

EKOENERGETYKA – BIOGAZ

WYNIKI BADAŃ, TECHNOLOGIE,
PRAWO I EKONOMIKA
W REJONIE MORZA BAŁTYCKIEGO

PRACA ZBIOROWA
REDAKCJA NAUKOWA
ADAM CENIAN
JANUSZ GOŁASZEWSKI
TADEUSZ NOCH



Wydawnictwo

Seria wydawnicza: Ekoenergetyka
Ekoenergetyka – zagadnienia technologii, ochrony środowiska i ekonomiki, wyd. 2010
Ekoenergetyka – biogaz i syngaz. Technologie, strategie rozwoju, prawo i ekonomika w regionie Morza Bałtyckiego, wyd. 2011
Eco-Energetics – Biogas and Syngas. Technologies, Legal Framework, Policy and Economics in Baltic Sea Region, wyd. 2011

RECENZENCI

dr inż. Jan Cebula
dr hab. inż. Adam Cenian
prof. dr hab. inż. Janusz Gołaszewski
prof. dr hab. inż. Jan Kiciński
prof. dr hab. inż. Jan Popczyk
prof. dr hab. Józef Szlachta
dr inż. Tadeusz Zimiński

Eco-Energetics – Biogas. Researches, Technologies, Law and Economics in Baltic Sea Region,
(wer. anglojęzyczna), wyd. 2012, ISBN 978-83-89762-42-9

Wydawnictwo nie ponosi odpowiedzialności za treści poszczególnych artykułów

Redaktor techniczny i projekt okładki
Tomasz Mikołajczewski

Na okładce wykorzystano fotografię pochodzącą ze zbiorów serwisu Stock.XCHNG (www.sxc.hu)

Wydanie pierwsze, objętość 14,9 ark. wyd., Gdańsk 2012

Druk i oprawa
Mazowieckie Centrum Poligrafii, Marki, Piłsudskiego 2A, tel. 22 497 66 55, www.c-p.com.pl

© Copyright by Wydawnictwo
Gdańskiej Szkoły Wyższej, Gdańsk 2012



GDANŃSKA SZKOŁA WYŻSZA
proponujemy pod nazwą
Gdańska Wyższa Szkoła Administracji
www.gsw.gda.pl

WYDAWCA

Wydawnictwo Gdańskiej Szkoły Wyższej
(do 2011 r. pn. Wydawnictwo Gdańskiej Wyższej Szkoły Administracji)
80-656 Gdańsk, ul. Wydmy 3
tel. 58 305 08 12, faks 58 305 08 89 w.40
Zamówienia: e-mail wydawnictwo@gsw.gda.pl

www.gsw.gda.pl/wydawnictwo

ISBN 978-83-89762-41-2

Spis treści

Procesy fermentacji metanowej i ko-fermentacji	9
Produktywność biogazu podczas ko-fermentacji mieszanin wieloskładnikowych Katarzyna Bernat, Irena Wojnowska Baryła	10
Optymalizacja procesu fermentacji metanowej biogazowni rolniczej Ireneusz Białobrzewski, Ewa Klimiuk, Marek Markowski, Katarzyna Bułkowska	16
Kinetyka chemiczna fermentacji metanowej makuchu rzepakowego Jolanta Bohdziewicz, Krzysztof Piotrowski, Jan Cebula	24
Oznaczanie zawartości wybranych metali w substratach fermentowanych w mikrobiogazowni rolniczej Jan Cebula, Kamila Widziewicz, Krzysztof Loska, Irena Korus	28
Badania izotopowe ścieżek węgla i wodoru w fermentacji metanowej Dominika Kufka, Beata Biega, Mariusz Orion	38
Oznaczanie zmian zawartości wybranych anionów podczas mezofilowej fermentacji makuchu rzepakowego Jacek Pelczar, Jan Cebula	45
Produkcja biogazu w procesach fermentacji i ko-fermentacji Irena Wojnowska-Baryła, Katarzyna Bernat	48
Technologie i instalacje	57
Usuwanie lotnych związków siarki z biogazu wytwarzanego w mikrobiogazowni rolniczej z wykorzystaniem nowego sorbentu Jan Cebula,	58
Separacja metanu z biogazu przy użyciu poliimidowej membrany Andrzej Grzegorz Chmielewski, Agata Urbaniak, Katarzyna Wawryniuk	65
Dwustadiainy bioreaktor do wytwarzania biogazu _ Andrzej Grzegorz Chmielewski, Janusz Usidus, Jacek Palige, Otto Roubinek, Michał Zalewski	73
Wzbogacanie biogazu z zastosowaniem ciekłych membran opartych na cieczach jonowych Iwona Cichowska-Kopczyńska, Monika Joskowska, Bartosz Dębski, Robert Aranowski	80
Materiały katalityczne dla tlenkowych ogniw paliwowych zasilanych biogazem Konrad Dunst, Maria Gazda, Bogusław Kusz, Piotr Jasiński	88
Przebieg i analiza produktów wolnej i szybkiej pirolizy biomasy Kazimierski Paweł, Marek Klein, Jacek Kluska, Dariusz Kardaś	96
Analiza porównawcza olejów z pirolizy opon oraz pirolizy biomasy, pod względem użyteczności jako paliwa Maciej Klein, Marek Klein, Jacek Kluska, Dariusz Kardaś	104
Innowacyjne rozwiązania technologiczne w bioelektrowni ELECTRA@ Marek Kurtyka, Ola Łukaszek, Karol Bartkiewicz, Wojciech Łukaszek	111
Modelowa biogazownia rolnicza na terenie stacji dydaktyczno-badawczej w Bałdach Mirosław Krzemieniewski, Marcin Dębowski, Marcin Zieliński	119
Aktywność celulolityczna wybranych szczepów grzybów z rodzaju Trichoderma Roman Marecik, Paweł Cyplik	126
Modernizacja gorzelni o układ produkcji biogazu Robert Matysko, Danuta Jasiakiewicz, Wojciech Krużewski	134
Efekty środowiskowe wykorzystania źródeł energii odnawialnej Tadeusz Noch	143
Perspektywy wykorzystania biogazu jako biopaliwa w sektorze transportu w Polsce Barbara Smerkowska	149

