



Wysłodziny browarnicze jako alternatywne źródło energii

Kacper Jagiełło¹, Oliwia Uchańska²

¹Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych, Politechnika Wrocławska, Koło Naukowe „Gambrinus”

²Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu,
Wydział Medycyny Weterynaryjnej

e-mail: kacper.jagiello@pwr.edu.pl, 110419@student.upwr.edu.pl

Streszczenie

Wysłodziny browarnicze (ang. *brewers spent grain* – BSG) są głównym produktem ubocznym, powstającym w dużych ilościach podczas procesu produkcji piwa. Składają się one głównie z włókien celulozowych, hemicelulozowych, ligniny oraz wody. Najczęściej wykorzystuje się je jako dodatki paszowe dla zwierząt, głównie ze względu na słabą trwałość i szybki rozkład. Przez długi czas były niedoceniane na innych polach, jednak wiele najnowszych danych literaturowych wskazuje na możliwość wykorzystania ich jako potencjalnego źródła energii po poddaniu odpowiednim procesom technologicznym. Niniejsza praca stanowi przegląd obiecujących metod, umożliwiających zastosowanie wysłodzin browarniczych jako alternatywnego źródła energii, takich jak hydrotermiczne uwęglanie (ang. *hydrothermal carbonization* – HTC), biometanizacja lub produkcja biogazu.

Słowa kluczowe: wysłodziny browarnicze, hydrotermiczne uwęglanie, biometanizacja, biogaz

1. Wprowadzenie

Wysłodziny browarnicze (ang. *brewers spent grain* – BSG) są najważniejszym produktem ubocznym przemysłu piwowarskiego. Stanowią niemal 85% całej masy produktów ubocznych, powstających podczas procesu warzenia piwa [1]. W ich skład wchodzi głównie nierozpuszczalne związki pozostawione po zacieraniu, tuż przed etapami gotowania i fermentacji. Skład chemiczny wysłodzin może się różnić w zależności od jakości jęczmienia lub innych zbóż, wykorzystywanych w produkcji piwa, zależy również od czynników, takich jak czas zbioru, warunki kiełkowania słoju, zacierania czy rodzaj i jakość dodatków, zastosowanych w procesie warzenia piwa [2].

