

Marcin Dębowski, Marcin Zieliński, Marta Kisielewska, Zdzisława Romanowska-Duda, Magda Dudek

Skuteczność wytwarzania biogazu w procesie współfermentacji metanowej biomasy mikroglonów i kiszonki kukurydzy

Rozwój zrównoważonego rynku bioenergii opiera się obecnie na uprawach energetycznych, które w przyszłości mogą częściowo zastąpić zasoby kopalne [1]. Ponad 90% biogazowni rolniczych w Niemczech oraz znaczna część biogazowni w Polsce stosuje kiszonkę kukurydzy, jako jeden z podstawowych substratów organicznych do produkcji biogazu [2]. Udowodniono jednak, że wykorzystanie gruntów ornych do produkcji roślin energetycznych oraz wzrost powierzchni przeznaczonych na produkcję biomasy prowadzi do tworzenia znacznych areałów monokultury, co negatywnie wpływa na stan biocenozy. Biorąc to pod uwagę, niezbędne jest poszukiwanie alternatywnego źródła biomasy energetycznej, która powinna charakteryzować się szybkim przyrostem, niskim zapotrzebowaniem na składniki pokarmowe, składem odpowiednim do różnych zastosowań przemysłowych oraz możliwością wzrostu w niskonakładowych systemach produkcyjnych [3].

Dane literaturowe wskazują, że biomasa mikroglonów stanowi uzasadnioną alternatywę dla typowych upraw energetycznych. Wydajność produkcji mikroglonów wynosi nawet 100÷150 t/ha i jest od 10 do 15-krotnie wyższa od produktywności upraw konwencjonalnych, a wymagana powierzchnia uprawowa w stosunku do roślin lądowych jest znacznie mniejsza [4]. Biomasa mikroglonów można przekształcić w wiele rodzajów biopaliw, takich jak biodiesel, biowodór, biogaz lub przeznaczyć do bezpośredniego spalania [5, 6]. Wybrane gatunki mikroglonów charakteryzują się dużą zawartością lipidów, skrobi i białek, a brak trudno rozkładalnej ligniny sprawia, że są one dobrym substratem do produkcji biometanu. W zależności od gatunku mikroglonów, ilość wytwarzanego biometanu w procesie fermentacji, w przeliczeniu na ich suchą masę organiczną, wynosi 140÷500 cm³/g. [7]. Biogaz wytwarzany z biomasy mikroglonów zawiera 55÷75% metanu, co oznacza, że jest porównywalny, a nawet bardziej kaloryczny niż biogaz powstający z innych substratów roślinnych [8].

Proces fermentacji metanowej jest obecnie szeroko wykorzystywany do produkcji energii odnawialnej z biomasy organicznej [9]. Istnieje kilka czynników, które ograniczają sprawność tego procesu, a jednym z nich jest nieodpowiednia wartość stosunku zawartości związków węgla do związków azotu (C/N) w surowcu wprowadzanym do reaktorów beztlenowych [10, 11]. Stosunek C/N w surowcu

fermentacyjnym powinien zawierać się w przedziale od 20/1 do 30/1 [12], przy czym w biomacie mikroglonów kształtuje się on poniżej 10, co w reaktorach beztlenowych może skutkować obecnością znacznych ilości azotu amonowego oraz lotnych kwasów tłuszczowych, które prowadzą do zahamowania procesu metanogenezy [13]. Rozwiązaniem tego problemu może być współfermentacja biomasy mikroglonów z innymi substratami. Głównymi zaletami takiego procesu jest poprawa wilgotności surowca fermentacyjnego, wartości pH i stosunku C/N, a także zwiększenie pojemności buforowej i ograniczenie ilości potencjalnych substancji toksycznych, co w konsekwencji zwiększa produktywność biogazu i biometanu [11, 14, 15].

Celem niniejszej pracy było zbadanie potencjału biomasy mikroglonów, wykorzystywanej jako kosubstrat, w procesie fermentacji metanowej typowego surowca energetycznego, jakim jest kiszonka kukurydzy. Zakres badań obejmował testowanie różnych proporcji udziału biomasy mikroglonów w surowcu fermentacyjnym wykorzystywanym do produkcji biogazu.

Materiały i metody

Proces współfermentacji biomasy mikroglonów z kiszonką kukurydzy prowadzono w reaktorach pracujących w systemie ciągłym. W trakcie badań zmieniano proporcję suchej masy organicznej biomasy mikroglonów (M) do suchej masy organicznej kiszonki kukurydzy (K). Biomasa mikroglonów pochodziła z hodowli własnej i składała się z mieszaney kultury *Chlorella* sp. (70%) i *Scenedesmus* sp. (30%). Biomasa mikroglonów wytwarzano w fotobioreaktorze w postaci rowu cyrkulacyjnego o pojemności czynnej 2,0 m³. Reaktor wyposażono w mieszadło łopatkowe, zapewniające prędkość przepływu około 0,5 m/s, system sztucznego oświetlenia, zawory do dawkowania odcieków i wprowadzania powietrza lub dwutlenku węgla, zawory spustowe oraz system grzejny. Powierzchnia reaktora przepuszczająca promienie słoneczne (przezroczyste pokrywy) wynosiła około 2,6 m². System oświetleniowy w postaci świetlówek umieszczono w środkowej osi reaktora, na powierzchni około 0,6 m². Temperatura hodowli wynosiła 25°C. Pożywkę do namnażania biomasy mikroglonów stanowiły odcieki pofermentacyjne pochodzące z biogazowni rolniczej eksploatowanej w skali technicznej, której funkcjonowanie polegało na wykorzystaniu wywaru gorzelnianego i kiszonki kukurydzy. Odcieki dawkowane były w ilości 10% pojemności czynnej fotobioreaktora. Pozostałą część medium hodowlanego stanowiła woda wodociągowa z syntetyczną pożywką hodowlaną o składzie:

Dr hab. inż. M. Dębowski, dr hab. inż. M. Zieliński, dr inż. M. Kisielewska, dr inż. M. Dudek: Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Wydział Nauk o Środowisku, Katedra Inżynierii Środowiska, ul. Warszawska 117A, 10-719 Olsztyn, marcin.debowski@uwm.edu.pl

Dr hab. Z. Romanowska-Duda: Uniwersytet Łódzki, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Pracownia Ekofizjologii Roślin, ul. Stefana Banacha 13/16, 90-237 Łódź

KH_2PO_4 – 17,5 g/dm³, K_2HPO_4 – 7,5 g/dm³, NaNO_3 – 25 g/dm³, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 7,5 g/dm³, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 5 g/dm³, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 2,5 g/dm³, H_3BO_3 – 11,42 g/dm³, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 1,44 g/dm³, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 8,82 g/dm³, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,57 g/dm³, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,49 g/dm³ oraz $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,5 g/dm³. Charakterystykę odcieków pofermentacyjnych oraz medium hodowlanego przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka odcieków pofermentacyjnych i medium hodowlanego stosowanego w doświadczeniach
Table 1. Characteristics of anaerobic digestate and culture medium used in the experiments

Wskaźnik, jednostka	Odcieki pofermentacyjne	Medium hodowlane*
ChZT, mgO ₂ /dm ³	7800±520	821±55
BZT ₅ , mgO ₂ /dm ³	3400±390	358±41
Azot ogólny, mgN/dm ³	1400±230	150±24
Azot amonowy, mgNH ₄ ⁺ /dm ³	1150±210	124±20
Fosfor ogólny, mgP/dm ³	74±16	7,7±1,4
Ortofosforany, mgPO ₄ ³⁻ /dm ³	49±10	5,2±0,9
pH	6,8±0,3	7,2±0,2

*woda wodociągowa + pożywka syntetyczna + odcieki pofermentacyjne

Miksotroficzną hodowlę mikroglonów prowadzono przez około 14 d, aż do uzyskania zawartości biomasy (odniesionej do suchej masy) około 1500 mg/dm³. Uzyskaną biomasę odwadniano na mikrosiccie bębnowym o średnicy oczek 10 μm, a następnie zagęszczano w wirówce laboratoryjnej (3000 obr./min przez 6 min). Kiszka kukurydzy (*Zea mays*) pochodziła natomiast ze Stacji Dydaktyczno-Badawczej Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, zlokalizowanej w miejscowości Bałdy. Substratem fermentacyjnym była uwodniona mieszanina biomasy mikroglonów (M) i kiszki kukurydzy (K) w następujących proporcjach procentowych suchej masy organicznej obu składników (M+K): 100+0, 80+20, 60+40, 40+60, 20+80 oraz 0+100. Charakterystykę fizyczno-chemiczną poszczególnych rodzajów stosowanych substratów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka substratów organicznych stosowanych w procesie fermentacji metanowej
Table 2. Characteristics of organic substrates used as feedstocks for anaerobic digestion

Wskaźnik, jednostka*	Proporcja suchej masy organicznej mikroglonów i kiszki kukurydzy (M+K), %					
	100+0	80+20	60+40	40+60	20+80	0+100
Sucha masa, %	10,40±1,49	11,96±1,36	14,04±1,23	17,07±1,11	21,82±0,98	30,22±0,85
Sucha masa organiczna, %	87,69±1,06	88,92±0,89	90,15±0,72	91,37±0,54	92,60±0,37	93,83±0,20
Azot ogólny, mgN/g	45,97±3,92	39,00±3,31	32,03±2,70	25,07±2,10	18,10±1,49	11,13±0,88
Fosfor ogólny, mgP/g	4,36±0,94	3,97±0,81	3,58±0,67	3,18±0,53	2,79±0,40	2,40±0,26
Węgiel ogólny, mgC/g	463,82±25,31	463,08±22,84	462,34±20,36	461,61±17,89	460,87±15,41	460,13±12,94
Ogólny węgiel organiczny, mgC/g	437,26±19,77	438,02±18,82	438,77±17,88	439,53±16,94	440,28±15,99	441,04±15,05
Stosunek C/N	9,51±0,43	11,23±0,67	13,70±0,92	17,53±1,16	24,33±1,41	39,63±1,65
pH	8,06±0,76	7,79±0,62	7,41±0,49	6,86±0,35	5,99±0,22	4,39±0,08
Białko, %	28,73±2,45	20,91±2,09	13,10±1,73	24,82±1,36	17,01±1,00	9,19±0,64
Tłuszcze, %	19,96±1,39	12,87±1,21	5,78±1,04	16,42±0,86	9,33±0,69	2,24±0,51
Cukry, %	15,84±2,55	33,66±2,29	51,47±1,95	24,75±1,64	42,56±1,34	60,38±1,04

