave–chemical pretreatment*). Obróbka mikrofalowa, co było wspomniane w punkcie 5.1., jest znacznie efektywniejsza niż obróbka wykorzystująca ogrzewanie konwencjonalne [6]. Spowodowane jest to zwiększeniem szybkości reakcji przebiegających procesów, podobnie jest w przypadku obróbki mikrofalowej wspartej działaniem środków chemicznych. Promieniowanie mikrofalowe znajduje zastosowanie podczas obróbki wykorzystującej kwasy, zasady czy nadtlenek wodoru. Substrat poddany obróbce mikrofalowej wykazuje się szybkim tempem hydrolizy i wysoką zawartością glukozy w hydrolizacie [16].

5.3. METODY CHEMICZNE

Obróbka kwasowa wykorzystuje rozcieńczone i stężone kwasy w celu zniszczenia struktury materiałów lignocelulozowych. Najczęściej używanymi kwasami są: kwas siarkowy(VI), który jest na szeroką skalę używany do rozmaitych roślin, takich jak: żylica, słoma kukurydziana, drewno świerkowe. Kwas siarkowy jest tradycyjnie używany do produkcji furfuralu, poprzez hydrolizę celulozy do cukrów prostych. Innymi używanymi kwasami są kwas solny, kwas ortofosforowy i kwas azotowy(V). W zależności od ich zdolności do usuwania hemicelulozy obróbka kwasowa jest używana jako część procesów frakcjonowania komponentów biomasy lignocelulozowej. Wstępna obróbka kwasowa polega na dodatku stężonych lub rozcieńczonych kwasów (zazwyczaj pomiędzy 0,2% i 2,5% w stosunku wagowym do substratu), w temperaturze 130–210°C, w zależności od warunków prowadzenia procesu wstępnej obróbki hydroliza może zajmować od kilku minut do kilku godzin. Udowodniono że proces obróbki rozcieńczonymi kwasami daje lepsze rezultaty hydrolizy celulozy w stosunkowo krótszym czasie niż obróbka stężonymi kwasami. Parametry prowadzenia procesu wstępnej obróbki muszą być ściśle dobrane do używanego typu surowca. Obróbka rozcieńczonymi kwasami znacznie poprawia hydrolizę, ale wadą stosowania tej metody jest wysoki koszt w porównaniu z metodami fizyczno–chemicznymi [11, 16, 18].

Drugim rodzajem wstępnej obróbki chemicznej są metody alkaliczne. Zaletami metod alkalicznych jest usuwanie ligniny i grup acetylowych, które hamują scukrzanie i zmniejszają dostępność celulozy. Rozpuszczalność hemicelulozy i celulozy jest mniejsza niż w przypadku hydrotermalnej obróbki kwasowej. Obróbka alkalicznością powoduje obrzęk i zwiększa porowatość biomasy. Wiązanie estrowe pomiędzy ligniną i ksylianem zostaje zerwane co zwiększa procesy delignifikacji. Zaletami stosowania obróbki alkalicznej są także niższe temperatury prowadzenia procesu, obróbkę alkaliczną z powodzeniem można prowadzić w temperaturze pokojowej, oraz brak konieczności prowadzenia reakcji w specjalnych naczyniach. Wadą metody jest długi czas prowadzenia procesu trwający od kilku godzin do kilku dni. Obróbka alkaliczna wykorzystuje najczęściej wodorotlenki sodu, potasu, wapnia i amonu. Najczęściej używanym do tego celu wodorotlenek sodu z powodzeniem zakłóca strukturę ligniny, zwiększa dostępność celulozy i hemicelulozy [11, 15, 16, 18].

5.4. METODY BIOLOGICZNE

Metody biologiczne wykorzystują organizmy zdolne do wytwarzania enzymów lignionolitycznych i celulolitycznych. Enzymy te wytwarzane są głównie przez grzyby białej, szarej i brunatnej zgnilizny. Metody biologiczne niszczą ligninę i rozpuszczają hemicelulozę. Zaletami metod biologicznych jest niskie zużycie energii, wadami długi czas trwania obróbki [16, 18].

Nie wszystkie dostępne metody są na tyle wydajne i opłacalne by mogły znaleźć zastosowanie do produkcji metanu w skali technologicznej. Przykładowo mechaniczne rozdrobnienie przez mielenie może być skutecznie stosowane w celu zmniejszenia cząstek biomasy, a co za tym idzie zmniejszenia krystaliczności celulozy, ale zazwyczaj zużycie energii na proces rozdrobnienia mechanicznego nie przekłada się na zysk w postaci energii wytworzonej w procesie fermentacji. Wady i zalety wybranych metod obróbki wstępnej zostały zestawione w tabeli 3 [13].