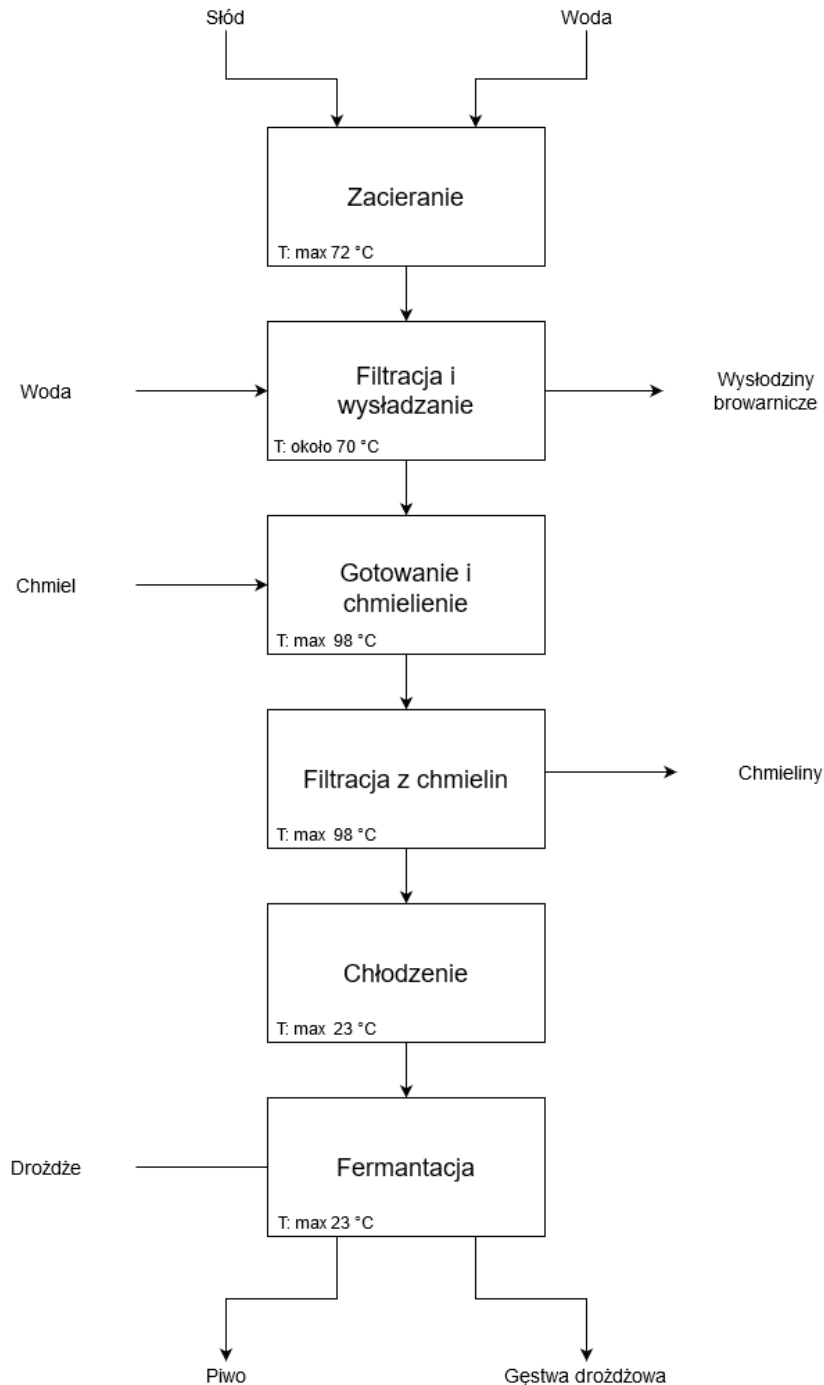
Świeże młóto składa się zasadniczo z warstw powłoki nasiennej, pokrywającej pierwotne ziarno wybranego zboża. Łuska zawiera również wiele składników polifenolowych. W zależności od jakości słoju może pozostać również mniej lub więcej bielma skrobiowego oraz ściany pustych komórek aleuronowych. Do głównych składników BSG należy przede wszystkim woda oraz składniki łatwo fermentujące, takie jak niescukrzona skrobia, pentozany i związki pektynowe. Zawartość białka w suchej masie notuje się na poziomie ok. 15–26%, a włókna blisko 35–60%. W zależności od stosowanego systemu warzenia, obecne mogą być także niektóre pozostałości chmielu wprowadzonego podczas procesu zacierania [3].

Procesowi zacierania towarzyszy również oddzielanie się dużej ilości wody. Jej zawartość w wysłodzinach waha się od 75 do 80% [4]. Biorąc pod uwagę fakt, że piwo jest produkowane i konsumowane przez cały rok, zrozumiałe jest, że powstają duże ilości tego odpadu browarniczego [5]. Agencja Ochrony Środowiska podaje, że w Europie produkuje się prawie 34–35 milionów ton BSG rocznie [6], [7].

Wysłodziny browarnicze, ze względu na swój skład chemiczny i wysoką wartość energetyczną, klasyfikuje się jako produkt uboczny o wysokim znaczeniu biotechnologicznym.

W ostatnich dziesięcioleciach kwestia zagospodarowania wysłodzin browarniczych stała się przedmiotem różnych badań. Dotyczyły one m.in. wykorzystania w żywieniu ludzi i zwierząt, produkcji biopaliw, izolacji związków fenolowych, kwasu mlekowego, a także wzrostu i hodowli mikroorganizmów użytecznych w procesach biotechnologicznych [8].

Ponieważ świeże młóto zawiera duże ilości wody oraz składników łatwo fermentujących, jest uważane za surowiec wyjątkowo nietrwały i podatny na mikrobiologiczne psucie. Może być wykorzystane maksymalnie w okresie 2–3 dni od wyprodukowania, pod warunkiem przechowywania w temperaturze 5°C [9]. W celu zachowania jakości oraz przedłużenia trwałości, konieczne jest zastosowanie metod umożliwiających usunięcie jak największej zawartości wody. Można to osiągnąć m.in. dzięki procesowi suszenia. Suszone wysłodziny nie powinny zawierać więcej niż 10% wody. Suszenie zapobiega