*wszystkie wartości (oprócz pH) odnoszą się do suchej masy substratów

Proces fermentacji metanowej mikroglonów i kiszki kukurydzy prowadzono w reaktorach beztlenowych z pełnym wymieszaniem o pojemności czynnej 4,0 dm³ (pojemność całkowita 5,0 dm³). Reaktory były wyposażone w czujki temperatury, system mieszania, układ zasilający reaktory substratem i odprowadzający produkty procesu oraz system pomiaru ilości i składu jakościowego biogazu. Reaktory umieszczono w termoizolowanej komorze z systemem ogrzewania. W komorach reaktorów utrzymywano temperaturę około 35°C. Wyjściowa zawartość osadu w komorach beztlenowych (w przeliczeniu na suchą masę) wynosiła około 4,0 g/dm³. Inokulum stanowił osad beztlenowy pochodzący z zamkniętych komór fermentacyjnych lokalnej miejskiej oczyszczalni ścieków (tab. 3). W fazie rozruchu, trwającej 40 d, reaktory napełniono inokulum (100% obj.), a następnie dodawano w sposób ciągły surowiec fermentacyjny. Po fazie rozruchu obciążenie układu technologicznego ładunkiem związków organicznych (w przeliczeniu na suchą masę organiczną osadu) wynosiło około 2,0 g/dm³·d, natomiast czas hydraulicznego przeżycia wynosił 40 d we wszystkich wariantach eksperymentu. Eksperyment prowadzono przez 80 d, przy czym próbki do badań pobierano co 2 d.

Tabela 3. Charakterystyka osadu beztlenowego, stanowiącego inokulum reaktorów beztlenowych
Table 3. Characteristics of anaerobic sludge used as inoculum for anaerobic reactors

Wskaźnik, jednostka*	Wartość
Sucha masa, %	3,81±0,21
Sucha masa organiczna, %	68,46±2,53
Azot ogólny, mgN/g	33,08±3,35
Fosfor ogólny, mgP/g	1,66±0,23
Węgiel ogólny, mgC/g	309,05±28,37
Ogólny węgiel organiczny, mgC/g	199,42±34,29
Stosunek C/N	9,43±0,08
pH	7,21±0,32
Białko, %	20,67±2,77
Tłuszcze, %	3,12±0,51
Cukry, %	1,57±0,36

*wszystkie wartości (oprócz pH) odnoszą się do suchej masy osadu

Identyfikację gatunków mikroglonów przeprowadzono na podstawie ich cech morfologicznych, przy powiększeniach mikroskopu $1,25 \times 10 \times 40$ i $1,25 \times 10 \times 100$. Po pobraniu i utrwaleniu za pomocą 4,0% roztworu formaliny z dodatkiem alkoholu etylowego, próbki zatężano (sedymentacja) do objętości umożliwiającej oznaczenie co najmniej 10 i nie więcej niż 25÷30 mikroglonów fitoplanktonowych w jednym polu widzenia mikroskopu przy powiększeniu 500-krotnym.

Zawartość suchej masy i suchej masy organicznej w biomacie mikroglonów, kiszonce kukurydzy i osadzie beztlenowym oznaczono metodą grawimetryczną. Próbkę wysuszoną w temperaturze 105°C badano także pod względem zawartości węgla ogólnego, ogólnego węgla organicznego oraz azotu ogólnego za pomocą analizatora Flash 2000 (Thermo Scientific). Zawartość fosforu ogólnego i zawartość cukrów (sacharydów) określono za pomocą spektrofotometru DR 2800 (HACH Lange). Zawartość białka oszacowano przez pomnożenie zawartości azotu ogólnego przez 6,25. Lipidy oznaczano metodą Soxhleta z użyciem ekstraktora (B-811 Büchi). Wartość pH wodnych homogenizowanych roztworów oznaczono miernikiem pH (1000 L, VWR). Zawartość azotu ogólnego w odciekach pofermentacyjnych wykorzystywanych do hodowli mikroglonów oznaczono za pomocą spektrofotometru DR 2800 (HACH Lange).

Chwilowy oraz całkowity strumień objętości biogazu mierzono w sposób ciągły za pomocą przepływomierzy gazu XFM17S (Aalborg Instruments & Controls, Inc.). Skład wytwarzanego biogazu mierzono co 24 h za pomocą analizatora GMF 430 (Gas Data) oraz chromatografu gazowego (GC 7890 A Agilent). Chromatograf gazowy był wyposażony w dwie kolumny Hayesep Q (80/100), dwie kolumny z sitem molekularnym (60/80) i kolumnę Porapak Q (80/100) działające w temperaturze 70°C . Temperatura portów wtrysku i detektora wynosiła odpowiednio 150°C i 250°C . Hel i argon były stosowane jako gazy nośne ($15 \text{ cm}^3/\text{min}$).

Analizę statystyczną uzyskanych wyników wykonano stosując pakiet Statistica 10.0PL. Weryfikację hipotezy dotyczącej rozkładu każdej badanej zmiennej określono na podstawie testu Shapiro-Wilka. W celu stwierdzenia istotności różnic między zmiennymi przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA). Sprawdzenia jednorodności wariancji w grupach dokonano z wykorzystaniem testu Levene'a. W celu określenia istotności różnic między analizowanymi zmiennymi wykorzystano test RIR Tukeya. W testach przyjęto poziom istotności $\alpha=0,05$.