Piroliza i zgazowanie pofermentu z biogazowni Dariusz Wiśniewski	156
Hybrydowy reaktor fermentacyjny ogrzewany promieniowaniem mikrofalowym Marcin Zieliński, Marcin Dębowski	163
Składowisko odpadów komunalnych jako bioreaktor do wytwarzania biogazu Tadeusz Zimiński	170
Substraty do fermentacji metanowej i wykorzystanie masy pofermentacyjnej	172
Fermentacja metanowa makuchu rzepakowego jako substratu do produkcji biogazu w kontenerowej mikrobiogazowni rolniczej Jan Cebula, Łukasz Czok	173
Biomasa glonów jako alternatywny substrat dla technologii biogazowych - potencjalne korzyści i ograniczenia Marcin Dębowski, Marcin Zieliński	181
Efektywność substratów wykorzystywanych do produkcji biogazu Waldemar Gostomczyk	189
Przydatność <i>Beta vulgaris</i> L. jako substratu biogazowni rolniczej Anna Karwowska, Janusz Gołaszewski, Kamila Żelazna	222
Fermentacja i kofermentacja wywaru gorzelnianego, obornika bydłęcego oraz kiszonki kukurydzianej Ewa Klimiuk, Tomasz Pokój, Katarzyna Bułkowska, Zygmunt Mariusz	229
Przetwarzanie i nawozowe wykorzystanie masy pofermentacyjnej z biogazowni rolniczej Aleksandra Urszula Kołodziej	235
Produkcja biomasy ślázowca pensylwańskiego (<i>Sida hermaphrodita</i> Rusby) jako kosubstratu do biogazowni rolniczej Jacek Kwiatkowski, Łukasz Graban, Waldemar Lajszner, Józef Tworkowski	254
Ko-fermentacja metanowa biomasy kapusty białej i osadu ściekowego Justyna Łuczak, Piotr Dargacz, Robert Aranowski	262
Konservacja biomasy ślázowca pozyskanej w różnych terminach jej zbioru Cezary Purwin, Barbara Pysera, Maja Fijałkowska, Iwona Wyźlic	272
Wykorzystanie pozostałości po fermentacji ślázowca pensylwańskiego do nawożenia tej rośliny Stanisław Sienkiewicz, Sławomir Krzebietke, Piotr Żarczyński	278
Potencjał i strategię rozwoju rynku biogazowego	286
Potencjalne możliwości rozwoju biogazowni -jako cel najbliższy na przykładzie województwa zachodniopomorskiego Michał Jasiulewicz, Dorota Agnieszka Janiszewska	288
EKOINKUBATOR - nowy sposób finansowania inwestycji w branży odnawialnych źródeł energii Piotr Kaliszczuk	302
Program Inwestycyjno-Naukowy RZĘDÓW przykładem modelowej współpracy biznesu, nauki, administracji samorządowej oraz lokalnej społeczności Marek Kurtyka, Ola Łukaszek, Karol Bartkiewicz, Wojciech Łukaszek	305
Projekt centrum paliwowo-energetyczno-chemicznego jako element programu bezpieczeństwa energetycznego realizowanego poprzez strategię rozproszonych źródeł energii Andrzej Vogt, Sławomir Jabłoński, Hubert Kołodziej, Jerzy Fałat, Stanisław Strzelecki, Marcin Łukaszewicz	314

**PROJEKT CENTRUM
PALIWOWO – ENERGETYCZNO – CHEMICZNEGO
JAKO ELEMENT PROGRAMU BEZPIECZEŃSTWA
ENERGETYCZNEGO REALIZOWANEGO
POPURZEZ STRATEGIĘ ROZPROSZONYCH ŹRÓDEŁ ENERGII**

**Andrzej Vogt^{1,2} Sławomir Jabłoński^{1,3}, Hubert Kołodziej², Jerzy Fałat⁴,
Stanisław Strzelecki^{1,2}, Marcin Łukaszewicz^{1,3}**

¹ Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny/Zakład Chemii i Technologii Paliw,
50-344, Wrocław, Gdańska 7/9,

² Uniwersytet Wroclawski, Wydział Chemii, 50-383, Wrocław, Joliot-Curie 14,

³ Uniwersytet Wroclawski, Wydział Biotechnologii/Zakład Biotransformacji,
51-148, Wrocław, Przybyszewskiego 63-77

⁴ Procomplex, 48-300, Nysa, os. Podzamcze sek. A 6/22,
e-mail:marcin.lukaszewicz@uni.wroc.pl

***Streszczenie:** Niniejsza praca prezentuje koncepcję Centrum Paliwowo-Energetyczno-Chemicznego, którego celem jest produkcja energii elektrycznej, jak również półproduktów przemysłu chemicznego z surowców odnawialnych (płody rolne, odpady organiczne). Prezentowany pomysł znakomicie wpisuje się w politykę zwiększania udziału odnawialnych źródeł energii promowaną w Unii Europejskiej. Stabilność ekonomiczną prezentowanej koncepcji ma zapewnić różnorodność w doborze substratów wymaganych do działania instalacji, jak również szeroka oferta produktów.*

Wstęp

Przedmiotem pracy jest innowacyjna koncepcja rozwiązania problemu realizacji narodowego wskaźnika energii odnawialnej oraz zmian strukturalnych polskiego rolnictwa poprzez konwersję biomasy, odpadów rolnych oraz komunalnych na energię elektryczną, ciepłą oraz produkty chemiczne otrzymywane dotąd z surowców mineralnych.

Koncepcja ta to projekt pod nazwą „Centra Paliwowo-Energetyczno-Chemiczne (CPECH)” (Vogt, Fałat et al. 2001, Vogt, Kołodziej et al. 2006). CPECH oznacza kompletny zespół instalacji oraz urządzeń tworzących funkcjonalną całość, przeznaczonych do produkcji z biomasy:

1. energii elektrycznej i ciepłej

2. produktów i półproduktów chemicznych.

Założeniem CPECH jest wykorzystanie jako surowca wyłącznie biomasy, na którą składają się płody rolne (ziarna roślin oleistych i zbóż, ziemniaki, kukurydza, melasa) oraz odpady rolno-spożywcze (słoma, drewno, makuchy, śruta i produkty przeznaczone do utylizacji, w tym odpady komunalne). CPECH przewiduje wszechstronne wykorzystanie biomasy pochodzącej z różnych źródeł, jak również dywersyfikację otrzymywanych produktów o dużej wartości dodanej. W sytuacji zmian koniunktury na rynku surowców rolnych możliwe jest więc bazowanie na różnych substratach. Ponadto alternatywą może być wprowadzenie technologii produkcji tłuszczów z alg lub/i drożdży. W ramach CPECH będą ze sobą sprzężone różne instalacje umożliwiające oddziaływanie synergistyczne, pozwalające na sprawniejsze i wydajniejsze funkcjonowanie całości niż poszczególnych elementów pojedynczo. Koncepcja CPECH, przedstawiona na **rys 1.**, przewiduje następujące elementy składowe:

1. Tłocznia olejów roślinnych
2. Gorzelnia
3. Instalacja odwadniająca alkohol etylowy surowy
4. Instalacja syntezy estrów etylowych lub metylowych wyższych kwasów tłuszczowych z tłuszczów roślinnych lub zwierzęcych.
5. Biogazownia utylizująca różne odpady, np. wywar gorzelniany, odpady rolne i poubojowe, odpady produkcyjne (np. makuchy, wysłodki, frakcję glicerynową), osady denne z oczyszczalni ścieków
6. Instalacja do zgazowywania biomasy
7. Kogeneracyjna elektrociepłownia
8. Blok instalacji oleochemicznych.

Produkty, które mogą być wytwarzane przez CPECH w części paliwowo - energetycznej:

1. Estry etylowe lub metylowe wyższych kwasów tłuszczowych przeznaczone do:
 - a) wykorzystania do napędu kogeneracyjnych jednostek prądotwórczych wolnoobrotowych silników Diesla sprzężonych z generatorami prądu elektrycznego i/lub
 - b) wykorzystania jako składnika tzw. etylowego (REE) lub metylowego (RME) biodiesela do zastosowań transportowych
2. Pasze roślinne – np. makuchy rzepakowe lub wysłodki cukrownicze
3. Bioetanol - o zawartości 99,8%
4. Biogaz - otrzymywany w procesach fermentacji metanowej z wywaru gorzelnianego, frakcji glicerynowej, makuchów, słomy, liści, gnojowicy, osadów dennych z oczyszczalni ścieków, odpadów poubojowych itd.
5. Syngaz otrzymywany w wysokotemperaturowych (500–650 °C) niekatalitycznych beztlenowych procesach zgazowywania biomasy do mieszaniny CO (27– 33%), H₂ (8-10%) CH₄ (3-4 %) oraz N₂ (reszta).