Rys. 1. Uproszczony schemat produkcji piwa

nie tylko procesowi gnicia, ale także umożliwia zmniejszenie objętości surowca, co ułatwia jego magazynowanie oraz ewentualny transport na większe odległości [1]. Poza suszeniem wysłodziny można zakonserwować również za pomocą kwasu mlekowego w procesie kiszenia. Takie działanie umożliwia przedłużenie przydatności wysłodzin na ok. trzy miesiące. Kiszone wysłodziny najczęściej wykorzystuje się jako dodatek paszowy dla zwierząt gospodarskich, w szczególności dla bydła [8], [9]. Według Huige [7] BSG jest doskonałym składnikiem pasz dla przeżuwaczy, ponieważ można je łączyć

z tanimi źródłami azotu, takimi jak mocznik, aby zapewnić podaż wszystkich niezbędnych aminokwasów. Poza wysoką wartością odżywczą, skarmianie zwierząt BSG poprawia także produktywność mleczną bez negatywnego wpływu na ich płodność. Ponadto po włączeniu wysłodzin do diety krów poprawie uległy parametry mleka, takie jak zawartość tłuszczu oraz suchej masy całkowitej [1].



Rys. 2. Wysłodziny browarnicze świeżo po filtracji (piwo typu stout)

Ze względu na swoje właściwości odżywcze i funkcjonalne wysłodziny browarnicze znalazły również zastosowanie w technologii żywności i żywieniu człowieka. Przeprowadzono badania nad wykorzystaniem zużytego ziarna w przemyśle piekarniczym i cukierniczym do produkcji chleba o wysokiej zawartości błonnika oraz do produkcji ciasteczek [10]. Również wysoka zawartość związków fenolowych obecnych w wysłodzinach skupia na sobie uwagę na tym polu. Związki fenolowe są cenione ze względu na swoje właściwości przeciwutleniające, które mają pozytywny wpływ na zdrowie człowieka. BSG okazało się być dobrym surowcem do ich pozyskiwania, m.in. poprzez ekstrakcję [11] lub za pomocą technologii ultradźwiękowych czy mikrofalowych [12].

Kolejne równie istotne zastosowanie wysłodzin wiąże się z wykorzystaniem ich jako źródła energii bezpośrednio przez spalanie lub przez fermentację, w celu wytworzenia biogazu. Obiecujące na tym polu wydają się być również procesy biometanizacji oraz hydrotermicznego uwęglania (ang. *hydrothermal carbonization* – *HTC*) [13], [14]. Potrzeba związana z zagospodarowaniem znaczącej masy materiału odpadowego wynika nie tylko z troski o ochronę środowiska. Jest również podyktowana chęcią optymalizacji

całego procesu produkcji w taki sposób, aby był jak najbardziej opłacalny, także pod kątem energetycznym. Z tego względu w niniejszej pracy skupiono się na przedstawieniu interesujących i obiecujących metod, umożliwiających wykorzystanie tego pozornie zbędnego produktu ubocznego.

2. Hydrotermiczne uwęglanie

Hydrotermiczne uwęglanie jest procesem waloryzacji termicznej, mającym na celu otrzymanie materiałów o dobrych właściwościach energetycznych. Surowiec poddawany jest temperaturze z zakresu 200–260°C, pod ciśnieniem wynoszącym równowartość ciśnienia pary nasyconej w określonej temperaturze przez około 150 min. W tych temperaturach, przy wysokim ciśnieniu, woda zaczyna zachowywać się jak rozpuszczalnik niepolarny.

Proces hydrotermicznego uwęglania można podzielić na etapy [15]:

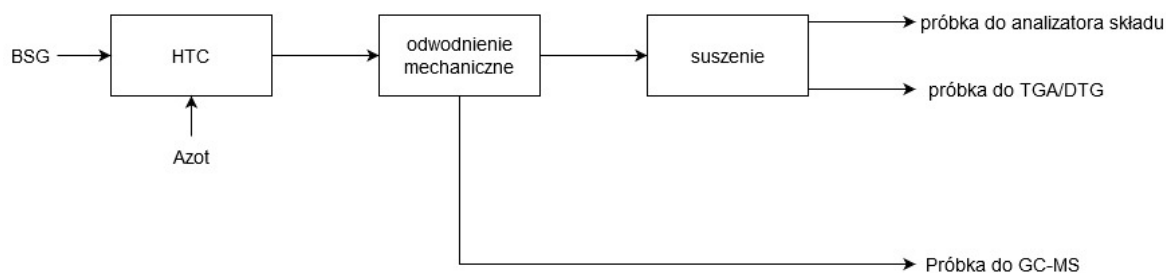
- hydrolizę – jest to pierwszy etap HTC, tutaj wielkocząsteczkowe zawarte w surowcu (polimery), ulegają rozpadowi do dużych ilości monomerów i oligomerów; jej szybkość jest ograniczona przez transport w głąb włóknistej struktury biomasy,
- odwodnienie – na tym etapie spada ilość grup hydroksylowych (–OH) w materiale, co stymuluje tworzenie się takich gazów, jak dwutlenek węgla (CO₂), tlenek węgla (CO), metan (CH₄) czy wodór (H₂),
- dekarboksylacja – zmniejszanie się ilości grup karboksylowych (–COOH) oraz grup karbonylowe (–CO–); wraz z odwodnieniem, dekarboksylacja odpowiada za zmniejszenie się stosunku tlen/węgiel (O/C) w materiale,
- aromatyzacja – wytworzenie z powstałych związków alifatycznych i cykloalifatycznych węglowodorów aromatycznych (związków nienasyconych zawierających u wspólnioną chmurę elektronową),
- polimeryzacja kondensacyjna – powstałe związki w wyniku wzajemnych reakcji tworzą związki polimerowe z wytworzeniem cząsteczek wody.

Wynikiem hydrotermicznego uwadniania powinien być hydrowęgiel – materiał o zwiększonej wartości opałowej, zmniejszonej ilości cząstek nieorganicznych (popiołu) oraz rozwiniętej, w stosunku do surowca, powierzchni właściwej. Zagospodarować można również ciekły produkt uboczny powstający w wyniku procesu hydrotermicznego, wykorzystując go w procesach biorafineryjnych przy produkcji metanu lub biogazu.

Badacze z Politechniki Wrocławskiej [16] poddali procesowi hydrotermicznego uwadniania wysłodziny browarnicze, pochodzące z piwa o następującym składzie: 18 kg słołu pilzneńskiego, 2,45 kg słołu monachijskiego oraz 0,85 kg słołu ciemnego. Objętość gotowanej brzeczki wynosiła 100 dm³. Przerwy w procesie zacierania prowadzono w 63°C przez 15 min oraz w 73°C

przez 20 min. Po tym czasie brzeczkę poddano filtracji, oddzielono wysłodziny i najszybciej jak to było możliwe pobrano do przeprowadzenia procesu hydrotermalnego uwęglania, w celu zminimalizowania efektów wywołanych przez mikroorganizmy rozkładem zawartych w wysłodzinach cukrów i innych związków i kontynuowano warzenie.

Do autoklawu służącego do procesu hydrotermicznego uwadniania wprowadzono mokre wysłodziny oraz wodę w odpowiednich proporcjach, aby uzyskać stosunek całkowitej wody do suchej biomasy wynoszący 10:1. Wielkość przetwarzanej próbki wynosiła około 400 g. Po wprowadzeniu biomasy oraz wody przedmuchano reaktor azotem o czystości technicznej. Temperaturę procesu przyjęto na poziomie 200°C, czas przebywania wynosił 150 min. Rozpoczęcie procesu przyjęto w momencie uzyskania przez autoklaw temperatury zadanej. Po upływie 2,5 godz. wyłączono płaszcz grzewczy reaktora i pozostawiono układ do ostygnięcia. Temperaturę regulowano za pomocą termopary typu K podłączonej do sterownika PLC.



Rys. 3. Schemat prowadzenia badań wytwarzania hydrowęgla oraz pobierania próbek

Po procesie otrzymany materiał odsączono za pomocą cedzaka i pobrano próbkę do badania wilgotności (około 50 g) oraz do mechanicznego odwadniania za pomocą prasy hydraulicznej z tłokiem (około 50 g przez 5 min pod ciśnieniem 60 barów), po czym również oddano uzyskany materiał do badania wilgoci. Zarówno wysłodziny jak i otrzymany materiał poddano następnie analizie termogravimetrycznej/termicznej analizie różnicowej TGA/DTG (ang. *thermogravimetric analysis/analysis/differential thermogravimetric analysis*).

