

DOROTA BOGUMIŁ¹

Wpływ metod obróbki wstępnej biomasy na wydajność otrzymywania biogazu

Streszczenie

Z uwagi na wzrastające zainteresowanie energią ze źródeł odnawialnych, biomasa lignocelulozowa jest atrakcyjnym substratem do produkcji biopaliw, szczególnie gdy stanowi niezagospodarowany odpad. Jest tania, ogólnodostępna oraz charakteryzuje się wysoką wartością energetyczną. Technologia konwersji tego typu biomasy charakteryzuje się ograniczeniami związanymi ze skomplikowaną budową kompleksu lignocelulozowego. W celu poprawy efektywności wykorzystania tego typu surowca stosuje się różnego rodzaju jego obróbkę wstępną. W artykule przedstawiono podział dostępnych metod przygotowania surowca lignocelulozowego wykorzystywanego do produkcji różnego rodzaju biopaliw.

Słowa kluczowe: biomasa lignocelulozowa, obróbka wstępna, fermentacja metanowa

1. Wprowadzenie

Duża emisja gazów cieplarnianych do atmosfery, będąca problemem całego świata, spowodowała podjęcie działań na rzecz ochrony klimatu, które zostały określone w tzw. pakiecie klimatycznym (Web-01). Pakiet ten stanowi zbiór wiążących przepisów, które mają

¹ Przemysłowy Instytut Motoryzacji, ul. Jagiellońska 55, 03-301 Warszawa, d.bogumil@pimot.eu

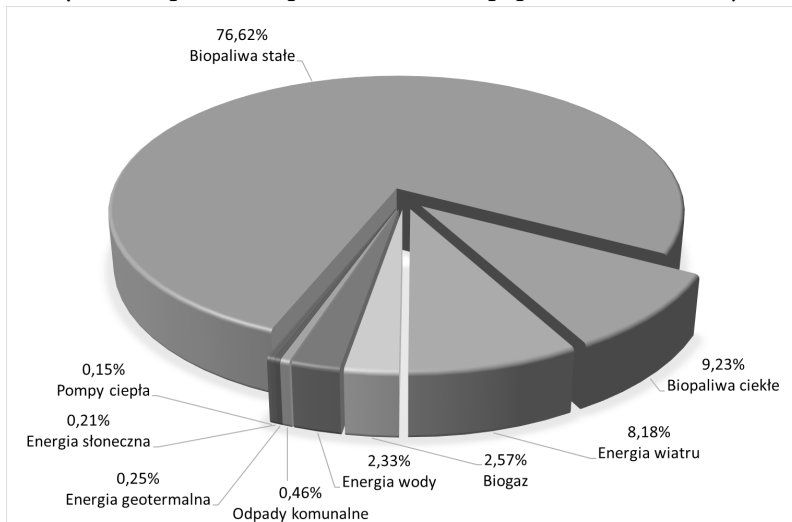
zagwarantować, że do roku 2020 Unia Europejska osiągnie swoje cele w zakresie ochrony klimatu i oszczędzania energii. Najważniejsze cele to:

- ograniczenie o 20% emisji gazów cieplarnianych (w stosunku do poziomu z 1990 r.);
- 20-procentowy udział energii ze źródeł odnawialnych w całkowitym zużyciu energii w UE;
- zwiększenie o 20% efektywności energetycznej.

Według polskiego prawa do odnawialnych źródeł energii zalicza się: „odnawialne, niekopalne źródła energii obejmujące energię wiatru, energię promieniowania słonecznego, energię aerothermalną, energię geothermalną, energię hydrothermalną, hydroenergię, energię fal, prądów i pływów morskich, energię otrzymywaną z biomasy, biogazu, biogazu rolniczego oraz z biopłynów” (A: art. 2 pkt 22). Zgodnie z ustawą o OZE biomasa jest zdefiniowana jako „stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej i leśnej oraz przemysłu przetwarzającego ich produkty(...), a także ulegająca biodegradacji część odpadów przemysłowych i komunalnych, pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, w tym odpadów z instalacji do przetwarzania odpadów oraz odpadów z uzdatniania wody i oczyszczania ścieków (...)” (A: art. 2 pkt 3). Z uwagi na powyższe w ostatnich latach rozwijają się technologie wykorzystujące różnego rodzaju odpady organiczne do wytwarzania energii. W 2014 roku w Polsce udział energii ze źródeł odnawialnych w końcowym zużyciu energii brutto wynosił 11,4% (Web-02), natomiast docelowo w roku 2020 określony jest na 15%.