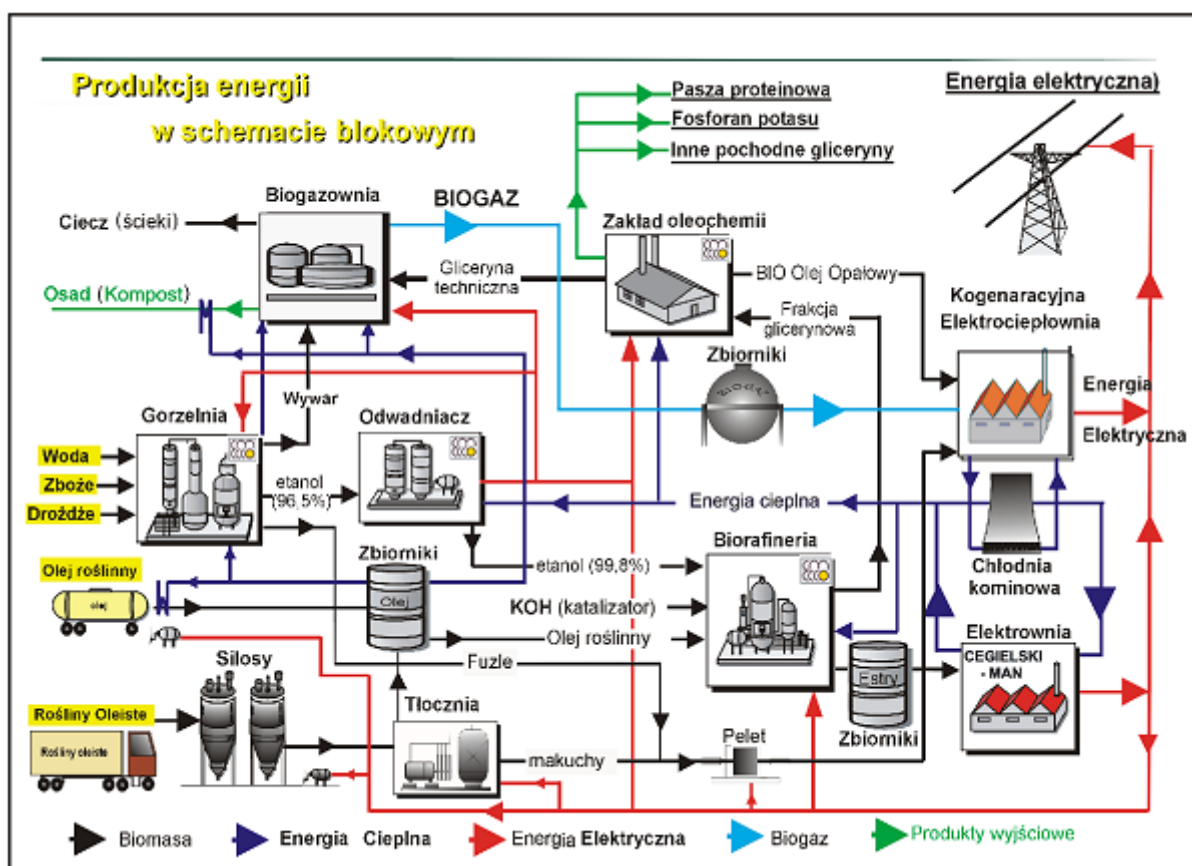
6. Energia elektryczna – uzyskiwana głównie w systemach kogeneracyjnych z:
 - a) estrów etylowych lub metylowych
 - b) biomasy stałej (słoma, makuchy, zrębki)
 - c) „frakcji energetycznej” uzyskiwanej w procesie rozdziału frakcji glicerynowej (odpadu przy produkcji estrów etylowych lub metylowych)
 - d) ciekłych produktów typu oleju opałowego otrzymywane jako produkt beztlenowej katalitycznej pirolizy biomasy, w tym pirolizy organicznej wg technologii prof. Christiana Kocha (Scheirs 2006)
 - e) syngazu otrzymywanego podczas beztlenowej katalitycznej pirolizy biomasy
 - f) ciekłego odpadu z produkcji bioetanolu tzw. oleju fuzlowego
 - g) biogazu

Produkty, które mogą być wytwarzane przez CPECH w części chemicznej:

1. produkty rozdziału tzw. frakcji glicerynowej
 - a) gliceryna techniczna lub po dalszym oczyszczeniu farmaceutyczna na potrzeby przemysłu kosmetycznego, farmaceutycznego czy też materiałów wybuchowych
 - b) substytut oleju opałowego
 - c) kwaśny fosforan potasu / KH_2PO_4 / jeden z podstawowych składników nowej generacji tzw. inteligentnych nawozów sztucznych, surowiec do produkcji kryształów ferroelektrycznych itp.
2. środki czyszczące na bazie surowej frakcji glicerynowej i estrów
3. rozpuszczalniki biodegradowalne, a w tym octany glicerolu
4. mono i diglicerydy
5. fosfolipidy typu lecytyny
6. produkty uzyskiwane drogą biotechnologiczną takie jak drożdże paszowe, kwas cytrynowy, kwas szczawiowy, erytrytol itp.
7. detergenty niejonowe – efekt polietoksylicacji estrów etylowych
8. nowej generacji smary biodegradowalne
9. biodegradowalne, przyjazne środowisku plastyfikatory

Wymieniona lista produktów nie jest kompletna - teoretyczne możliwości produkcyjne są nieograniczone. Olbrzymia różnorodność możliwych do uzyskania produktów jest bardzo istotna, gdyż w ramach zmieniającej się sytuacji rynkowej pozwala zapewnić rentowność i zbyt produktów.

Celem pracy jest przedstawienie koncepcji CPECH i dokładniejsze opisanie wybranych jego elementów, w szczególności wytwarzania estrów etylowych, zakładu oleochemii i biogazowni. Ze względu na potencjalnie dużą różnorodność substratów, niezbędne będzie modelowanie umożliwiające optymalizację wykorzystania substratów i procesu funkcjonowania biogazowni. W tym celu zbudowane zostało specjalne stanowisko badawcze, na którym testowane były różne substraty, a wyniki wykorzystane do modelowania.



Rys. 1. Schemat ideowy działania CPECH.

Instalacja do transestryfikacji trójglicerydów

Kluczowym elementem w CPECH jest, obok elektrowni wytwarzającej energię elektryczną, biorafineria wytwarzająca paliwo ciekłe - estry etylowe wyższych kwasów tłuszczowych (WKT) napędzające silniki diesla (główne elementy wytwórcze prądu w elektrowni sprzężone z generatorami). Zaletami wyboru alkoholu etylowego zamiast metylowego jako surowca do produkcji biodiesla są:

1. Wszystkie podstawowe surowce używane w tym CPECH pochodzą ze źródeł odnawialnych, zatem stanowią biomasę (są produktem lub odpadem rolniczym),
2. Ester etylowy posiada wyższą od estru metylowego kaloryczność ze względu na obecność w jego cząsteczce jednego więcej atomu węgla,
3. Produkty niepełnego spalania estrów etylowych, w przeciwieństwie do metylowych, nie zawierają potencjalnie szkodliwych substancji takich jak formaldehyd czy rodniki metylowe,
4. Ester etylowy charakteryzuje się niższą od metylowego temperaturą krzepnięcia, co ma niebagatelne znaczenie szczególnie w zimie ze względu na temperaturę mętnienia, blokady zimnego filtra czy też krzepnięcia.
5. Ester etylowy jest całkowicie biodegradowalnym paliwem, ponieważ wszystkie zawarte w nim atomy pochodzą ze źródeł naturalnych.