Przeprowadzone badania wykazały m.in. spadek wilgoci (z 77,27 do 64,15%), wzrost zawartości węgla w otrzymanym materiale (z 47,18 do 58,57%) oraz spadek stosunku O/C (z 0,65 do 0,37 mol/mol). Jednak, co istotne z energetycznego punktu widzenia, zwiększeniu uległa dolna wartość opałowa LHV (ang. *lower heating value*) oraz górna wartość opałowa HHV (ang. *higher heating value*), odpowiednio z 2412 do 7281 kJ/kg (LHV) oraz z 20 628 do 26 455 kJ/kg (HHV) [16].

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki można stwierdzić, że wysłodziny browarnicze są surowcem, który powstaje poprzez proces waloryzacji, jakim jest hydrotermalne uwęglanie. Badacze zwracają uwagę na istotny aspekt dalszych badań pod kątem optymalizacji procesu, w szczególności pod

kątem czasu przebywania układu w reaktorze, który jest istotny przy określaniu produktywności reaktorów tego typu [16]. Ze względu na bogaty skład ciepłego produktu ubocznego procesu HTC (mieszanina alkoholi mono- i oligohydroksylowych, ketonów, aldehydów, kwasów karboksylowych i związków aromatycznych) należy rozważyć dalsze badania nad możliwościami jego zastosowania w procesach biorafineryjnych. Dalsze badania nad integracją procesu pirolizy wraz z hydrotermalnym uwęglaniem [17] mogą poprawić efektywność wytwarzanego hydrowęgla oraz podnieść poziom ekonomiczny prowadzonych procesów.

3. Biometanizacja i produkcja biogazu

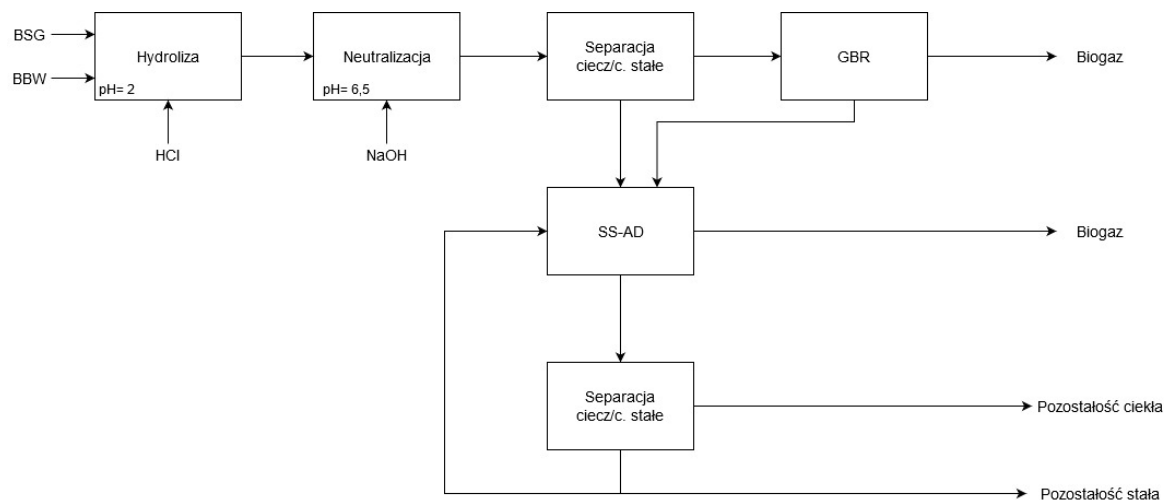
Biometanizacja jest beztlenowym procesem przekształcenia złożonej materii organicznej do metanu i dwutlenku węgla [18]. Do przekształcania biomasy w CH_4 i CO_2 wykorzystuje się odpowiednie szczepy mikroorganizmów, potrafiące żywić się przekształcaną biomasą za pomocą fermentacji beztlenowej. Najczęściej wykorzystywany model do opisu zjawisk zachodzących podczas produkcji biogazu to ADM1 (ang. *anaerobic Digestion Model No. 1*) opracowany przez IWA Anaerobic Digestion Modeling Task Group uwzględnia procesy chemiczne, takie jak rozkład, hydroliza, kwasogeneza, acetogeneza czy metanogeneza oraz procesy fizyczne, jak oddziaływania jonowe czy przepływy gaz–ciecz. Przyjmuje się, że limitującym procesem przy biometanizacji jest proces hydrolizy.