Wyniki badań

Charakterystyka i właściwości biomasy

Biomasa mikroglonów wykorzystana w badaniach charakteryzowała się zawartością związków organicznych w ilości $87,69 \pm 1,06\%$ – wartości wszystkich składników biomasy zostały odniesione do suchej masy mikroglonów (tab. 2). Zawartość węgla ogólnego wynosiła $463,82 \pm 25,31 \text{ mgC/g}$, a ogólnego węgla organicznego – $437,26 \pm 19,77 \text{ mgC/g}$. Zawartość azotu ogólnego wynosiła średnio $45,97 \pm 3,92 \text{ mgN/g}$, natomiast fosforu ogólnego – $4,36 \pm 0,94 \text{ mgP/g}$. Istotny z punktu widzenia prowadzenia procesu fermentacji metanowej stosunek C/N w biomacie testowanych mikroglonów był bardzo mały i wynosił średnio $9,51 \pm 0,43$. Zawartość białka ogólnego, substancji

tłuszczowych oraz węglowodanów w mieszanej kulturze mikroglonów wynosiła odpowiednio $28,73 \pm 2,45\%$, $19,96 \pm 1,39\%$ oraz $15,84 \pm 2,55\%$.

Większą obecność związków organicznych stwierdzono w kiszonce kukurydzy. Zawartość związków węgla kształtowała się na poziomie $93,83 \pm 0,20\%$, średnia zawartość węgla ogólnego wynosiła $460,13 \pm 12,94 \text{ mgC/g}$, natomiast ogólnego węgla organicznego – $441,04 \pm 15,05 \text{ mgC/g}$. Stwierdzono, że zawartość związków azotu i fosforu w kiszonce kukurydzy była istotnie mniejsza niż w biomacie mikroglonów i wynosiła odpowiednio $11,13 \pm 0,88 \text{ mgN/g}$ oraz $2,40 \pm 0,26 \text{ mgP/g}$. Wartość stosunku C/N kształtowała się średnio na poziomie $39,63 \pm 1,65$. Białko ogólne w tym przypadku było obecne w ilości $9,19 \pm 0,64\%$, tłuszcze – $2,24 \pm 0,51\%$, a cukry – $60,38 \pm 1,04\%$.

Mieszanie kiszonki kukurydzy z biomasą mikroglonów wpłynęło bezpośrednio na zmianę właściwości substratu, istotnych z punktu widzenia fermentacji metanowej. Największe różnice dotyczyły zmiany wartości stosunku C/N. W procesie współfermentacji biomasy mikroglonów i kiszonki kukurydzy, w zależności od wariantu eksperymentu, wartość tego wskaźnika wynosiła od $9,51 \pm 0,43$ do $39,63 \pm 1,65$. Stwierdzono, że wprowadzenie biomasy mikroglonów w ilości od 20% do 40% (odniesionej do suchej masy organicznej) do eksploatowanych komór fermentacyjnych pozwoliło na osiągnięcie najlepszych wartości stosunku C/N, które wynosiły $24,33 \pm 1,41$ i $17,53 \pm 1,16$. Testowanie innych kompozycji substratowych miało wpływ na zmianę wartości innych analizowanych wskaźników, w tym suchej masy organicznej, ilości fosforu ogólnego, białka, substancji tłuszczowych oraz węglowodanów, przy czym zmiany te charakteryzowały się mniejszą zależnością od wartości stosunku C/N.

Charakterystyka biogazu

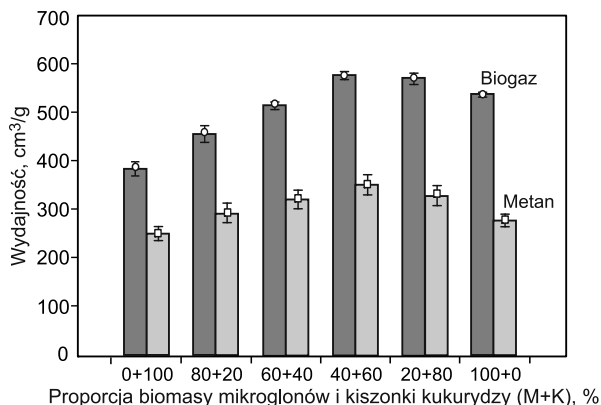
W przypadku fermentowania jedynie biomasy mikroglonów stwierdzono, że ilość uzyskiwanego biogazu oraz jego skład jakościowy zależały bezpośrednio od obciążenia komory ładunkiem związków organicznych. Wydajność wytwarzania gazowych produktów metabolizmu bakterii beztlenowych kształtowała się na średnim poziomie $384,72 \pm 22,11 \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz $438,73 \pm 25,21 \text{ cm}^3/\text{g}$, przy zawartości metanu $65,12 \pm 1,94\%$ (rys. 1–3). Całkowita ilość wytworzonego biogazu kształtowała się na poziomie $3509,82 \pm 201,71 \text{ cm}^3/\text{d}$, natomiast metanu oscylowała wokół $2285,59 \pm 199,46 \text{ cm}^3/\text{d}$ (rys. 4).