Biorąc pod uwagę rodzaj nośników energii odnawialnej w łącznym pozyskaniu energii pierwotnej ze źródeł odnawialnych (Rys. 1) ok. 77% to biopaliwa stałe, czyli drewno opałowe, odpady z leśnictwa, przemysłu drzewnego i papierniczego. Skład chemiczny oraz wartość kaloryczna tych odpadów stanowi podstawę do wykorzystywania ich do różnych procesów, prowadzących do wytwarzania energii, np. poprzez spalanie. Surowce te mogą być także dobrym substratem do produkcji biopaliw (np. biogazu, bioetanolu, biodiesla), jednak

ze względu na złożoną budowę chemiczną (biomasa bogata w lignocelulozę) wymagają wstępnej obróbki wpływającej na poprawę efektywności procesów przetwarzania (np. procesu fermentacji).



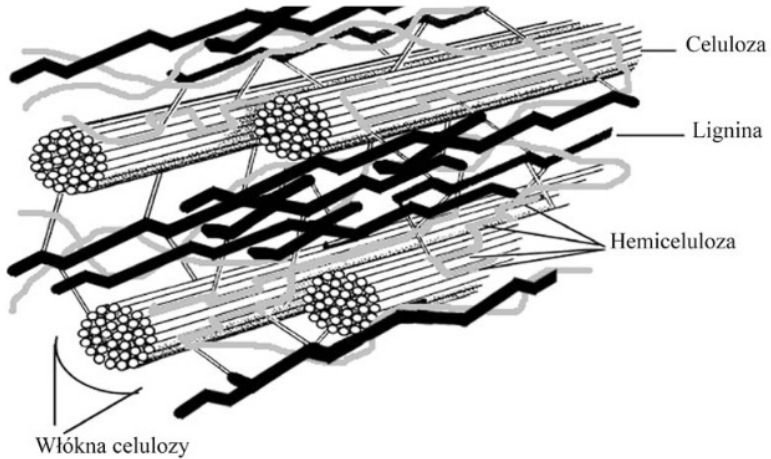
Rysunek 1. Udział energii pozyskanej ze źródeł odnawialnych w Polsce w 2014 r. (Web-03).

2. Charakterystyka biomasy lignocelulozowej

Biomasa lignocelulozowa zbudowana jest głównie z trzech frakcji: celulozy (ok.40-55% s.m.), hemicelulozy (ok. 24-40% s.m.) oraz ligniny (ok. 18-25% s.m.) (Sun, Cheng 2002; Malherbe, Cloete 2002; Menon, Rao 2012) (Rys. 2, Tab. 1), których udział uzależniony jest o rodzaju biomasy. Ilość każdego składnika jest zmienna i zależy od wielu czynników takich jak np.: gatunek, wiek rośliny, część rośliny.

Celuloza jest polimerem glukozy składającym się z licznych ugrupowań anhydroglukozy połączonych wiązaniami $\beta(1,4)$ -glikozydowymi. Hydroliza celulozy może być przeprowadzona przy pomocy enzymów (np. endoglukonazy, egzoglukonazy, glukozydazy)

lub z zastosowaniem roztworów rozcieńczonych i stężonych kwasów (Leja *et al.* 2009). Nie jest to proces łatwy, ponieważ mikrowłókna celulozy stabilizowane są przez wiązania wodorowe oraz otoczone są przez polisacharydy hemicelulozy.



Rys. 2. Struktura kompleksu lignocelulozowego (Leja *et al.* 2009).

Hemiceluloza to heteropolimer utworzony z różnych substancji cukrowych: heksoz (D-galaktoza, L-galaktoza, D-mannoza, L-fruktoza) i pentoz (L-ramnoza, arobinoza, ksyloza) oraz kwasu D-glukoronowego (Leja *et al.* 2009). Biodegradacja hemicelulozy jest dużo łatwiejsza niż celulozy i może być przeprowadzona z zastosowaniem kwasów lub zasad.