Tabela 3. Wady i zalety stosowania metod obróbki wstępnej substratów lignocelulozowych

Metoda obróbki wstępnej	Zalety	Wady
Mechaniczne rozdrobnienie	Redukcja krystaliczności celulozy	Zużycie energii przewyższające ilość wytworzonej energii.
Eksplozja pary wodnej	Degradacja hemicelulozy, transformacja ligniny, wysoka opłacalność.	Zniszczenie części ksyfanów, niekompletne przerwanie macierzy lignina – węglowodany, tworzenie inhibitorów.
AFEX	Zwiększenie powierzchni właściwej, usunięcie ligniny i celulozy, brak inhibitorów.	Brak efektów w przypadku substratów o dużej zawartości ligniny.
Działanie dwutlenkiem węgla	Zwiększenie powierzchni właściwej, opłacalność, brak inhibitorów.	Brak wpływu na ligninę i hemicelulozę.
Kwasowa	Hydroliza hemicelulozy do ksylozy i innych cukrów, zmiana struktury ligniny.	Wysokie koszty, możliwość powodowania korozji, formowanie inhibitorów.
Alkaliczna	Usunięcie ligniny i hemicelulozy, zwiększenie powierzchni właściwej.	Długi czas trwania.
Biologiczna	Degradacja ligniny i hemicelulozy, niskie zapotrzebowanie energii.	Bardzo powolny przebieg hydrolizy.

6. PODSUMOWANIE

Mając na celu zrównoważony rozwój gospodarczy, przyjazny środowisku coraz większy nacisk zaczęto kłaść na badanie odnawialnych źródeł energii. Redukcja emisji gazów odpowiedzialnych za efekt cieplarniany i przeciwdziałanie zmianom klimatu poprzez produkcję biopaliw jest głównym celem programów zrównoważonego rozwoju rolnictwa. Biomasa lignocelulozowa stanowi potencjalnie niewyczerpalne źródło produkcji biopaliw II generacji. Ze względu na budowę kompleksu lignocelulo-

zowego procesy biodegradacji roślin wyższych są utrudnione. Liczne doniesienia wskazują na konieczność przygotowania materiałów zawierających kompleks lignocelulozowy przed procesami konwersji. Pomimo wielu dostępnych metod obróbki wstępnej nie ma idealnej technologii wydajnego przygotowania wszystkich rodzajów roślin lignocelulozowych. Wyróżnia się za to pewnie efekty, których występowanie warunkuje wybór metody. Delignifikacja, stopień dekrystalizacji celulozy, degradacja hemiceluloz, dostępność powierzchni, uwalnianie inhibitorów, wydajność, opłacalność ekonomiczna, parametry te mają decydujące znaczenie w wyborze właściwej dla danego substratu metody obróbki.

PODZIĘKOWANIA

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC- 2012/05/N/ST8/02667.

LITERATURA

- [1] BALAT M., *Production of bioethanol from lignocellulosic materials via biochemical pathway: A review*, Energy Conversion and Management, 2011, Vol. 52, 858-875,
- [2] BALS B., WEDDING CH., BALAN V., SENDICH E., DALE B., *Evaluating the impact of ammonia fiber explosion (AFEX) pretreatment conditions on the cost of ethanol production.*, Bioresource Technology, 2011, Vol. 102, 1277-1283.
- [3] CARLSSON M., LAGERKVIST A., MORGAN-SAGASTUME F., *The effect of substrate pretreatment on anaerobic digestion systems: A review*, Waste Management, 2012, Vol. 32, 1634-1650.
- [4] CHANDRA R., TAKEUCHI H., HASEGAWA T., *Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, Vol 16, 1462-1476.
- [5] CHANG V.S., HOLTZAPFLE M.T., *Fundamental factors affecting enzymatic reactivity*, Applied Biochemistry and Biotechnology, 2000, 5-37.
- [6] CHENG J., SU H., ZHOU J., SONG W., CEN K., *Microwave-assisted alkali pretreatment of rice straw to promote enzymatic hydrolysis and hydrogen production in dark and photo-fermentation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, Vol. 36, 2093-2101.
- [7] DEMIRBAS A., *Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections*, Energy Conversion and Management, 2008, Vol. 49, 2106-2116.
- [8] DEMIRBAS A., DEMIBRANS I., *Importance of rural bioenergy for developing countries*, Energy Conversion and Management, 2007, Vol. 48, 2386-2398.
- [9] DEMIRBAS M.F., *Current technologies for biomass conversion into chemicals and fuels*, Journal of Energy and Sources, 2006, Vol. 28, 1181-1188.
- [10] GOŁASZEWSKI J., *Wykorzystanie substratów pochodzenia rolniczego w biogazowniach w Polsce*, Postępy Nauk Rolniczych, 2011, Vol. 2, 69-94.
- [11] HENDRIKS A.T.W.M., ZEEMAN G., *Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass*, Bioresource Technology, 2009, Vol. 100, 10-18.

