

# BADANIE EFEKTYWNOŚCI DEZINTEGRACJI BIOMASY PRZEZNACZONEJ DO PROCESU FERMENTACJI METANOWEJ

MARLENA OWCZUK<sup>1</sup>, ANNA MATUSZEWSKA<sup>2</sup>, ALEKSANDRA FILIP<sup>3</sup>, PAULINA PRACHNIO<sup>4</sup>

Przemysłowy Instytut Motoryzacji

## Streszczenie

Pozyskanie biogazu w procesie fermentacji metanowej jest skomplikowane i wymaga optymalizacji, m.in. poprzez lepsze wykorzystanie biomasy przez bakterie. Jednym ze stosowanych rozwiązań jest wprowadzenie do procesu etapu obróbki wstępnej - dezintegracji, której celem jest rozdrobnienie struktur komórkowych substratu zanim trafi on do komory fermentacyjnej. Efektem procesu jest wzrost podatności surowca na rozkład biologiczny substratu, zwiększenie szybkości procesu fermentacji metanowej oraz wydajności uzyskiwanego biogazu. W artykule przedstawiono przegląd dostępnych metod dezintegracji oraz zamieszczono wyniki badań skuteczności obróbki wstępnej biomasy pochodzenia rolniczego, przeprowadzonej z wykorzystaniem wybranych metod chemicznych, termicznych i fizycznych.

**Słowa kluczowe:** dezintegracja, biomasa, biogaz

## 1. Wprowadzenie

Definicję biogazu określa Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych, zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE [6] oraz 2003/30/WE [7]. Zgodnie z treścią tego dokumentu biogaz to „gaz pochodzący z wysypisk śmieci, oczyszczalni ścieków i ze źródeł biologicznych”, „produkowany z biomasy i/lub z części odpadów ulegającej biodegradacji, który może być oczyszczony do poziomu odpowiadającego jakości gazu naturalnego, do stosowania jako biopaliwo”.

<sup>1</sup> Przemysłowy Instytut Motoryzacji, ul. Jagiellońska 55, 03-301 Warszawa, e-mail: m.owczuk@pimot.eu, tel. 22 7777 222

<sup>2</sup> Przemysłowy Instytut Motoryzacji, ul. Jagiellońska 55, 03-301 Warszawa, e-mail: a.matuszewska@pimot.eu, tel. 22 7777 233

<sup>3</sup> Przemysłowy Instytut Motoryzacji, ul. Jagiellońska 55, 03-301 Warszawa, e-mail: a.filip@pimot.eu, tel. 22 7777 231

<sup>4</sup> Przemysłowy Instytut Motoryzacji, ul. Jagiellońska 55, 03-301 Warszawa, e-mail: p.prachnio@pimot.eu, tel. 22 7777 212

Zgodnie z definicją biogaz jest produktem gazowym powstającym w czasie fermentacji metanowej, z substancji organicznych rozkładanych przez mikroorganizmy. Po odpowiednim oczyszczeniu, uzależnionym od docelowego przeznaczenia, może on stanowić paliwo do kotłów, silników kogeneracyjnych (stacjonarnych lub też substytut gazu ziemnego, np. do zastosowań transportowych).

Proces fermentacji metanowej obejmuje kilka faz: fazę hydrolizy, kwasogenezy, octanogenezy i metanogenezy. Fazą determinującą szybkość beztlenowego rozkładu jest faza hydrolityczna, w której nierozpuszczalne w wodzie związki organiczne (np.: celuloza, białka, tłuszcze) są rozkładane do swych mono- lub dimerów przez bakterie [5]. Ze względu na różnorodność substratów wykorzystywanych do procesu oraz ich podatność na mikrobiologiczny rozkład (dostępność dla bakterii), hydroliza surowca może trwać od kilku godzin (np. węglowodany) do kilku dni (np. białka, tłuszcze). Może się też zakończyć niekompletnym rozkładem surowca, co ma miejsce w przypadku substratów zawierających duże ilości lignocelulozy i ligniny. Efektywność hydrolizy można zwiększyć poprzez zastosowanie odpowiednich metod obróbki wstępnej substratu (dezintegracji), wpływających na zwiększenie dostępności opornego na rozkład surowca i podatności na biodegradację substancji organicznych [5].