W wariantach, w których procentowa proporcja biomasy mikroglonów do kiszonki kukurydzy (M+K) wynosiła 80+20, 60+40 oraz 40+60 obserwowano istotne zwiększenie wydajności wytwarzania gazowych produktów metabolizmu bakterii beztlenowych. Wydajność wytwarzania biogazu (odniesiona do suchej masy organicznej) rosła sukcesywnie od $453,06 \pm 26,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ (M+K=80+20) do $573,83 \pm 12,54 \text{ cm}^3/\text{g}$ (M+K=40+60) (rys. 1), przy czym zawartość metanu w biogazie wynosiła od $63,92 \pm 3,02\%$ (M+K=80+20) do $60,62 \pm 4,13\%$ (M+K=40+60) (rys. 3). Całkowita ilość wytworzonego metanu w różnych wariantach proporcji biomasy mikroglonów do kiszonki kukurydzy wynosiła $2605,51 \pm 272,94 \text{ cm}^3/\text{d}$ (M+K=80+20), $2817,10 \pm 256,62 \text{ cm}^3/\text{d}$ (M+K=60+40) oraz $3045,56 \pm 274,06 \text{ cm}^3/\text{d}$ (M+K=40+60) (rys. 4).

Średnia zawartość metanu w biogazie wynosiła $57,38 \pm 3,69\%$, przy wydajności jego wytwarzania równej $351,40 \pm 33,54 \text{ cm}^3/\text{g}$ (w odniesieniu do suchej masy organicznej) oraz $325,41 \pm 31,06 \text{ cm}^3/\text{g}$ (w odniesieniu do suchej

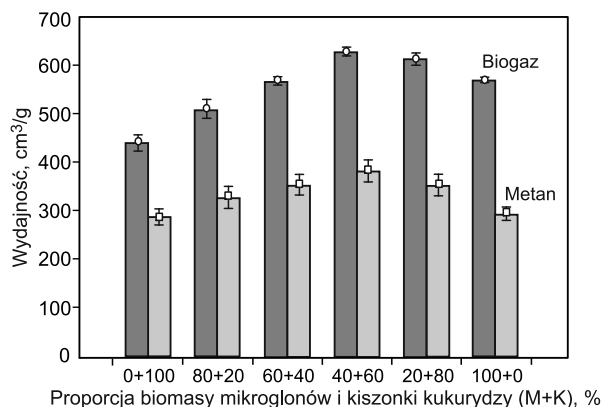
masy) (rys. 1–3). Ilość wytworzonego biogazu w tym przypadku wyniosła średnio $4899,33 \pm 152,57 \text{ cm}^3/\text{d}$, natomiast metanu – $2811,24 \pm 268,35 \text{ cm}^3/\text{d}$ (rys. 4).

Istotnie gorszą skuteczność technologiczną procesu fermentacji obserwowano w przypadku, w którym do reaktorów fermentacyjnych wprowadzano jedynie kiszonkę kukurydzy. Ilość wytwarzanego biogazu została ograniczona



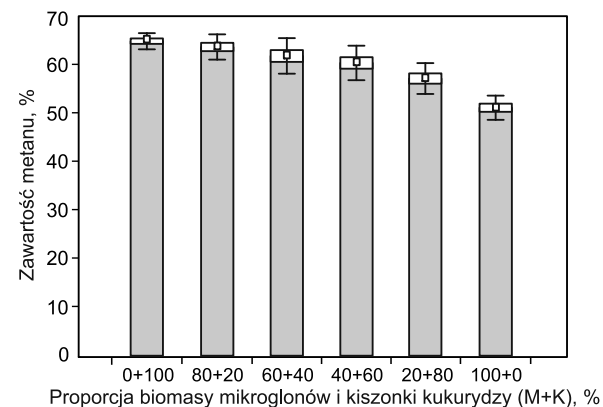
Rys. 1. Wydajność wytwarzania biogazu i metanu przy różnych proporcjach biomasy mikroglonów i kukurydzy (M+K), w przeliczeniu na suchą masę substratu

Fig. 1. Efficiency of biogas and methane production (per total suspended solids) when using different microalgae biomass and maize silage (M+K) percentage ratios



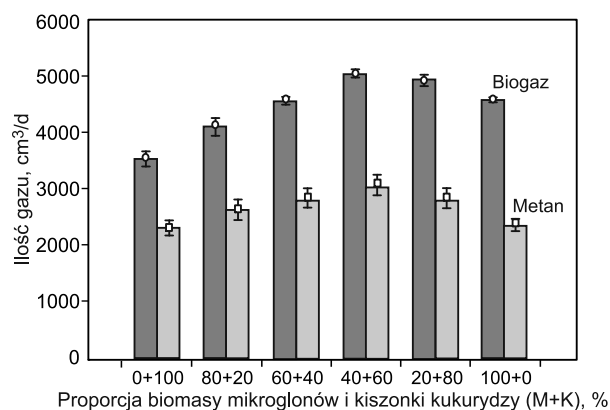
Rys. 2. Wydajność wytwarzania biogazu i metanu przy różnych proporcjach procentowych biomasy mikroglonów i kukurydzy (M+K), w przeliczeniu na suchą masę organiczną substratu

Fig. 2. Efficiency of biogas and methane production (per volatile suspended solids) when using different microalgae biomass and maize silage (M+K) percentage ratios