Badacze z Włoch [19] oraz zespół badaczy z Chorwacji i Słowenii [20] przeprowadzili badania, mające na celu wytworzenie biometanu i biogazu z wysłodzin browarniczych. Do zbadania zdolności produkcji metanu wykorzystano test BMP, natomiast do produkcji biogazu zastosowano dwuetapową fermentację beztlenową. Schemat ideowy procesu wytwarzania biogazu przedstawiono na rys. 4.

Dzięki zastosowaniu bakterii beztlenowych pobranych z oczyszczalni ścieków oraz odpowiednio przeprowadzonemu procesowi fermentacji, możliwe było uzyskanie produkcji metanu na poziomie 224 ± 34 L/g [19] lub biogazu na poziomie 414 ± 32 L/kg [20], z całkowitą wydajnością między 75,9 a 83,0%.

Przedstawione wyniki pokazują potencjał przy zastosowaniu wysłodzin browarniczych do produkcji biogazu. Kluczowe w przypadku dalszych badań nad stosowaniem BSG w rozważanych procesach będzie odpowiednie dobranie typów złoża biologicznego do przeprowadzania procesów fermentacji beztlenowej. Podobnie jak w przypadku procesu HTC dalsze badania, mające na celu optymalizację parametrów procesów produkcji biogazu i biometanizacji, pozwolą uzyskać większą efektywność wytwarzanych paliw lotnych oraz uatrakcyjnić ich stosowanie pod względem ekonomicznym.

Szacuje się, że wykorzystanie wytworzonych wysłodzin browarniczych w celach energetycznych do produkcji biogazu pozwoliłoby znacznie zmniejszyć zapotrzebowanie na paliwa kopalne dla browarów oraz ograniczyłoby o 70% stosowanie przez nich gazu ziemnego [20].



Rys. 4. Schemat ideowy procesu wytwarzania biogazu [20]

4. Podsumowanie

Wyżej zaprezentowane metody potwierdzają możliwość rozszerzenia zastosowań wysłodzin browarniczych z żywienia ludzi i zwierząt również na obszar wytwarzania energii. Obiecujące wyniki, otrzymane zarówno przy wytwarzaniu hydrowęgla, biometanu jak i biogazu, pozwalają na rozważenie największego produktu ubocznego, powstającego przy produkcji piwa, jako potencjalnego alternatywnego źródła do produkcji energii. Przy wykonaniu większej ilości eksperymentów i badań oraz przy zastosowaniu metod optymalizacji zaprezentowanych procesów istnieje potencjał otrzymywania energii z wysłodzin browarniczych w sposób znacznie efektywniejszy. Patrząc na światowe trendy, mające na celu uzyskanie produkcji możliwie bezodpadowej, uzyskiwanie energii w sposób przyjazny dla środowiska oraz poszukiwanie alternatyw dla paliw kopalnych, zagospodarowanie części wysłodzin browarniczych, jak i innych bioodpadów, mogłoby zaspokoić część potrzeb energetycznych.

Literatura

- [1] Aliyu S., Bala M., *Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications*, African Journal of Biotechnology 2011, 10(3), 324–331. DOI: 10.5897/AJB10.006.