Lignina jest polimerem amorficznym o charakterze fenolowym. Stanowi zbiór związków o podobnych właściwościach. Jest produktem kondensacji trzech monomerycznych alkoholi: trans-p-kumarylowego, trans-p-koniferylowego i trans-p-sinapylowego (Leja *et al.* 2009). Hydroliza ligniny jest skomplikowana ze względu na liczne trwałe wiązania węglowe C-C oraz stosunkowo obojętne wiązania eterowe. Może być przeprowadzona przy użyciu zasad lub kwasów.

Tabela 1. Procentowa zawartość składników lignocelulozy (Malherbe, Cloete 2002, Grala *et al.* 2014).

Materiał lignocelulozowy	Lignina [%]	Celuloza [%]	Hemiceluloza [%]
drzewa liściaste	18-25	45-55	24-40
drzewa iglaste	25-35	45-50	25-35
trawy	10-30	25-40	25-50
kolby kukurydzy	15	42	35
bawełna, len	0	80-95	5-20
słoma pszenicy	15	35	50
słoma kukurydziana	10,3	37,5	30
łuski ryżu	19,2	34,4	29,3
wytłoki trzciny cukrowej	30	45	20
słoma ryżowa	20,0	44,3	33,5
papier	0-15	85-99	0
liście	0	15-20	80-85
głony	0	20-40	20-50

Właściwości strukturalne biomasy lignocelulozowej mają duży wpływ na przebieg procesu fermentacji metanowej i efektywność produkcji biogazu (Zheng *et al.* 2014). Lignoceluloza ma wiele zalet, m.in.: jest tania, ogólnodostępna, wydajna. Można ją pozyskiwać m.in. z upraw celowych, ale także odpadów z przycinki drzew i krzewów, odpadów z rolnictwa i leśnictwa. Produkcja biogazu czy innych biopaliw z lignocelulozy jest jednak ograniczona ze względu na trudności już na etapie rozkładu wielkocząsteczkowych substancji organicznych. Złożona budowa kompleksu lignocelulozowego utrudnia dotarcie enzymów celulolitycznych do wnętrza surowca, co ogranicza szybkość procesów biokonwersji. Aby zwiększyć wydajność tych procesów niezbędna jest obróbka wstępna. Proces obróbki wstępnej powinien być tani i przyjazny środowisku, a przede wszystkim odpowiednio dobrany do określonego substratu lignocelulozowego tak, aby nie powstawały produkty uboczne hamujące procesy przetwarzania oraz aby całość frakcji węglowodanowej była podatna na hydrolizę enzymatyczną i fermentację.

3. Metody obróbki wstępnej

Wstępne przygotowanie substratu lignocelulozowego do dalszych procesów konwersji, ma na celu rozdrobnienie substratu oraz zniszczenie zwartej struktury lignocelulozowej. Pozwoli to na zwiększenie powierzchni kontaktu surowca z enzymami, a także zmniejszenie stopnia krystalizacji i polimeryzacji celulozy.

Biomasa lignocelulozowa wyróżnia się różnorodnością zarówno pod względem fizycznym, jak i chemicznym. Dlatego nie ma jednej idealnej metody obróbki. Możemy wyróżnić cztery grupy metod wstępnej obróbki surowców lignocelulozowych:

- fizyczne (np. rozdrobnienie mechaniczne, promieniowanie, ekstruzja);
- fizyko-chemiczne (działanie pary wodnej, amoniaku, ditlenku węgla, gorącej wody);
- chemiczne (obróbka kwasowa, zasadowa);
- biologiczne (organizmy o zdolnościach lignolitycznych np. grzyby białej i brunatnej zgnilizny).

W zależności od zastosowanej metody otrzymamy różne przemiany w kompleksie lignocelulozowym.