Dezintegracja jest procesem polegającym na rozkładzie fazy stałej biomasy poprzez destrukcję jej struktur komórkowych. Intensywność procesu jest uzależniona od rodzaju zastosowanej metody, nakładów energetycznych i właściwości biomasy. Zniszczenie komórek powoduje wzrost podatności surowca na rozkład biologiczny, poprzez zwiększenie aktywnej powierzchni cząstek substratu dostępnego dla mikroorganizmów, biorących udział w procesie fermentacji metanowej i tym samym intensyfikację produkcji biogazu.

W zależności od sposobu przeprowadzenia obróbki wstępnej, metody dezintegracji można podzielić na [23]:

1. mechaniczne, w których wykorzystywane jest działanie różnego rodzaju sił ścinających bądź zmian ciśnienia,
2. niemechaniczne:
  - fizyczne (czynnikami wpływającymi na destrukcję komórkową substratu jest wysoka lub niska temperatura oraz działanie detergentami),
  - chemiczne (obejmujące procesy utleniania, hydrolizy kwaśnej bądź zasadowej),
  - biologiczne (wykorzystanie wytwarzanych przez mikroorganizmy enzymów do hydrolizy związków organicznych),
  - mieszane.

Efektywność dezintegracji najczęściej mierzona jest zmianą chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT). Wskaźnik ten informuje o zawartości związków organicznych w próbce, tym samym o ich potencjale do produkcji biogazu, jednak nie precyzuje ich zdolności do biologicznego rozkładu. Rozkład złożonych związków organicznych na prostsze powoduje ich uwalnianie do cieczy i wzrost tzw. ChZT rozpuszczalnego. Skuteczność dezintegracji może być także charakteryzowana za pomocą innych wskaźników chemicznych, takich jak zawartość fosforanów, azotu amonowego i protein [14]. W trakcie oceny efektywności

dezintegracji szczególnie istotnym problemem jest dobór właściwej metody w zależności od rodzaju biomasy i jej podatności na biodegradację.

Badania dotyczące wpływu wybranej metody dezintegracji na poprawę efektów fermentacji metanowej prowadzone są od kilkunastu lat. Na podstawie wielu badań prowadzonych z wykorzystaniem osadów nadmiernych z oczyszczalni ścieków stwierdzono, że proces mechanicznej dezintegracji z wykorzystaniem kawitacji powoduje destrukcję kłaczek osadu czynnego oraz niszczenie uporządkowanych układów morfologicznych mikroorganizmów filamentacyjnych [23]. Zniszczenie komórek bakteryjnych osadu prowadziło do uwolnienia nagromadzonych związków organicznych, co wykazano na podstawie zmian parametrów: ChZT, azotu amonowego i fosforanów w cieczy zdeintegrowanego osadu czynnego [23]. Skutkowało to 41% wzrostem wydajności biogazu w porównaniu do osadu czynnego, nie poddanego dezintegracji kawitacyjnej. Również poddanie osadu nadmiernego homogenizacji poprawia wydajność biogazu. Badania przeprowadzone przez autorów pracy [9] wykazały, że poddany 60 sekundowej homogenizacji w homogenizatorze laboratoryjnym osad po 48 dniach fermentowania wykazał wzrost współczynnika wydzielania biogazu z 0,07 do 0,14 m<sup>3</sup>/kg s.m.o. wprowadzonej do fermentacji. Najkorzystniejszy - 43,94% przyrost ChZT w osadzie osiągnięto przy ciśnieniu 80 MPa i 4 cyklach homogenizacji [27]. Inną metodą obróbki wstępnej tego typu biomasy może być wykorzystanie ultradźwięków. Zastosowanie metody ultradźwiękowej dezintegracji w oczyszczalni ścieków Chemnitz-Heinesdorf spowodowało m.in. wzrost produkcji biogazu o 15,5%. Najlepsze efekty uzyskano przy częstotliwościach w zakresie 20-50 kHz [10,11].

Destrukcyjne działanie na komórki kłaczek i mikroorganizmów osadu czynnego wykazują również mikrofały [13]. Badania wykazały, że największy wzrost wartości ChZT nastąpił w początkowym okresie poddawania próbek działaniu mikrofały, tj. w okresie od 0 do 3 minut.