Rys. 3. Zawartość metanu w biogazie przy różnych proporcjach procentowych biomasy mikroglonów i kukurydzy (M+K)

Fig. 3. Methane content in biogas when using different microalgae biomass and maize silage (M+K) percentage ratios



Rys. 4. Ilość wytworzonego biogazu i metanu przy różnych proporcjach procentowych biomasy mikroglonów i kukurydzy (M+K)

Fig. 4. Biogas and methane yield when using different microalgae biomass and maize silage (M+K) percentage ratios

do $569,42 \pm 8,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ (w odniesieniu do suchej masy organicznej) lub $534,29 \pm 7,74 \text{ cm}^3/\text{g}$ (w odniesieniu do suchej masy) (rys. 1 i 2), a zawartość metanu w biogazie wynosiła $51,35 \pm 2,88\%$ (rys. 3). Mniejsza zawartość metanu w biogazie była kompensowana wydajnością jego wytwarzania na poziomie $292,40 \pm 20,64 \text{ cm}^3/\text{g}$ (w odniesieniu do suchej masy organicznej) lub $274,36 \pm 19,36 \text{ cm}^3/\text{g}$ (w odniesieniu do suchej masy) (rys. 1 i 2). Odnotowane wartości były jednak istotnie mniejsze od uzyskanych w wariantach M+K=60+40 i M+K=20+80. Ilość wytwarzanego biogazu wynosiła średnio $4555,39 \pm 65,99 \text{ cm}^3/\text{d}$, natomiast metanu – $2339,19 \pm 165,09 \text{ cm}^3/\text{d}$ (rys. 4).

Dyskusja wyników

Skład surowców wprowadzanych do reaktorów beztlenowych ma istotny wpływ na szybkość wzrostu bakterii beztlenowych, a w konsekwencji na sprawność wytwarzania biogazu, przy czym niedobór pierwiastków śladowych oraz niedostateczna zasadowość biomasy roślinnej poddawanej procesowi fermentacji metanowej mogą prowadzić do zaburzenia procesu powstawania metanu [16]. Dane literaturowe wskazują na pozytywne efekty współfermentacji różnych substratów, prowadzące do uzyskania wysokiej sprawności wytwarzania metanu w wyniku równoważenia właściwości składników fermentowanej mieszanki [11, 17]. Wielu autorów wskazuje również na występowanie dodatkowych korzyści procesu współfermentacji w aspektach technologicznym, ekonomicznym oraz środowiskowym [14, 18, 19].

Na podstawie wyników badań omawianych w niniejszej pracy można stwierdzić, że w procesie fermentacji pojedynczych substratów (biomasa mikroglonów, kiszonka kukurydzy) uzyskano najmniejszą wydajność wytwarzania metanu, wynoszącą $2285 \text{ cm}^3/\text{d}$ w przypadku biomasy mikroglonów oraz $2339 \text{ cm}^3/\text{d}$ w przypadku kiszonki kukurydzy. Z kolei współfermentacja biomasy mikroglonów i kiszonki kukurydzy w różnych proporcjach istotnie zwiększyła tę wydajność we wszystkich wariantach badawczych. Wydajność wytwarzania biogazu zwiększyła się od $384 \text{ cm}^3/\text{g}$ w wariantach, w których fermentacji poddawano jedynie biomase mikroglonów do $573 \text{ cm}^3/\text{g}$ w wariantach, w których proporcja biomasy mikroglonów i kiszonki kukurydzy wynosiła M+K=40+60. Największą wydajność wytwarzania metanu – $3045 \text{ cm}^3/\text{d}$ – zanotowano w tym

samym wariancie, przy wartości stosunku C/N=17,53. Mniejszy udział biomasy mikroglonów w mieszaninie fermentacyjnej skutkowało zmniejszeniem wydajności powstawania biogazu i metanu.

W literaturze światowej opisano możliwość współfermentacji biomasy mikroglonów o niewielkiej wartości stosunku C/N z biomasą roślin energetycznych zasobną w związki węgla. Autorzy pracy [20] prowadzili proces współfermentacji mikroglonów i słomy kukurydzianej, w wyniku którego uzyskali wydajność wytwarzania biogazu wynoszącą 687,3 cm³/g (w odniesieniu do suchej masy organicznej), przy zawartości metanu w biogazie równej 63,3%. Z kolei autorzy pracy [13] stwierdzili, że w procesie współfermentacji mikroglonów i słomy kukurydzianej przy stosunku C/N=20/1 wydajność wytwarzania metanu wynosiła 325 cm³/g (w odniesieniu do suchej masy organicznej), czyli o 62% więcej, niż podczas fermentacji biomasy mikroglonów. Według tych autorów, optymalna wartość stosunku C/N w mieszaninie testowanych surowców fermentacyjnych powinna wynosić 20/1. Badania opisane w pracy [17] potwierdziły, że nawet niewielki dodatek biomasy mikroglonów do fermentowanej kiszonki kukurydzy w ilości 1/6 skutkowało 9% wzrostem wydajności tworzenia biogazu do 660 cm³/g (w odniesieniu do suchej masy).