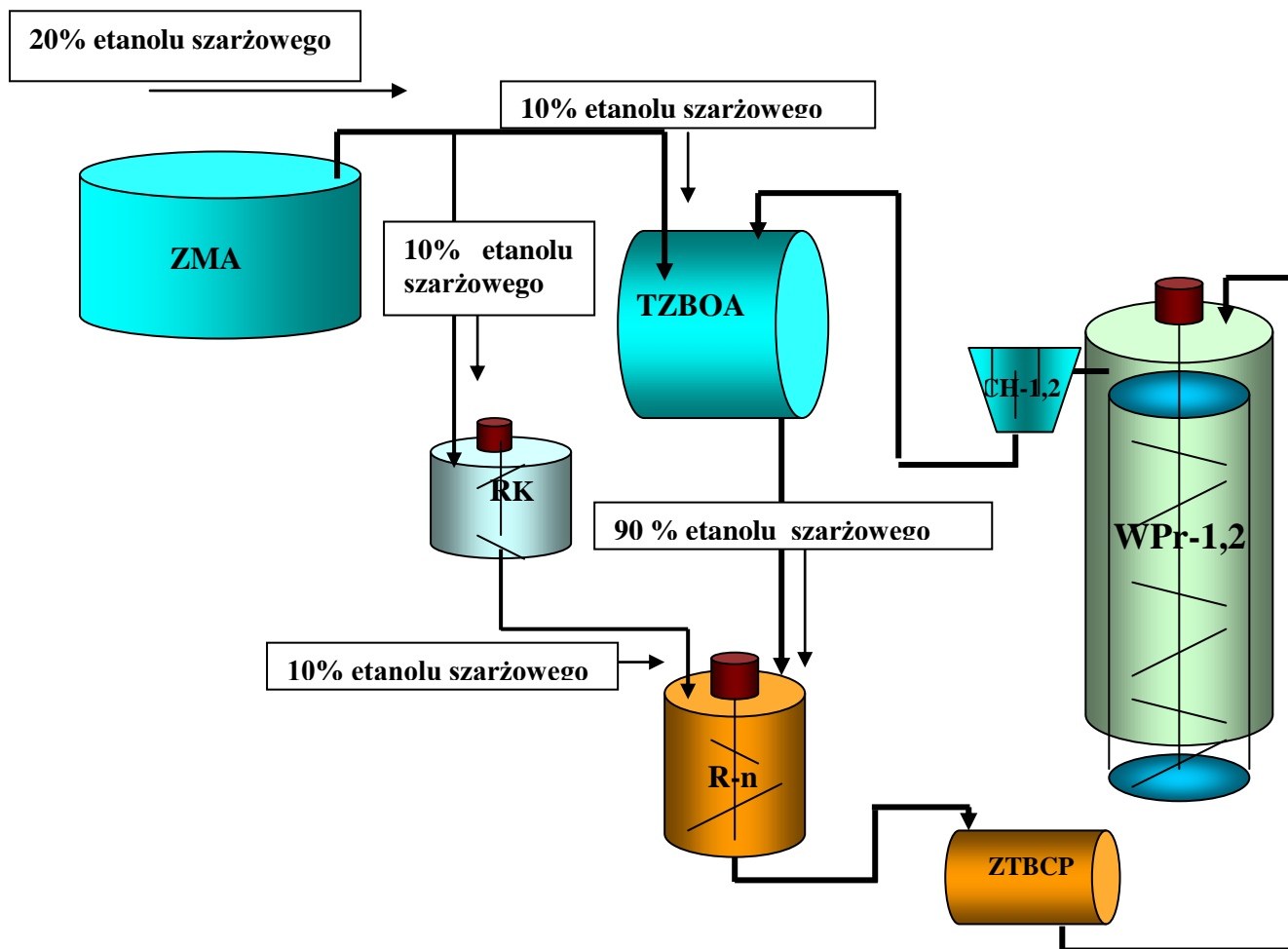
Z chemicznego punktu widzenia proces otrzymywania bioestrów oparty jest na reakcji transestryfikacji tłuszczów roślinnych i zwierzęcych za pomocą odpowiedniego bezwodnego (99,8%) alkoholu etylowego w obecności zasadowego homogenicznego katalizatora, jakim jest wodorotlenek potasu KOH. W wyniku tej reakcji po dopędzeniu nadmiaru alkoholu pojawiają się dwie oddzielne ciekłe frakcje;

hydrofobowa frakcja surowego estru o mniejszej gęstości (ok. $0,87 \text{ g/cm}^3$) i lepkości oraz frakcja hydrofilowa, tzw. frakcja glicerynowa o większej gęstości (ok. $1,0 \text{ g/cm}^3$) i znacznie większej lepkości.

Oryginalna technologia i instalacja została opracowana, zbudowana i przetestowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego przez prof. dr hab. Huberta Kołodzieja, mgr inż. J. Fałata, inż. Stanisława Strzeleckiego i mgr inż. M. Rewolte. Jest to instalacja w skali ćwierć-technicznej o wydajności ok. 1 t/dobę przy pracy dwuzmianowej. Zaletami tej technologii są:

1. Niskie nakłady energetyczne potrzebne do przeprowadzenia wszystkich etapów produkcji (transestryfikacja $15 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$, odpęd nadmiaru alkoholu – $50 \text{ }^\circ\text{C}$)
2. Ciągłość produkcji
3. Uniwersalność – (możliwość wykorzystania tłuszczu różnej jakości i pochodzenia oraz syntezy zarówno estrów etylowych, jak i metylowych),
4. Jednostopniowy etap transestryfikacji,
5. Oczyszczanie produktu bez użycia wody (spełnienie norm paliwowych bez dodatkowych nakładów)
6. Zagospodarowanie 100% odpadów produkcyjnych (poprawa bilansu ekonomicznego procesu oraz zachowanie norm ochrony środowiska).

Opracowana technologia oraz instalacja przedstawiona została na rysunku 2. Innowacyjność rozwiązania technologicznego związana jest z obiegiem alkoholu etylowego lub metylowego, stosowanego w znacznym ($1 : 12 - 16$) nadmiarze. Nadmiarowy alkohol oddestylowywany jest w sekcji odpędu (WPr-1,2) i zawracany do technologicznego zbiornika buforowego (TZBOA). Przed każdą kolejną szarżą syntezy estrów następuje uzupełnienie alkoholu w zbiorniku buforowym ze zbiornika magazynowego (ZMA) w objętością odpowiadającą ilości alkoholu zużytego w reakcji transestryfikacji. Pozwala to na właściwe dozowanie alkoholu do jednego z dwu reaktorów (R-1,2) w sekcji syntez estrów. Taki system sterowania przepływami mas alkoholu pozwala na zachowanie ciągłości procesu produkcyjnego.



Rys. 2 Technologia i schemat instalacji do syntezy estrów kwasów tłuszczowych
 ZMAE – zbiornik magazynowy alkoholu etylowy / metylowy, RK – reaktor przygotowawczy roztworu katalizatora, ZTBOAE – obiegowego alkoholu etylowego 99,8%, R-n – reaktory procesów transestryfikacji zbiornik technologiczny buforowy, ZTBCP – zbiornik technologiczny buforowy cieczy poreakcyjne, WPr-n – wyparki próżniowe molekularne, CH – chłodnice /płytkowe wymienniki ciepła/ – skraplarki etanolu

Proces wybielania prowadzony jest w specjalnie zaprojektowanym zestawie filtrów membranowych połączonych z reaktorem z zamontowanymi lampami UV oraz systemem lustrzanych powierzchni, po których spływają grawitacyjnie podawane od góry za pomocą pompy bioestry. Proces wybielania wykorzystuje degradacyjny wpływ światła w zakresie głównie UV na barwne zanieczyszczenia otrzymywanych estrów, np. chlorofil, witaminy; a, d, e itp. Proces ten przebiega w obiegu zamkniętym w szeregu cykli, co realizuje się poprzez stałe zawracanie określonej porcji estrów przez pompę aż do momentu, gdy spektrofotometryczny czujnik zakończy proces. W trakcie wybielania na dnie reaktora zbierają się zanieczyszczenia powodujące intensywną barwę estrów w formie gęstej żywicznej cieczy, którą od czasu do czasu usuwa się z reaktora. Podczas procesu wybielania bioestry nagrzewają się, więc po jego zakończeniu kierowane są one do wymienników ciepła w celu ich schłodzenia, a przy okazji wykorzystania tego ciepła.