Brooks [2] badał procesy hydrolizy substancji organicznych nadmiernych osadów ściekowych i ich mieszaniny z osadami wstępnymi. Najlepsze efekty uzyskał, przetrzymując osady w temperaturze 165-180°C w czasie 10-30 min. Produkty hydrolizy były łatwo rozkładalne w procesie fermentacji. Prowadzenie procesu w niższych temperaturach (60-80°C) wpływa korzystnie na skład otrzymanego hydrolizatu, ale wymaga dłuższych czasów reakcji (60-120 min) [21]. Fazę hydrolizy przyspiesza także zamrażanie i rozmrażanie biomasy. Badania przeprowadzone przez Franceschini [8] wykazały, że najlepsze efekty uzyskuje się przy zastosowaniu jednego cyklu zamrażania i rozmrażania, przy temperaturze mrożenia poniżej 10°C. Proces ten jest najefektywniejszy, gdy w czasie zamrażania temperatura zmniejsza się z szybkością 1-3°C na minutę [17,20].

W przypadku materiałów szczególnie opornych na procesy biodegradacji, do których zalicza się biomasę lignocelulozową [19], brak odpowiedniej obróbki wstępnej powoduje, że jej rozkład w fazie hydrolitycznej fermentacji metanowej jest powolny i niekompletny [5], może być ponadto przyczyną powstawania związków toksycznych, hamujących metabolizm bakterii metanogennych [1]. Dezintegracja biomasy ligninocelulozowej umożliwia (poprzez przebicie się przez warstwę ligniny) hydrolizę celulozy i hemicelulozy do cukrów prostych, wykorzystywanych do produkcji biogazu [3].

Do obróbki biomasy lignocelulozowej wykorzystuje się wiele metod powodujących m.in. rozrywanie włókien lignocelulozowych, zmniejszanie stopnia polimeryzacji i krystalizacji ligninocelulozy [22]. Rozkład hemicelulozy zachodzi z wydajnością 90% przy zastosowaniu hydrolizy kwasowej jako obróbki wstępnej [18], przeprowadzonej przy użyciu kwasu siarkowego w stężeniach 0,5-10% przy podwyższonym ciśnieniu w temp. 140-190°C [26].

Biologiczna obróbka wstępna lignocelulozy może być przeprowadzana za pomocą grzybów, wytwarzających enzymy zdolne do rozkładu ligniny i hemicelulozy: *Phanerichataete chrysosporium*, *Phlebia radiata*, *Dichmitus squalens*, *Rigidosporus lognosus* oraz *Jungua separabilima*. Depolimeryzacja lignin wymaga jednak kilku tygodni do osiągnięcia zadowalających rezultatów [16].

Jedną z najszerzej badanych metod fizyczno-chemicznej obróbki biomasy lignocelulozowej jest tzw. eksplozja parowa, polegająca na poddaniu biomasy działaniu pary nasyconej (w temp. 160-240°C, ciśnienie 0,7-4,8 MPa). Proces ten powoduje degradację hemicelulozy i transformacje ligniny, bez konieczności stosowania środków chemicznych [12]. Jak wskazuje [4] dobrą metodą obróbki wstępnej biomasy lignocelulozowej jest także metoda hydrotermalna z poprzedzającym proces dawkowaniem NaOH. Na skutek poddania słomy i łusek ryżowych alkalizacji 5% NaOH, a następnie reakcji w temperaturze 200°C, w czasie 10 min uzyskano 222% wzrost produkcji metanu [4].

Dokonany przez autorów artykułu przegląd literatury wykazał, że dobór właściwej metody dezintegracji do biomasy, wykorzystywanej do produkcji biogazu, odgrywa kluczową rolę w przebiegu procesu fermentacji metanowej. Zagadnienie to jest szczególnie istotne w przypadku materiałów opornych na biodegradację. Z uwagi na powyższe w niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu wybranych metod dezintegracji kiszonki kukurydzy na zawartość substancji organicznych dostępnych dla mikroorganizmów. Efektywność procesu oszacowywano na podstawie wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen.

## 2. Materiały i metody

Materiał wykorzystany do badań stanowiła kiszonka kukurydzy, pozyskana z gospodarstwa rolnego, z obszaru województwa mazowieckiego. Biomasa ta była już wstępnie rozdrobnioną mechanicznie do wielkości cząstek do 4 cm. Najważniejsze parametry fizykochemiczne kiszonki kukurydzianej zestawiono w tabeli 1.