3.1. Metody fizyczne

Do fizycznych metod obróbki wstępnej możemy zaliczyć rozdrabnianie, szatkowanie, mielenie czyli czynności, które spowodują zmniejszenie wielkości cząstek oraz zwiększenie dostępności powierzchni właściwej substancji bioaktywnych (Sun, Cheng 2002; Menon, Rao 2012; Zheng *et al.* 2014). Dzięki obróbce mechanicznej zmniejsza się także stopień polimeryzacji i krystaliczności lignocelulozy. Głównym zadaniem takiej metody obróbki jest całkowita dezintegracja struktur komórkowych. Wzrost powierzchni właściwej oraz zmniejszenie stopnia polimeryzacji pozwala na zwiększenie wydajności hydrolizy oraz skraca czas fermentacji. W przypadku metod polegających na rozdrabnianiu nie powstają żadne substancje uboczne (np. furfural), które mogłyby być inhibitorami fermentacji.

Do metod fizycznej obróbki zaliczamy także ekstruzję (Zheng *et al.* 2014), czyli przetłaczanie substratu przez ekstrudery w wysokiej temperaturze i wysokim ciśnieniu. Dzięki temu następuje skrócenie włókien lignocelulozowych oraz zwiększa się dostępność cukrów.

Kolejną metodą fizyczną jest promieniowanie mikrofalowe, które powoduje częściowe usunięcie ligniny i hemicelulozy oraz zwiększa hydrolizę cukrów. Promieniowanie mikrofalowe prowadzi do niszczenia celulozy poprzez kolizje cząsteczkowe spowodowane polaryzacją dielektryczną.

3.2. Metody fizyko-chemiczne

Metody fizyko-chemiczne są kombinacją metod fizycznych i chemicznych. Najważniejszymi technologiami w tej grupie metod są te oparte o działanie pary wodnej, ditlenku węgla, amoniaku i gorącej wody.

Metody oparte o działanie pary wodnej to: wybuch pary wodnej (*steam explosion*) oraz działanie parą wodną (*steam pretreatment*). Obie metody wykorzystują wysoką temperaturę (160-260°C). W przypadku wybuchu pary wodnej wykorzystywane jest podwyższone ciśnienie (0,69-4,83 MPa), potem następuje gwałtowna dekompresja, co powoduje swoisty wybuch biomasy. Metoda ta łączy ze sobą obróbkę mechaniczną i chemiczną. Aspekt mechaniczny to redukcja włókien lignocelulozy spowodowana nagłym obniżeniem ciśnienia (Sun, Cheng 2002; Menon, Rao 2012; Kurabi *et al.* 2005; Varga *et al.* 2004). Metoda chemiczna dotyczy degradacji hemicelulozy (autohydroliza grup acetylowych). Obróbka parą wodną może powodować powstawanie inhibitorów fermentacji: furfuralu, metylohydroksyfurfuralu oraz związków fenolowych.

Inną metodą obróbki fizyko-chemicznej jest działanie płynnym amoniakiem (AFEX- *ammonia fiber explosion*) (Sun, Cheng 2002; Menon, Rao 2012; Bals *et al.* 2011; Zheng *et al.* 2009). Zasada prowadzenia tego typu obróbki jest zbliżona do metody wybuchu pary wodnej. Parametry prowadzenia procesu to temperatura 60-120°C, ciśnienie 1,72-2,06 MPa, czas od kilku do 30 minut. W wyniku takiej

obróbki następuje zaburzenie struktury celulozy oraz zwiększenie powierzchni właściwej.

Kolejną metodą wykorzystującą podwyższoną temperaturę oraz podwyższone ciśnienie jest działanie ditlenkiem węgla (*CO₂ explosion*) (Sun, Cheng 2002; Zheng *et al.* 1995). W przypadku tej metody nie powstają substancje inhibitujące proces fermentacji.

Obróbka termiczna może być także prowadzona przy użyciu gorącej wody (LHW- *liquid hot water*) (Menon, Rao 2012; Zheng *et al.* 2014; Mood *et al.* 2013). Metoda ta polega na traktowaniu biomasy wodą o temperaturze 200-300°C, pod wysokim ciśnieniem przez ok. 15 minut, bez dodatku żadnych środków chemicznych czy katalizatorów. W wyniku takiego działania następuje rozpuszczenie hemicelulozy do ok. 80% oraz destabilizacja celulozy. Nie powstają także inhibitory fermentacji.

3.3. Metody chemiczne

Chemiczne metody destabilizacji lignocelulozy, ze względu na wykorzystywane substancje możemy podzielić na: kwasowe i zasadowe.