Kolejną cechą charakterystyczną technologii jest stosowanie w każdej praktycznie sekcji strumienia azotu. Azot nad cieczą nie dopuszcza do niekorzystnych

reakcji epoksydacji tlenem z powietrza wiązań enowych w nienasyconych kwasach tłuszczowych oraz zapobiega dostawaniu się wody do alkoholu bezwodnego i dwutlenku węgla do wodorotlenku potasu. Zastąpienie tradycyjnych reaktorów wyposażonych w mieszadła na rys. 2 (reaktory **R-1,2,3**) reaktorami kawitacyjnymi pozwala na znacznie zmniejszenie gabarytów i skrócenie czasu reakcji transestryfikacji.

Na podstawie przedstawionej koncepcji wybudowano instalację w skali ćwierci przemysłowej znajdująca się na terenie Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (wydajność dobową to 500 l estrów etylowych). Doświadczenia z pracy tej mini instalacji przeniesione zostały na uruchomioną w grudniu 2008 roku instalacją do produkcji estrów WKT w przedsiębiorstwie pod nazwą ZAKŁAD BIOPALIW PŁYNNYCH 'WOMAREX' w Giebułtowie gm. Mirsk należącym do firmy o tej samej nazwie. Wydajność tej instalacji to 30 000 t/rok. Instalacja ta charakteryzuje się dużo niższym kosztem w porównaniu z konkurencyjnymi systemami produkcji niemieckiej oraz dużym stopniem automatyzacji. Paliwo uzyskiwane w instalacjach opartych na projekcie opracowanym przez naukowców z Uniwersytetu Wrocławskiego charakteryzuje się wysoką jakością o czym świadczą: świadectwo jakości Nr.58/2008 wydane przez Instytut Wojsk Lotniczych w Warszawie zgodny z rozporządzeniem MR i RW z dnia 06.01.2001 r. (Dz.U.Nr1,poz.13). Parametry produktu przedstawia tabela 1 (na podstawie badań przeprowadzonych przez Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej).

Tabela 1.
Wyniki analizy jakościowej estrów etylowych przeprowadzonej przez Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej

L. P	WYMAGANIA		WYNIK	WYNIK	WYIKI
			I czysty ester	I 2/3 estru	1/3 estru
1	Gęstość w 15°C	g/cm ³	0,876	0,862	0,847
2	Gęstość w 20°C	g/cm ³	0,873	0,859	0,844
3	Liczba cetylowa		---	51	51,5
4	Lepkość kinetyczna w 40C	mm ² / s	4,53	4,02	3,51
5	Temperatura zapłonu	°C	51	52	53
6	Temperatura mętnienia	°C	-11	-13,5	-15
7	Temperatura krzepnięcia	°C	-23	-31	-35
8	Temperatura zablokowania zimnego filtra	°C	-12	-15	-17
9	Zawartość wody	mg/k g	50	63	72
10	Zawartość stałych ciał obcych	mg/k g	nie zawiera	nie zawiera	nie zawiera
11	Skład frakcyjny				
	- początek destylacji		~250	175	155
	- do temperatury 250°C, destyluje	%	0	14	29
	- do temperatury 350°C, destyluje	%	90	90	90

- do temperatury 370°C, destyluje	%	---	---	---
12 Zawartość siarki	%	<0,01	<0,01	<0,01
Badania korodujące na płytce miedzianej		1a	1a	1a
13 (100°C, 3h)				

Zakład oleochemii

W instalacjach sekcji oleochemicznej realizuje się idea zamiany mineralnych wyczerpywanych surowców chemicznych jakimi są gaz ziemny, ropa naftowa czy węgiel kamienny na surowce przemysłu chemicznego, w tym petrochemicznego.

Oleochemia to dział chemii zajmujący się związkami wywodzącymi się z naturalnych tłuszczów roślinnych i zwierzęcych oraz naturalnych wosków. Omawiany zakład jest opcjonalną sekcją **CPECH**, mogącą w znaczący sposób podnieść rentowność działania przedsiębiorstwa poprzez sprzedaż wysoko przetworzonych produktów otrzymywanych z surowców naturalnych, często odpadowych, jakim jest np. frakcja glicerynowa. Potencjalnymi klientami w tej dziedzinie są: przemysł kosmetyczny, farmaceutyczny i chemiczny. W zakładach oleochemii można wyróżnić trzy podstawowe bloki instalacji:

1. Blok instalacji przerabiających odpadową frakcję glicerynową
2. Blok instalacji do przerobu i wykorzystania estrów etylowych **WKT**
3. Blok instalacji do przerobu i wykorzystania tzw. oleju fuzlowego.

W blokach tych przerabiane są na pożyteczne wyroby chemiczne produkty powstające w dwu podstawowych elementach **CPECH**: bioetanolu i wydziału transestryfikacji.

Odpad glicerynowy jako surowiec chemiczny i energetyczny

Głównym odpadem (ok. 20% masy użytego oleju rzepakowego) w sekcji syntezy estrów etylowych jest tzw. frakcja glicerynowa. Odpad ten znajduje w CPECH pełne zastosowanie praktyczne. Istnieje kilka opcjonalnych rozwiązań jego wykorzystania: jako substratu chemicznego lub jako nośnika energetycznego. Oprócz gliceryny w odpadzie znajdują się również w znacznych ilościach mydła potasowe, a także pewna ilość zemulgowanego w tej fazie estru (3-4 % całkowitej masy estru). W mniejszych ilościach obecna jest także: lecytyna, białka, peptydy i resztki fosfolipidów, w tym o właściwościach żelujących, barwniki naturalne (np. chlorofil), antocyjany, karetonoidy, witaminy rozpuszczalne w wodzie i inne naturalne związki organiczne.

Odpad glicerynowy może być substratem do produkcji drożdży paszowych, np. przy wykorzystaniu opatentowanej technologii, opracowanej przez zespół pod kierownictwem prof. Waldemara Rymowicza na Wydziale Biotechnologii Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu.

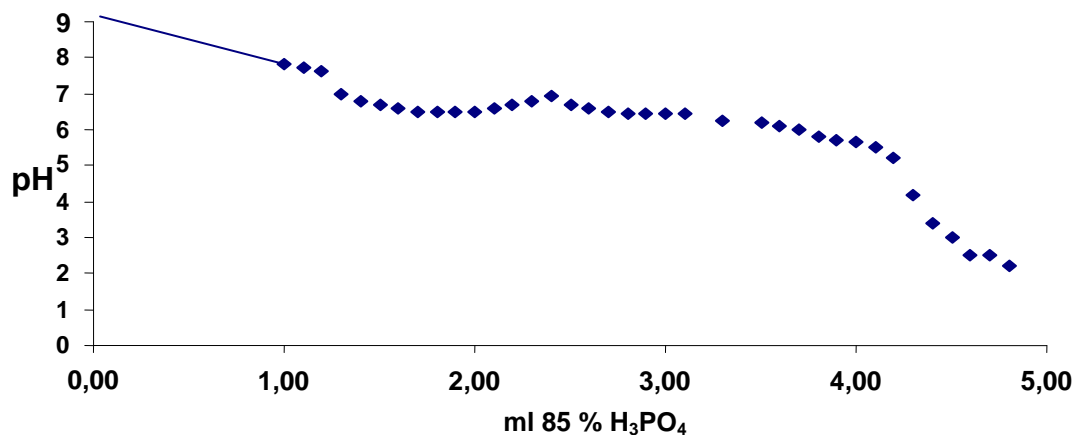
Zaszczepienie szczepem *Yarrowia lipolytica* ATCC 8661 zarówno surowej frakcji glicerynowej, jak i glicerolu technicznego otrzymanego po chemicznym rozdziale tej frakcji, prowadzi do wytworzenia znacznej ilości biomasy, która po wysuszeniu stanowi znakomite źródło białka przy komponowaniu pasz treściwych, zastępując stosowane dotychczas mączki pochodzenia zwierzęcego. Wydajność procesu jest bardzo wysoka. Z jednej tony odpadowej frakcji glicerynowej otrzymuje się do 1,3 tony suchej masy drożdżowej, a zawartość białka sięga nieco ponad 50% przy ok. 8% zawartości tłuszczów głównie (80%) zawierających reszty niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych z grupy ω -3, 6.