-
- [2] Santos M., Jiménez J.J., Bartolomé B., Gómez-Cordovés C., del Nozal M.J., *Variability of brewer's spent grain within a brewery*, Food Chemistry 2003, 80(1), 17–21. DOI: 10.1016/S0308-8146(02)00229-7.
- [3] Ikram S., Huang L.Y., Zhang H., Wang J., Yin M., *Composition and nutrient value proposition of brewers spent grain*, Journal of Food Science 2017, 82(10), 2232–2242. DOI: 10.1111/1750-3841.13794.
- [4] Wolfgang K., *Technology brewing and malting*, 5th editio, 2004.
- [5] Mussatto S.I., *Brewer's spent grain: A valuable feedstock for industrial applications*, Journal of the Science of Food and Agriculture 2014, 94(7), 1264–1275. DOI: 10.1002/jsfa.6486.
- [6] Jay A.J., Parker M.L., Faulks R., Husband F., *A systematic micro-dissection of brewers' spent grain*, Journal of Cereal Science 2008, 47(2), 357–364. DOI: 10.1016/j.jcs.2007.05.006.
- [7] McCarthy A.L., O'Callaghan Y.C., Piggott C.O., Fitzgerald R.J., O'Brien N.M., *Brewers' spent grain; Bioactivity of phenolic component, its role in animal nutrition and potential for incorporation in functional foods: A review*, The Proceedings of the Nutrition Society 2013, 72(1), 117–125. DOI: 10.1017/S0029665112002820.
- [8] Ding C., Li Z., Fang B., Yan J., *Fermentation of brewers' spent grain by effective microorganisms to produce proteins feed*, Advanced Materials Research 2012, 396–398, 1980–1983. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.396-398.1980.
- [9] Ben-Hamed U., Seddighi H., Thomas K., *Economic returns of using Brewery's spent grain in animal feed*, International Journal of Economics and Management Engineering 2011, 5(2), 142–145.
- [10] Kerby C., Vriesekoop F., *An overview of the utilisation of brewery by-products as generated by british craft breweries*, Beverages 2017, 3(4), 24. DOI: 10.3390/beverages3020024.
- [11] Socaci S.A., Fărcaș A.C., Diaconeasa Z.M., Vodnar D.C., Rusu B., Tofană M., *Influence of the extraction solvent on phenolic content, antioxidant, antimicrobial and antimutagenic activities of brewers' spent grain*, Journal of Cereal Science 2018, 80, 180–187. DOI: 10.1016/j.jcs.2018.03.006.
- [12] Carciochi R.A., Sologubik C.A., Fernández M.B., Manrique G.D., D'Alessandro L.G., *Extraction of antioxidant phenolic compounds from brewer's spent grain: Optimization and kinetics modeling*, Antioxidants 2018, 7(4). DOI: 10.3390/antiox7040045.
- [13] Okamoto H., Sato K., Yagi N. Inoue M., *Development of production process of charcoal bricks from spent grain*, Kagaku Kogaku Ronbunshu 2002, 28(2), 137–142. DOI: 10.1252/kakoronbunshu.28.137.
- [14] Okamoto H., Kitagawa Y., Minowa T., Ogi T., *Thermal-catalytic conversion of high moisture spent grains to a gaseous fuel*, Technical Quarterly Master Brewers Association of the Americas 1999, 36(2), 239–241.
- [15] Reza M.T., Andert J., Wirth B., Busch D., Pielert J., Lynam J.G., Mumme J., *Hydrothermal carbonization of biomass for energy and crop production*, Applied Bioenergy 2014, 1(1), 11–29. DOI: 10.2478/apbi-2014-0001.

-
- [16] Jackowski M., Semba D., Trusek A., Wnukowski M., Niedzwiedzki L., Baranowski M., Krochmalny K., Pawlak-Kruczek H., *Hydrothermal carbonization of brewery's spent grains for the production of solid biofuels*, *Beverages* 2019, 5(1), 12. DOI: 10.3390/beverages5010012.
- [17] Olszewski M.P., Nicolae S.A., Arauzo P.J., Titirici M.M., Kruse A., *Wet and dry? Influence of hydrothermal carbonization on the pyrolysis of spent grains*, *Journal of Cleaner Production* 2020, 258, 120653. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121101.
- [18] Lebiocka M., Pawłowski A., *Biometanizacja metodą zrównoważonej utylizacji odpadów*, *Rocznik Ochrona Środowiska* 2009, 11, 1257–1266.
- [19] Colussi I., Cortesi A., Gallo V., Vitanza R., *Biomethanization of brewer's spent grain evaluated by application of the Anaerobic Digestion Model No.1*, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2016, 35(4), 1055–1060. DOI: 10.1002/ep.12326.
- [20] Panjičko M., Zupančič G.D., Fanedl L., Logar R.M., Tišma M., Zelić B., *Biogas production from brewery spent grain as a mono-substrate in a two-stage process composed of solid-state anaerobic digestion and granular biomass reactors*, *Journal of Cleaner Production* 2017, 166, 519–529. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.07.197.