Większa sprawność procesu współfermentacji biomasy glonów oraz innych substratów organicznych przypisywana jest synergicznemu działaniu mieszaniny substratów podczas ich beztlenowego rozkładu. Biomasa mikroglonów odgrywa rolę źródła azotu oraz mikrośladników koniecznych do odpowiedniego rozwoju mikroorganizmów beztlenowych. Autorzy pracy [11] udowodnili, że wprowadzenie do bioreaktora fermentacyjnego kilku odpowiednio dobranych substratów wpływa bezpośrednio na istotną poprawę sprawności ich beztlenowego rozkładu. W pracy [21] badano pilotowy układ technologiczny, w którym substratem fermentacyjnym były makroglony z rodzajów *Laminaria* sp. i *Ulva* sp. mieszane z odpadami organicznymi. Autorzy tej pracy udowodnili, że osiągnięcie stabilnych warunków pracy reaktorów beztlenowych jest możliwe przy odpowiedniej proporcji roślin wodnych i kosubstratu. Konieczność doboru odpowiednich proporcji kosubstratów wynika z faktu, że są czynniki ograniczające lub nawet całkowicie hamujące mechanizm wytwarzania biogazu z biomasy glonów. Zaliczyć do nich można oporność ścian komórkowych zbudowanych ze związków celulozy lub hemicelulozy na rozkład w warunkach beztlenowych, wytwarzanie przez niektóre szczepy mikroglonów substancji toksycznych dla bakterii beztlenowych oraz zbyt mały stosunek C/N w biomacie, zazwyczaj poniżej 10 [11, 14, 22].

Glony, podobnie jak inne rośliny uprawiane w celach energetycznych, mają zdolność do kumulowania w komórkach dużych ilości substancji zapasowych (skrobia, lipidy) i budulcowych (białko), które można w różny sposób przekształcać w bioenergię (wytwarzanie bioetanolu, biodiesla, biometanu). Podstawową rolę w przydatności glonów, jako surowca energetycznego, odgrywają intensywne tempo wzrostu biomasy oraz niewielkie wymagania hodowlane (pokarmowe i powierzchniowe). W optymalnych warunkach hodowlanych, w ciągu niecałej doby, mikroglony potrafią podwoić swoją liczebność, co przekłada się na substancje energetyczne [23]. W aspektach ekonomicznym i ekologicznym niewątpliwą zaletą jest możliwość hodowli mikroglonów z wykorzystaniem różnorodnych surowców odpadowych, takich jak ścieki z przemysłu rolno-spożywcze lub odsiarczony gaz przemysłowy [24].

Podsumowanie

W zrealizowanych badaniach biomasa mikroglonów była współfermentowana w różnych proporcjach z kiszonką kukurydzy w reaktorach pracujących w systemie ciągłym w warunkach mezofilowych. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że mieszanie kiszonki kukurydzy z biomasą mikroglonów prowadziło do poprawy stosunku C/N w surowcu fermentacyjnym, a tym samym wpływało na zwiększenie wydajności wytwarzania biogazu i metanu. Największą ilość metanu (3045 cm³/d) oraz największą wydajność jego wytwarzania (628 cm³/g – w odniesieniu do suchej masy organicznej) uzyskano wówczas, gdy biomasa mikroglonów stanowiła 40% mieszaniny poddanej fermentacji, a wartość stosunku C/N wynosiła 17,53.

Badania zostały zrealizowane w ramach projektu pod tytułem „Przetwarzanie biomasy odpadowej w skojarzonych procesach biologiczno-chemicznych”, realizowanego w ramach programu „Środowisko naturalne, rolnictwo i leśnictwo” – BIOSTRATEG (umowa nr BIOSTRATEG 2/296369/5/NCBR/2016), finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

LITERATURA

1. D. B. P. BARBOSA, M. NABEL, N. D. JABLONOWSKI: Biogas-digestate as nutrient source for biomass production of *Sida Hermaphrodita*, *Zea mays* L. and *Medicago sativa* L. *Energy Procedia* 2014, Vol. 59, pp. 120–126.
2. K. J. JANKOWSKI, B. DUBIS, W. S. BUDZYŃSKI, P. BÓRAWSKI, K. BUŁKOWSKA: Energy efficiency of crops grown for biogas production in a large-scale farm in Poland. *Energy* 2016, Vol. 109, pp. 277–286.
3. N. D. JABLONOWSKI, T. KOLLMANN, M. NABEL, T. DAMM, H. KLOSE, M. MÜLLER, M. BLÄSING, S. SEEBOLD, S. KRAFFT, I. KUPERJANS, M. DAHMEN, U. SCHURR: Valorization of *Sida (Sida hermaphrodita)* biomass for multiple energy purposes. *GCB Bioenergy* 2017, Vol. 9, No. 1, pp. 202–214.
4. S. CHINNASAMY, A. BHATNAGAR, R. CLAXTON, K. C. DAS: Biomass and bioenergy production potential of microalgae consortium in open and closed bioreactors using untreated carpet industry effluent as growth medium. *Biore-source Technology* 2010, Vol. 101, pp. 6751–6760.
5. P. PIENKOS, A. DARZINS: The promise and challenges of microalgal-derived biofuels. *Biofuels Bioproducts and Biorefining* 2009, Vol. 3, pp. 431–440.
6. M. DĘBOWSKI, M. ZIELIŃSKI, A. GRALA, M. DUDEK: Algae biomass as an alternative substrate in biogas production technologies – review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013, Vol. 27, pp. 596–604.
7. M. WANG, C. PARK: Investigation of anaerobic digestion of *Chlorella* sp. and *Micractinium* sp. grown in high-nitrogen wastewater and their co-digestion with waste activated sludge. *Biomass and Bioenergy* 2015, Vol. 80, pp. 30–37.
8. M. ZIELIŃSKI, M. DĘBOWSKI, M. KRZEMIENIEWSKI: Ocena wydajności produkcji biomasy glonowej w reaktorze rurowym przy wykorzystaniu jako pożywki odcieków z bioreaktora fermentacji metanowej. *Rocznik Ochrona Środowiska* 2011, vol. 13, ss. 1577–1590.
9. M. E. MONTINGELLI, S. TEDESCO, A. G. OLABI: Biogas production from algal biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015, Vol. 43, pp. 961–972.
10. H. W. YEN, D. E. BRUNE: Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane. *Biore-source Technology* 2007, Vol. 98, pp. 130–134.
11. J. MATA-ALVAREZ, S. MACÉ, P. LLABRÉS: Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Biore-source Technology* 2000, Vol. 74, pp. 3–16.