Odpad glicerynowy surowy może być spalany w elektrociepłowni w kotłach olejowych, jednak ze względu na znacznie niższą względem oleju opałowego wartość kaloryczną gliceryny, która występuje w tym odpadzie w znacznych ilościach oraz ze względu na obecność potasu lepiej wykorzystać jest go jako lepiszcze w brykietach.

Rozdział odpadu glicerynowego

Opracowana została oryginalna metoda rozdziału chemicznego odpadu glicerynowego oraz wyodrębniania i oczyszczania gliceryny zawartej w tym odpadzie. Cechą charakterystyczną tej metody jest zupełny brak ścieków przemysłowych. Stosując ją uzyskuje się trzy frakcje, z których dwie pierwsze mogą być użyte w zakładzie oleochemii jako surowce chemiczne lub sprzedawane na wolnym rynku. Doświadczenia przeprowadzono na pilotowej instalacji do rozdziału odpadu glicerynowego na potrzeby niewielkiego zakładu k. Jawora, produkującego estry metylowe z oleju rzepakowego. Rozdzielając tą metodą surowy odpad glicerynowy otrzymuje się;

1. Glicerynę surową, tzw. techniczną (95 - 96%), którą można sprzedawać do różnorodnych zastosowań albo zastosować jako surowiec do biotechnologicznej syntezy kwasów cytrynowego, szczawiowego i ich soli, erytritoli lub mono di i trójglicerydów.
2. Frakcję zawierającą odpadowy ester etylowy, tzw. frakcję energetyczną, z rozpuszczonymi w nim w ilości ok. 55-60 % wolnymi kwasami tłuszczowymi (w przypadku oleju rzepakowego jako surowca do produkcji biodiesla dominuje kwas oleinowy). Frakcja ta może stanowić znakomity substytut oleju opałowego (30 GJ/kg). Można być także źródłem wolnych kwasów tłuszczowych dla przemysłu kosmetycznego i farmaceutycznego lub składnikiem biodegradowalnych mieszanin myjących oraz smarów.
3. Stały fosforan potasu KH_2PO_4 - cenny nawóz potasowo fosforowy. Jest on podstawowym surowcem do wytwarzania w Morawicy k. Kielc „inteligentnego” nawozu typu „Kompleksor”



Rys. 3. Przebieg zmian wartości pH cieklej frakcji glicerynowej podczas miareczkowania jej 85% kwasem fosforowym.

Na rysunku 3 pokazano krzywą przebiegu zmian wartości pH cieklej frakcji glicerynowej podczas miareczkowania kwasem fosforowym. Krzywa ta pozwala na wyznaczenie ilości kwasu fosforowego potrzebnego do pełnego, efektywnego rozdziału frakcji glicerynowej na poszczególne produkty (fazę energetyczną, glicerol techniczny i nawóz (KH₂PO₄))

Ponieważ ilość każdego z tych produktów nie jest stała (m.in. zależy od rodzaju oleju), w praktyce produkcyjnej takie miareczkowanie należy przeprowadzić dla każdej otrzymanej partii tej frakcji.

Bilans oraz skład ilościowy produktów rozdziału frakcji glicerynowej

Bilans mas oraz skład ilościowy produktów należy rozważać w dwu kategoriach;

1. jako metodę bez odzyskiwania całego glicerolu (część glicerolu pozostaje w mieszaninie z kwaśnym fosforanem potasu)
2. jako metodę z odzyskiwaniem całego glicerolu poprzez cykliczne frakcjonowaną i ekstrakcję, łatwo lotnym rozpuszczalnikiem organicznym.

Badania ilościowe produktów uzyskanych metodą rozdziału opracowaną na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego wykazały, że ze 100 kg frakcji glicerynowej otrzymuje się średnio:

- a) 43,2 kg roztworu wolnych kwasów tłuszczowych w resztkach estrów etylowych
- b) 39,1 kg gliceryny technicznej
- c) 17,0 kg kwaśnego fosforanu potasu zawieszzonego w glicerynie techn.

W drugim przypadku, gdy poprzez proces ekstrakcji całkowicie odzyskuje się glicerol z odwirowanej jego mieszaniny z kwaśnym fosforanem potasu, w wyniku rozdziału 100 kg frakcji otrzymuje się:

- a) 43,2 kg roztworu wolnych kwasów tłuszczowych,
- b) 49,5 kg gliceryny technicznej,

c) 6,6 kg KH_2PO_4 .

Resztę (ok. 0,7%) stanowią zanieczyszczenia różnymi substancjami pochodzenia biologicznego (np. barwniki, polifenole, lecytyna i inne fosfolipidy, cjanoglikozydy, witaminy itd.).

Jak wynika z wcześniejszych ustaleń, optymalny rozdział frakcji glicerynowej na tzw. frakcję energetyczną, glicerol techniczny i kwaśny fosforan potasu KH_2PO_4 uzyskuje się po dodaniu do niej od 4,3 – 4,5% objętościowo 85% kwasu fosforowego względem rozdzielanej frakcji glicerynowej.

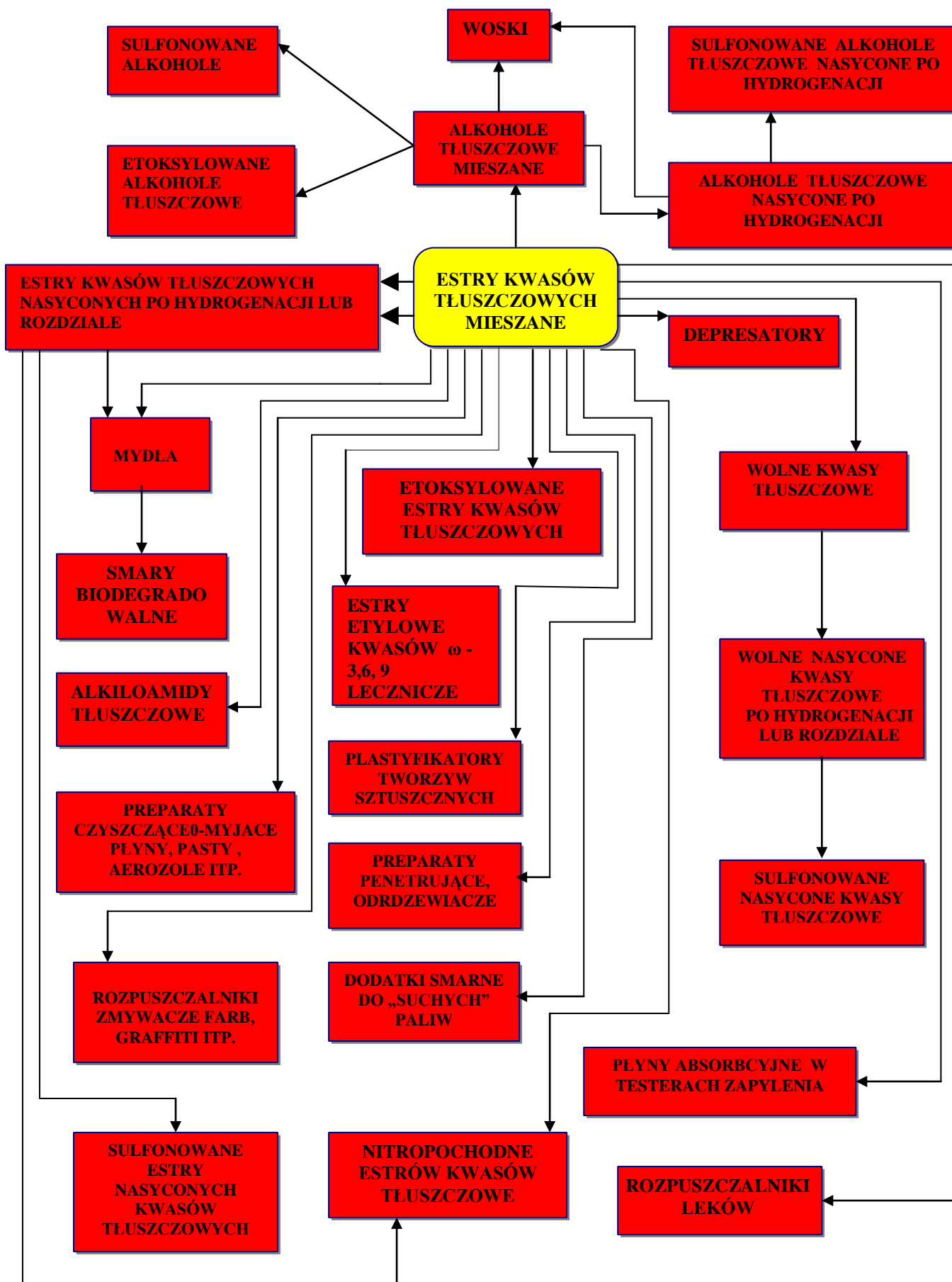
Estry wyższych kwasów tłuszczowych jako surowce chemiczne