Obróbka kwasowa w celu zniszczenia 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 prowadzić w temperaturze otoczenia (stosując kwasy stężone) lub w podwyższonej temperaturze (dla kwasów rozcieńczonych). Warunki prowadzenia procesu muszą być dobrane do używanego typu surowca. Obróbka kwasowa zwiększa dostępność celulozy oraz pozwala na usunięcie hemicelulozy (Menon, Rao 2012; Sun, Cheng 2002; Zheng *et al.* 2014; Mood *et al.* 2013).

Innym rodzajem obróbki chemicznej jest obróbka zasadowa, prowadzona przy użyciu wodorotlenków sodu, potasu, amonu czy wapnia. W przypadku metod alkalicznych usuwana jest lignina i grupy acetylowe, które blokują dostęp do celulozy. Zwiększa się powierzchnia właściwa, zmniejsza krystaliczność celulozy. Obróbka zasadami

powoduje także pęcznienie biomasy (Menon, Rao 2012; Sun, Cheng 2002; Zheng *et al.* 2014; Mood *et al.* 2013).

3.4. Metody biologiczne

Metody biologiczne wykorzystują organizmy o stwierdzonych zdolnościach lignotycznych. Są to np. grzyby białej, szarej i brunatnej zgnilizny. Organizmy te wytwarzają enzymy, które powodują degradację zarówno ligniny, jak i celulozy czy hemicelulozy (Menon, Rao 2012; Sun, Cheng 2002; Zheng *et al.* 2014; Mood *et al.* 2013). Stopień degradacji poszczególnych polimerów lignocelulozowych uzależniony jest od rodzaju oraz gatunku użytych mikroorganizmów. W metodzie tej wykorzystywane są także enzymy (Sun, Cheng 2002; Zheng *et al.* 2014), np. laktaza, celulazy, peroksydazy. W porównaniu z innymi metodami obróbki, biologiczna obróbka wstępna jest znacznie mniej energochłonna, nie wymaga skomplikowanej aparatury. Wadą tej metody jest długi czas trwania rozkładu lignocelulozy.

Nie wszystkie dostępne metody są opłacalne i na tyle wydajne, aby mogły znaleźć zastosowanie do produkcji np. biogazu. Wady i zalety wybranych metod obróbki wstępnej substratów lignocelulozowych przedstawia łuski ryżu.

Specyficzna budowa kompleksu lignocelulozowego sprawia, że coraz częściej łączy się metody obróbki wstępnej, stosując różne ich kombinacje. Dzięki temu można poprawić efektywność procesów konwersji lignocelulozy nawet o kilka procent. Ważne jest, aby procesy te były odpowiednio dobrane do konkretnego rodzaju substratu lignocelulozowego. Ma to wpływ nie tylko na skuteczność obróbki wstępnej, ale także na jej koszt, a co za tym idzie opłacalność dalszej konwersji lignocelulozy.

Tabela 2. Wady i zalety wybranych metod obróbki wstępnej substratów lignocelulozowych (Kumar *et al.* 2009).

Proces obróbki wstępnej	Zalety	Ograniczenia i wady
mechaniczne rozdrobnienie	zmniejszenie krystaliczności celulozy	zużycie energii przewyższa ilość energii wytworzonej z biomasy
wybuch pary wodnej	degradacja hemicelulozy i transformacja ligniny, wysoka opłaczalność	zniszczenie części ksyfanów, niekompletne przerwanie macierzy lignina-węglowodany, powstawanie inhibitorów
AFEX	zwiększenie powierzchni właściwej, usunięcie ligniny i hemicelulozy, brak inhibitorów	nie efektywne dla biomasy o wysokiej zawartości ligniny
Działanie CO ₂	zwiększenie powierzchni właściwej, wysoka opłaczalność, brak inhibitorów	brak wpływu na ligninę i hemicelulozę
obróbka kwasowa	hydroliza hemicelulozy do ksylozy i innych cukrów, zmiana struktury ligniny	duży koszt; może powodować korozję urządzeń; powstawanie substancji toksycznych
obróbka zasadowa	usunięcie hemicelulozy i ligniny, zwiększenie powierzchni właściwej	długi czas trwania
obróbka biologiczna	degradacja ligniny i hemicelulozy, niskie zapotrzebowanie energii	szybkość hydrolizy bardzo mała