**Tabela 1. Parametry fizykochemiczne kiszonki kukurydzianej wykorzystywanej do badań**

<b>Badany parametr</b>	<b>Kiszonka kukurydziana</b>
Zawartość suchej masy s.m. [%]	31,4
Zawartość suchej masy organicznej [% s.m.]	95,9
ChZT całkowite [mgO <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> ]	285
LKT [mg HOC/dm <sup>3</sup> ]	34 000
Zawartość potasu [mg K/dm <sup>3</sup> ]	3 500
Zawartość fosforu [mg P/dm <sup>3</sup> ]	595
Zawartość ogólnego węgla organicznego OWO [mg C/dm <sup>3</sup> ]	40 770
Zawartość azotu amonowego [mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /0,4 dm <sup>3</sup> ]	150
Zawartość azotu ogólnego [mg N/0,4dm <sup>3</sup> ]	2 000
Stosunek C:N	20,4
pH	6,88

Przed przystąpieniem do badań, próbkę badawczą biomasy uwodniono w stosunku 1:8 (masa kiszonki kukurydzianej do masy wody destylowanej). Badaniom poddano 9 takich samych próbek badawczych (9 wariantów dezintegracji), w dwóch powtórzeniach każda.

Dezintegrację biomasy przeprowadzano następującymi metodami: termiczną, mechaniczną, fizyczną i chemiczną.

Metodę termiczną przeprowadzono w dwóch wariantach: niskotemperaturowym, poprzez mrożenie w zamrażarce laboratoryjnej oraz wysokotemperaturowym, poprzez ogrzewanie w reaktorze ciśnieniowym. Dezintegrację biomasy metodą mechaniczną przeprowadzono z użyciem rozdrabniacza marki Zelmer, Typ 3Z2012, o mocy 600 W z dwustopniową regulacją obrotów noży tnących.

Jako metodę fizyczną zastosowano metodę ultradźwiękową. Realizowano ją w trzech wariantach badawczych, przy użyciu sonikatora laboratoryjnego firmy Elma, typ Elmesonic S60(H).

W przypadku metod chemicznych zastosowano hydrolizę kwasową stężonym kwasem siarkowym, w ilości pozwalającej uzyskać pH poniżej 1,5 oraz hydrolizę zasadową 10% roztworem NaOH, który dodano w ilości powodującej wzrost pH powyżej 12,7. Próbkę przetrzymywano w temperaturze otoczenia przez 24 godziny, po czym zobojętniono. W tabeli 2 zestawiono wybrane do badań metody dezintegracji oraz warunki przeprowadzenia poszczególnych procesów.

Tabela 2. Warunki prowadzenia procesów dezintegracji biomasy badawczej

Nr próbki	Metoda dezintegracji	Warunki prowadzenia procesu
1	próbka ślepa	brak obróbki
2	termiczna	T=(-15,5)°C, t= 24 h
3		T=170°C, P= 6,3 bary, t=30 min
4	mechaniczna	rozdrabnianie, t=2 min
5	chemiczna	hydroliza kwasowa (stęż. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), t=24 h
6		hydroliza zasadowa (10% NaOH), t=24 h
7	fizyczna	ultradźwięki, t <sub>1</sub> = 5 min
8		ultradźwięki, t <sub>2</sub> = 10 min
9	fizyczno-termiczna	ultradźwięki, t <sub>1</sub> = 5 min, T=60°C

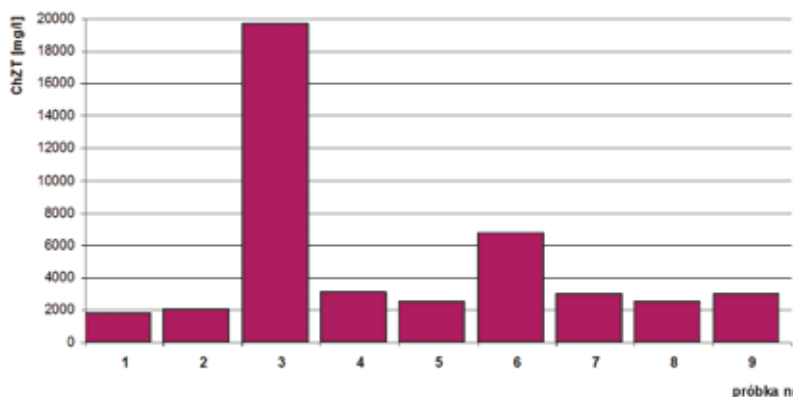
Efektywność poszczególnych metod oceniono na podstawie zmian wartości parametru ChZT. Wartość tego parametru określano dla obecnych w przesączu (przed i po zastosowaniu wybranej metody dezintegracji) rozpuszczalnych w wodzie związków organicznych. W tym celu badaną próbkę odsączano pod zmniejszonym ciśnieniem na sączkach z bibuły. Oznaczenie chemicznego zapotrzebowania na tlen wykonano zminiaturyzowaną metodą NANOCOLOR ChZT 1500 (nr metody 0-28). Metoda ta polega na fotometrycznym (długość fali 620 nm) oznaczeniu stężenia chromu(III), po utlenianiu próbki z dodatkiem roztworów dwuchromianu potasu, kwasu siarkowego oraz siarczanu srebra, w temperaturze 148°C przez 2 h. Wyznaczenie wartości ChZT dokonywano, opierając się na krzywej wzorcowej.