Produkcja estrów jako surowca chemicznego jest bardzo opłacalna, gdyż w zależności od koniunktury na biopaliwa część syntezowanego estru może być kierowana w CPECH do produkcji innych substancji chemicznych na terenie zakładu oleochemii. Możliwości produkcyjne przedstawione zostały na rys. 4

Sz szczególnie interesujące są smary biodegradowalne. Są one przedmiotem prowadzonych aktualnie badań. Opracowano technologię otrzymywania następujących produktów:

1. zwykłych maszynowych olejów lub smarów,
2. smarów przewodzących prąd,
3. wysokowytrzymałych smarów zawierających dwusiarczek molibdenu,
4. nowej generacji **smarów magnetycznych** - dotąd na świecie nie znanych, których własności m.in. uniemożliwią proces gubienia smaru podczas pracy np. łożyska.

Na szczególną uwagę zasługują również preparaty czyszcząco-myjące trudne zabrudzenia: pasty, płyny i aerozole. Produkcja środków biodegradowalnych naturalnego pochodzenia ma olbrzymie znaczenie dla środowiska naturalnego. Jako surowce podstawowe będą służyć tu produkty i odpady z innych sekcji Centrum, a w tym estry etylowe (wariantowo inne) wyższych kwasów tłuszczowych (**WKT**), frakcja glicerynowa, w tym mydła potasowe, wolne kwasy tłuszczowe, oczyszczona gliceryna, lekkie alkohole z zakładu rozdziału fuzli itp.



Rys. 4. Możliwości wykorzystania estrów w zakładzie oleochmii.

Biogazownia

Pierwotny projekt CPECH zakłada wykorzystywanie nasion jadalnych roślin oleistych jako substratu do produkcji estrów WKT. Dzięki takiemu rozwiązaniu makuch, stanowiący 57% masy ziarna rzepaku, może być wykorzystany jako pasza i odsprzedawany, co wpływa znacząco na poprawienie bilansu ekonomicznego. Jednakże istnieje również możliwość przetwarzania w centrum niejadalnych roślin oleistych (takich jak *Jatropha curcas*) lub odpadów bogatych w tłuszcze. Taki surowiec może być korzystny z uwagi na dużo niższy koszt. W takim przypadku sprzedaż w formie paszy stałej materii organicznej powstałej na skutek usunięcia oleju z tych substratów jest niemożliwa. Możliwa jest jednak utylizacja tychże substancji jako suplementu do podstawowego wsadu dla biogazowi, którym jest wywar gorzelniany. Poza makuchami możliwe jest również przetwarzanie do biogazu innych pół produktów powstających w CPECH. W tabeli 2 zebrano przykładowe dane literaturowe dotyczące utylizacji tych substancji.

Tabela 2.
Przykładowe dane dotyczące fermentacji metanowej wybranych substratów.

Substrat	Uzysk biogazu [m ³ /kgVS]	Typ fermentacji	Możliwe obciążenie reaktora [gVS/l/d]	Źródło
Wywar gorzelniany	0,28	Ciągła CSTR	3,60	(Borja, MartÃ-n et al. 1994)
Glicerol	0,28 (CH ₄)	Okresowa	0,38	(Siles L3pez, Mart3n Santos et al. 2009)
Glicerol	0,53 (CH ₄)	Ciągła CSTR	0,43	(Fountoulakis and Manios 2009)
Wytłoki <i>J.curcas</i>	0,31	Ciągła USAB	1,85	(Staubmann, Foidl et al. 1997)

Należy jednak pamiętać, że zmiana substratu, jaki używany jest w biogazowni wiąże się z koniecznością adaptacji mikroorganizmów od nowych warunków żywieniowych. Przy zbyt gwałtownych fluktuacjach w składzie pożywienia proces fermentacji może się załamać na skutek zachwiania delikatnej równowagi tego ekosystemu.

W celu możliwej minimalizacji ryzyka związanego ze zmianami w składzie substratów stosowanych w biogazowi zbudowano stanowisko laboratoryjne przeznaczone do badania procesu fermentacji metanowej (Jabłoński, Krasowska et al. 2011). Na stanowisku tym mogą być realizowane następujące zadania:

- Wyznaczania potencjału metanogenego poszczególnych substratów,
- Optymalizacji metanogenezy,
- Opracowywania zależności produkcji biogazu od różnych czynników fizykochemicznych na potrzeby modelowania,
- Izolacji i charakteryzacji szczepów w procesie produkcji biogazu,
- Charakterystyki szczepów pod kątem przygotowania szczepionek,
- Opracowania scentralizowanego i rozproszonego systemu zarządzania i kontroli biogazowni z wykorzystaniem topologii sieci komunikacyjnej mieszanej.

Stanowisko to zostało wykonane w ramach projektu *Innowacyjna Gospodarka POIG.01.01.02-00-016/08*, „Modelowe kompleksy agroenergetyczne jako przykład kogeneracji rozproszonej opartej na lokalnych i odnawialnych źródłach energii” 2008-2012.

Składa się ono z układu trzech bioreaktorów, w których prowadzona jest fermentacja metanowa oraz sterownika mikroprocesorowego odpowiedzialnego za zbieranie danych z czujników, jak również sterowanie pompami, mieszadłami i temperaturą. Stanowisko badawcze zostało zaprojektowane w sposób umożliwiający łączenie reaktorów w dowolny sposób. Naczynia fermentacyjne mogą być łączone szeregowo lub równolegle, a także działać jako indywidualne jednostki. W układzie zastosowano trzy fermentory typu USAB o pojemności całkowitej 20 l, wykonane z polimetakrylanu metylu (pleksi). Bioreaktory wyposażono w zawory służące do regulacji objętości roboczej, dzięki czemu możliwe jest regulowanie hydraulicznych czasów retencji (HRT) przy zachowanym przepływie pożywki. Temperatura wewnątrz bioreaktorów jest regulowana dzięki płaszczowi wodnemu. Układ może pracować w zakresie temperatur od 20 do 65 °C. Bioreaktory wyposażono w porty do dozowania pożywki oraz związków regulujących pH, port do pobierania próbek oraz ujście gazów. Usuwanie płynu z bioreaktorów odbywa się na zasadzie przelewowej. Bioreaktory wyposażono w następujące czujniki: termometr wgłębny, elektrodę do pomiaru pH, ultradźwiękowy czujnik poziomu cieczy oraz analizator gazów wylotowych. Możliwe jest także zainstalowanie dodatkowych czujników, np. elektrod jonoselektywnych, służących do pomiaru stężenia poszczególnych jonów (S^{2-} , Cl^- , Fe^{2+} , Na^+ itp.).