- [12] KONGJAN P., O-THONG S., ANGELIDALI I., *Performance and microbial community analysis of two-stage proces with extreme thermophilic hydrogen and thermophilic methane production from hydrolysate in UASB reactors*, *Bioresource Technology*, 2011, Vol. 102, 4028-4035.
- [13] KUMAR P., BARRETT D.M., DELWICHE M.J., STROEVE P., *Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production*. *Industrial and engineering Chemistry Research*, 2009, Vol. 48, 3713-3729.
- [14] KURABI A., BERLIN A., GILKES N., KILBURN D., BURA R., ROBINSON J., ET AL, *Enzymatic hydrolysis of steam-exploded and ethanol organosolv-pretreatment Douglas Firby novel and commercial fungal cellulases*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2005, Vol. 121, 219-230.
- [15] KURIAN J.K., NAIR G. R, HUSSAIN A., RAGHAVAN G.S.V., *Feedstock, logistics and pretreatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: A comprehensive review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, Vol. 25, 205-213.
- [16] MENON V., RAO M., *Trend in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorafinery concept*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, Vol. 38, 522-550.
- [17] MICHALSKA K., LEDAKOWICZ S., *Degradacja struktur lignocelulozowych oraz produktów ich hydrolizy*, *Inżynieria i aparatura chemiczna*, 2012, Vol. 51, 157-159.
- [18] MOOD S.H., GOLFESHAN A., H., TABATABAEI M., JOUZANI G.S., NAJAFI G.H., GHOLAMI M., ARDJMAND M., *Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, Vol. 27, 77-93.
- [19] MOSIER N., WYMAN C., DALE B., ELANDER R., LEE Y. Y., HOLTZAPPLE M., LADISCH M., *Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass*, *Bioresource Technology*, 2005, Vol. 96, 673-686.
- [20] RUANE J., SONNINO A., AGOSTINI A., *Bioengeny and the potential contribution of agricultural biotechnologies in developing countries*, *Biomass and Bioenergy*, 2010, Vol. 34, 1427-1439.
- [21] RUIZ E., CARA C., BALLESTEROS M., MANZANARES P., BALLESTEROS I., CASTRO E., *Ethanol production from pretreatment Olive tree wood and sunflower stalks by an SFF process*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2006, Vol. 129, 631-643.
- [22] SAPCI Z., *The effect of microwave pretreatment on biogas production from agricultural straws*, *Bioresource Technology*, 2013, Vol. 128, 487-494.
- [23] SZLACHTA J., FUGOL M., *Analiza możliwości produkcji biogazu na bazie gnojowicy oraz kiszonki z kukurydzy*. *Inżynieria rolnicza*, 2009, Vol. 114, 275-280.
- [24] VARGA E., RECZEY K., ZACCHI G., *Optimization of steam pretreatment of corn stover to enhance the enzymatic digestibility*, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2004, Vol. 113, 509-523.
- [25] ZHENG Y., LIN H.M., WEN J., *Supercritical carbon dioxide explosion as a by pretreatment for cellulose hydrolysis*. *Biotechnology Letters*, 1995. Vol. 14, 845-850.
- [26] ZHENG Y., PAN Z., ZHANG R., *Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production*, *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 2009, Vol. 2, 51-68.
- [27] ZHU J., WAN C., LI Y., *Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment*. *Bioresource Technology*, 2010, Vol. 101, 7523-7528.

TECHNOLOGIES FOR PRETREATMENT OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS BEFORE METHANE FERMENTATION PROCESS

The purpose of this article is to present techniques pretreatment of lignocellulosic biomass before the methane fermentation process. Biomass of higher plants is resistant to biodegradation processes because of the characteristic structure of the lignocellulosic complex. To effectively carry out energy conversion

processes to lignocellulosic material must be subjected to pre-treatment processes. In recent years, many techniques have been developed pretreatment that are constantly tested and improved. To improve energy production from biomass by treating the physical, physico-chemical, chemical and biological. Another important issue is to determine the technological conditions allow for efficient, costeffective, safe, producing no harmful substances conditioning process.