4. Podsumowanie

Zwiększone zużycie paliw kopalnych oraz zanieczyszczenie środowiska powodują dynamiczny rozwój alternatywnych źródeł energii. Idealnym sposobem na zagospodarowanie odpadowej biomasy lignocelulozowej jest fermentacja metanowa. Jest to proces polegający na beztlenowym rozkładzie związków organicznych, którego produktem jest biogaz. Biomasa lignocelulozowa może być idealnym i niedrogim źródłem cukru do fermentacji. W celu zwiększenia efektywności i wydajności procesu fermentacji należy zastosować obróbkę wstępną. Zastosowanie opisanych metod obróbki wstępnej biomasy lignocelulozowej pozwoli na pełniejsze wykorzystanie wszystkich substancji wchodzących w skład kompleksu lignocelulozowego.

Bibliografia

- Bals B., Wedding Ch., Balan V., Sendich E., Dale B., 2011, *Evaluating the impact of ammonia fiber explosion (AFEX) pretreatment conditions on the cost of ethanol production*, *Bioresource Technology* 102, 1277-1283.
- Grala A. i in., 2014, *Metody destabilizacji biomasy lignocelulozowej przed konwersją do biopaliw*, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 5, 173-176.
- Kumar P., Barrett D.M., Delwiche M.J., Stroeve P., 2009, *Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production* *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48, 3713-3729.
- Kurabi A., Berlin A., Gilkes N., Kilburn D., Bura R., Robinson J., 2005, *Enzymatic hydrolysis of steam-exploded and ethanol organosolv-pretreated Douglas Fir by novel and commercial fungal cellulases*, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 121, 219-230.
- Leja K., Lewandowicz G., Grajek W., 2009, *Produkcja bioetanolu z surowców celulozowych*, *Biotechnologia* 4, 88-101.

- Malherbe S., Cloete T. E., 2002, *Lignocellulose biodegradation: Fundamentals and applications*, *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology* 1, 105-114.
- Menon V., Rao M., 2012, *Trend in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept*, *Progress in Energy and Combustion Science* 38, 522-550.
- Mood. S.H. *et al.*, 2013, *Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus an pretreatment*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27, 77-93.
- Sun Y., Cheng J., 2002, *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*, *Bioresource Technology* 83, 1-11.
- Varga E., Reczey K., Zacchi G., 2004, *Optimization of steam pretreatment of corn stover to enhance the enzymatic digestibility*, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 113, 509-523.
- Zheng Y., Lin H.M., Wen J., 1995, *Supercritical carbon dioxide explosion as a by pretreatment for cellulose hydrolysis*, *Biotechnology Letters* 14, 845-850.
- Zheng Y., Pan Z., Zhang R., 2009, *Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production*, *International Journal of Agricultural and Biological Engineering* 2, 51-68.
- 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.

(A) Ustawa z dnia 20 lutego 2015 r. o odnawialnych źródłach energii, Dz.U. 2015 poz. 478.

(Web-01) Pakiet energetyczno-klimatyczny do 2020 roku, zatwierdzony przez przywódców UE w 2008 r. <http://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2020/index_en.htm>, dostęp: 07.03.2016.

(Web-02) Energy statistics 2014, Eurostat, <www.ec.europa.eu/eurostat/tgm/table.do?tab=table&init=1&language=en&pcode=t2020_31&plugin=1>, dostęp: 23.03.2016.

(Web-03) Raport GUS „Energia ze źródeł odnawialnych w 2014r.”, <<http://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/energia/>>

energia-ze-zrodel-odnawialnych-w-2014-roku,3,9.html>, dostęp: 15.03.2016.

Effect of methods pretreatment of biomass for yield of biofuels

Summary

Due to the growing interest in renewable energy, lignocellulosic biomass is an attractive substrate for the production of biofuels, particularly when it is undeveloped waste. The biomass is cheap, widely available, and has a high energy value. Conversion technology of this type of biomass is characterized by the limitations associated with a complicated structure of the lignocellulose complex. Various types of pre-treatment of the raw materials is being used to improve its efficiency. The article describes division of available methods for the preparation of lignocellulosic raw materials used to produce various types of biofuels.

Key words: lignocellulosic biomass, pretreatment, anaerobic fermentation