### 3. Wyniki

Na rysunku 1 oraz w tabeli 3 przedstawiono uśrednione dla dwóch próbek wartości ChZT, uzyskane dla poszczególnych próbek badawczych.

Tabela 3. Uśrednione wartości ChZT uzyskane dla poszczególnych próbek badawczych.

Nr próbki	ChZT [mg/l]
1	1769
2	2064
3	19735
4	3144
5	2540
6	6779
7	2969
8	2541
9	3017



Rysunek 1. Uśrednione wartości ChZT uzyskane dla poszczególnych próbek badawczych.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wszystkie zastosowane metody obróbki wstępnej kiszonki kukurydzy spowodowały zwiększenie wartości ChZT w porównaniu do próbki nie poddanej dodatkowej obróbce wstępnej. Spośród zastosowanych technik największą efektywnością charakteryzowała się metoda polegająca na umieszczeniu biomasy w reaktorze i poddaniu jej działaniu wysokiej temperatury i ciśnienia (próbka nr 3). Metoda ta pozwoliła na ponad 10-ciokrotne zwiększenie wartości ChZT w stosunku do ślepej próby. Metodą, której efektywność również wyróżniała się na tle pozostałych, była hydroliza zasadowa, gdzie w przypadku próbki nr 6 uzyskano prawie 3,5-krotny wzrost wartości ChZT. Pozostałe metody dezintegracji spowodowały wzrost ChZT mieszczący się w granicach od 17% (zamrażanie i rozmrażanie – próbka nr 2) do 80% (rozdrabnianie – próbka nr 4). Wydłużenie czasu ekspozycji kiszonki kukurydzy na działanie ultradźwięków z 5 minut (próbka nr 7) do 10 minut (próbka nr 8) spowodowało redukcję wartości analizowanego parametru. Także dodatkowe ogrzewanie próbki podczas traktowania ultradźwiękami nie wpłynęło istotnie na zmianę ChZT.

## 4. Podsumowanie

Przeprowadzono badania dotyczące efektywności wybranych metod dezintegracji biomasy przeznaczonej do procesu fermentacji metanowej. W eksperymencie porównano zmiany wartości ChZT dziewięciu próbek badawczych kiszonki kukurydzianej, poddanych dezintegracji termicznej, mechanicznej, chemicznej i fizycznej. Stwierdzono, że spośród wybranych najlepsze efekty przyniosła metoda wysokotemperaturowa. Najmniejszą efektywnością charakteryzowała się metoda niskotemperaturowa (zamrażanie i rozmrażanie próbki). W przypadku tej metody stwierdzono tylko nieznaczny wzrost wartości ChZT.

W opinii autorów prace należy rozszerzyć o dodatkowe badania skuteczności działania innych wariantów poszczególnych metod dezintegracji (np. różne czasy, temperatury) oraz ich kombinacji (np. rozdrabniania i hydrolizy czy obróbki wysokotemperaturowej).

Uzyskane wyniki wymagają oceny wpływu wybranej metody dezintegracji na przebieg procesu fermentacji metanowej, a w szczególności na ilość i jakość uzyskanego biogazu. Prace te stanowią aktualnie przedmiot badań autorów. Otrzymane wyniki eksperymentalne zostaną zamieszczone w odrębnej publikacji.