12. G. F. PARKIN, W. F. OWEN: Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. *Journal of Environmental Engineering (ASCE)* 1986, Vol. 112, pp. 867–920.
13. W. ZHONG, Z. ZHONGZHI, L. YIJING, Q. WEI, X. MENG, Z. MIN: Biogas productivity by co-digesting Taihu blue algae with corn straw as an external carbon source State Key. *Bioresource Technology* 2012, Vol. 114, pp. 281–286.
14. X. WU, W. YAO, J. ZHU, C. MILLER: Biogas and CH₄ productivity by co-digesting swine manure with three crop residues as an external carbon source. *Bioresource Technology* 2010, Vol. 101, pp. 4042–4047.
15. G. ESPOSITO, L. FRUNZO, A. PANICO, F. PIROZZI: Enhanced bio-methane production from co-digestion of different organic wastes. *Environmental Technology* 2012, Vol. 33, pp. 2733–2740.
16. B. DEMIREL, P. SCHERER: Bio-methanization of energy crops through mono-digestion for continuous production of renewable biogas. *Renewable Energy* 2009, Vol. 34, pp. 2940–2945.
17. S. SCHWEDE, A. KOWALCZYK, M. GERBER, R. SPAN: Anaerobic co-digestion of the marine microalga *Nannochloropsis salina* with energy crops. *Bioresource Technology* 2013, Vol. 148, pp. 428–435.
18. C. GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, B. MOLINUEVO-SALCES, M. C. GARCÍA-GONZÁLEZ: Evaluation of anaerobic codigestion of microalgal biomass and swine manure via response surface methodology. *Applied Energy* 2011, Vol. 88, No. 10, pp. 3448–3453.
19. S. M., CARVER, C. J. HULATT, D. N. THOMAS, O. H. TUOVINEN: Thermophilic, anaerobic co-digestion of microalgal biomass and cellulose for H₂ production. *Biodegradation* 2011, Vol. 22, No. 4, pp. 805–814.
20. S. C. PENG, C. H. HOU, J. WANG, T. H. CHEN, X. M. LIU, Z. B. YUE: Performance of anaerobic co-digestion of corn straw and algae biomass from lake Chaohu. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering* 2012, Vol. 28, pp. 173–178.
21. T. MATSUI, Y. KOIKE: Methane fermentation of a mixture of seaweed and milk at a pilot-scale plant. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 2010, Vol. 110, No. 5, pp. 558–563.
22. M. RAS, L. LARDON, S. BRUNO, N. BERNET, J. P. STEYER: Experimental study on a coupled process of production and anaerobic digestion of *Chlorella vulgaris*. *Bioresource Technology* 2011, Vol. 102, pp. 200–206.
23. C. POSTEN, G. SHAUB: Microalgae and terrestrial biomass as source for fuel – a process review. *Journal of Biotechnology* 2009, Vol. 142, pp. 64–69.
24. M. DĘBOWSKI: Wykorzystanie biomasy glonów jako substratu w procesie fermentacji metanowej. Wydawnictwo UWM w Olsztynie, Olsztyn 2013.

Debowski, M., Zielinski, M., Kisiełowska, M., Romanowska-Duda, Z., Dudek, M. Effectiveness of Biogas Production in the Process of Anaerobic Methane Co-digestion of Microalgae Biomass and Maize Silage. *Ochrona Środowiska* 2018, Vol. 40, No. 3, pp. 15–20.

Abstract: Development of a sustainable bioenergy market is based these days on energy crops, increased production of which competes with global food and feed supply. Consequently, there is a need to identify an alternative energy biomass of non-food plant species. The microalgae biomass offers such an alternative as it may be produced independently of farm land use. Therefore, laboratory studies (continuous reactors,

mesophilic conditions) were carried out to investigate the potential of microalgae biomass as a feedstock for methane co-digestion with the energy crop *Zea mays* silage, with the aim to enhance biogas/methane yield. The results showed that mixing of the maize silage with microalgae biomass improved the C/N ratio when compared to the individual fermentation substrates. The highest methane and biogas production (3045 cm³/d and 628 cm³/g per dry mass, respectively) were achieved when microalgae biomass constituted 40% of the feedstock and the C/N ratio was 17.53.

Keywords: Methane fermentation, microalgae, maize silage, biomass, anaerobic co-digestion, biogas, methane, C/N ratio.