## Literatura

- [1] BALAT M.: *Production of bioethanol from lignocellulosic materials via biochemical pathway: A review*, Energy Conversion and Management, 2011, Vol. 52, ss. 858-875.
- [2] BROOKS R.B.: 1970, *Heat treatment of sewage*, Water Pollut. Control, 69(2), ss 221-231.
- [3] CHANDRA R. at al.: *Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012), ss.1462 – 1476.
- [4] CHANDRA R., TAKEUCHI H., HAGESAWA T.: *Hydrothermal pretreatment of rice straw biomass: a potential and promising method for enhanced methane production*, Journal of Applied Energy 2012, submitted for publication.
- [5] D.DEUBLEIN, A. STEINHAUSER: *Biogas from waste and renewable resources*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2008.
- [6] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2001/77/WE z dnia 27 września 2001 r. w sprawie wspierania produkcji na rynku wewnętrznym energii elektrycznej wytwarzanej ze źródeł odnawialnych.
- [7] Dyrektywa 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 8 maja 2003 r. w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych.
- [8] FRANCESCHINI O.: *Dewatering of sludge by freezing*, 2010:024 CIV, <http://epubl.ltu.se/1402-1617/2010/024/LTU-EX-10024-SE.pdf>
- [9] FUKAS-PŁONKA L., JANIK M., DUDEK K.: *Homogenizacja osadów nadmiernych*. Wodociągi Kanalizacja 2(60)/2009.
- [10] GIEMZA M.: *Dezintegracja ultradźwiękowa w oczyszczalniach ścieków. Efekty zastosowania dezintegracji ultradźwiękowej w praktyce na przykładzie kilku oczyszczalni ścieków*. Technologia wody 11/2013.
- [11] GIEMZA M.: *Nowy sposób dezintegracji osadu ściekowego. Podsumowanie prób laboratoryjnych z zastosowaniem techniki mikrofalowej*. Technologia wody. 10/2013
- [12] GRALA A., ZIELIŃSKI M., DUDEK M., DĘBOWSKI M., OSTROWSKA K.: *Technologie kondycjonowania biomasy lignocelulozowej przed procesem fermentacji metanowej*.
- [13] GRUBEL K., MECHNICKA A.: *Oddziaływanie dezintegracji mikrofalowej na osad czynny*, EC Opole, 2011.
- [14] GRUBEL K., MECHNICKA A., BINIAK W.: *Wykorzystanie podczerwieni do potwierdzenia skuteczności dezintegracji kawitacyjnej osadu czynnego nadmiernego*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 8/2013.
- [15] GRUBEL K., MIROTA K., MACHNICKA A., SUSCHKA J.: *Zmiana stopnia dezintegracji poprzez dobór dyszy kawitacyjnej ATH w Bielsku-Białej*, poster dostępny na <http://www.iois.ath.bielsko.pl/IOIS/zms/KG%20Poster.pdf>
- [16] HATAKKA A.: *Lignin-modifying enzymes from selected white-rot fungi: production and role from in lignin degradation*. FEMS Microbiol Rev 1994;13, ss.125-35.
- [17] HARRIS L.W., GRIFFITHS J.B.: *Relative effects of cooling and warming rates on mammalian cells during the freeze-thaw cycle.*, Nature 205:640-646/1977.
- [18] HENRICKS A.T.W.M.: ZEEMAN G., *Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass.*, Bioresour, Technol., 100, ss.10-18, 2009.
- [19] JORGENSEN H., KRISTENSEN J.B., FELBY C.: *Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities*. Journal of Biofuels, Bioproducts and Biorefining 2007; 1(2), ss.119-34.
- [20] LEIBO, S. P., MAZUR P.: *The role of cooling rates in low-temperature preservation*, Cryobiology 8/1971.



- 
- [21] NEYENS E., BAEYES J.: 2003, *A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability*, Journal of hazardous Materials, B98, ss. 51-67
- [22] SUN Y., CHENG J.: *Hydrolysis of ligninocellulosic material for ethanol production: a review*. Bioresour. Technol., 83, ss. 1-11, 2002.
- [23] SUSCHKA J., GRUBEL K., MACHNICKA A.: *Możliwość intensyfikacji procesu fermentacji beztlenowej osadów ściekowych poprzez dezintegrację osadu czynnego w procesie kawitacji mechanicznej*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 3/2007.
- [24] ZAWIEJA I., WODNY L.: *Wpływ natężenia pola ultradźwiękowego na biodegradowalność osadów ściekowych*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1/2012.
- [25] ZIELEWICZ E.: *Dezintegracja osadów nadmiernych do wspomaganie procesu fermentacji metanowej - teoria a praktyka.*, Gaz, Woda, Technika Sanitarna. 4/2014.
- [26] ZHANG B., SHAHBAZI A.: *Recent developments in pretreatment technologies for production of ligninocellulosic biofuels*, J. Pet. Environ. Biotechnol., 2(2), ss.1-8, 2011.
- [27] ZHANG Y, ZHANG P, MA B, WU H, ZHANG S, XU X.: *Sewage sludge disintegration by high-pressure homogenization: a sludge disintegration model*, J Environ Sci (China). 24(5)/2012.