Mieszadła wolnoobrotowe ze sprzęgłem magnetycznym ułatwiają zachowanie gazoszczelności zbiorników fermentacyjnych. Układ sterujący reguluje prędkość mieszania (od 0 do 100 rpm) oraz czas pracy mieszadeł. Do dozowania pożywki i związków regulujących kwasowość zastosowano pompki membranowe o wydajności od 0 do 1500 cm³/h.

Do sterowania pracą bioreaktorów zastosowano mikroprocesorowy sterownik PLC SIMATIC S7-200. Nadzorowanie pracy systemu odbywa się przy pomocy wbudowanego panelu dotykowego lub z poziomu podłączonego komputera dzięki oprogramowaniu SCADA. Zastosowanie sterownika PLC SIMATIC S7-200 umożliwia współpracę z szeroką gamą urządzeń (sensorów, pomp dozujących, komputerów i innych).

Informacja wymieniana jest przy pomocy zintegrowanych portów komunikacyjnych z prędkością od 1 do 187 kbit/s. Mikroprocesorowy sterownik PLC SIMATIC S7-200 obsługuje:

1. 12 kanałów wejść analogowych;
2. 4 kanały wyjść analogowych;
3. 27 kanałów cyfrowych I/O

System jest dostosowany do pracy w rozbudowanych strukturach komunikacyjnych o maksymalnej liczbie uczestników 126. Uczestnikami sieci mogą być programatory, panele operatorskie, komputery oraz inne sterowniki. System

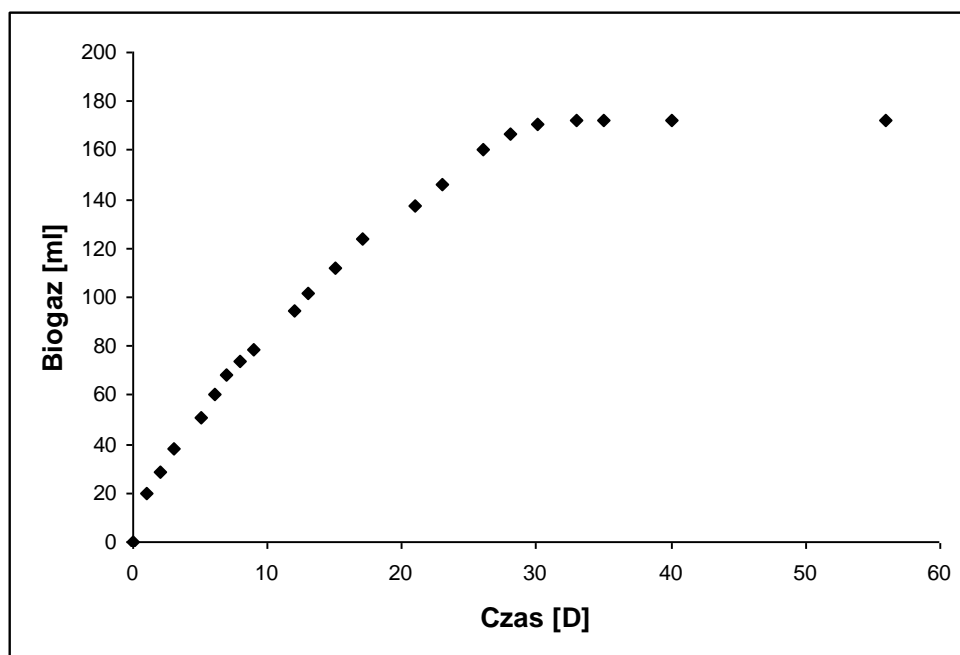
obsługuje następujące protokoły: PPI, MPI (w trybie *slave*). Porty komunikacyjne mogą również pracować w trybie Free Port (z prędkością do 115 kbit/s). Pozwala to na opracowanie własnych protokołów w standardzie ASCII dla komunikacji z urządzeniami takimi jak: modemy, drukarki, czytniki kodów paskowych, komputery itd. System może również współpracować w sieci Modbus.

Do sterowania układem z poziomu komputera podłączonego do sterownika mikroprocesorowego stworzono oprogramowanie na platformie MS, pracujące w systemie *Supervisory Control And Data Acquisition* (SCADA). Do zapisu danych wykorzystywany jest wirtualny interfejs plików, co ułatwia przetwarzanie procedur uzyskanych z innych baz danych.

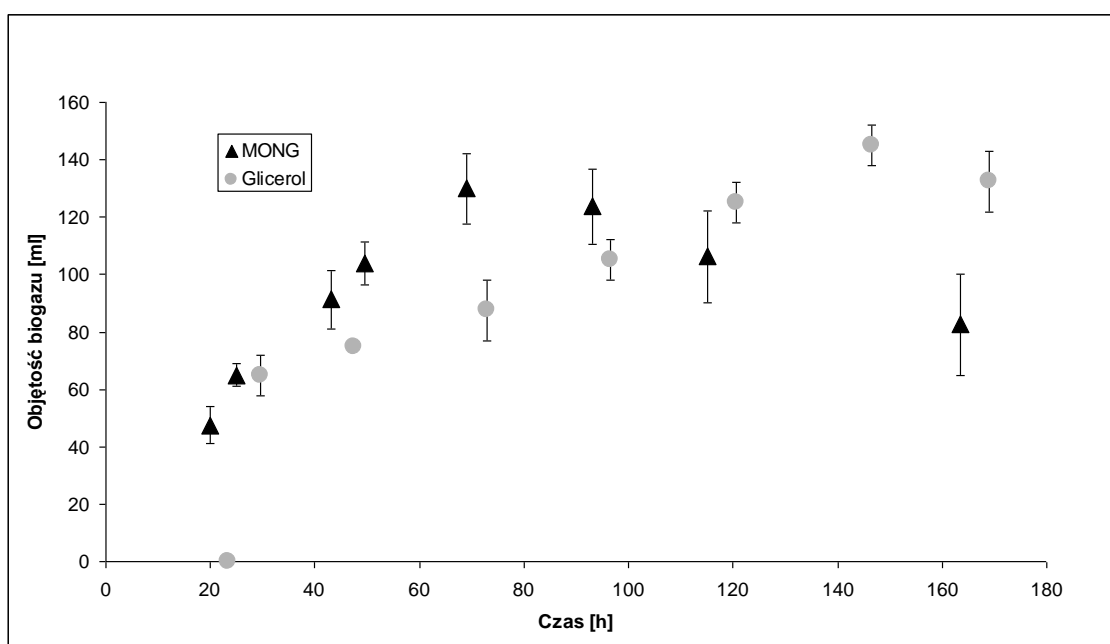
Program umożliwia podgląd danych i sterownie układem w czasie rzeczywistym, a także archiwizację i porównywanie danych historycznych na czytelnych wykresach 2D (możliwość jednoczesnego wyświetlania do 16 rejestrowanych parametrów). Oprogramowanie ma również funkcję informowania o stanach ostrzegawczych i alarmowych dla poszczególnych parametrów, co gwarantuje bezpieczny poziom kontroli operatorskiej nad przebiegiem prowadzonego doświadczenia.

Na podstawie danych eksperymentalnych uzyskanych w Zakładzie Biotransformacji Uniwersytetu Wrocławskiego ustalono, że wytloki ze względu na dużą zawartość łatwo degradowanych w środowisku beztlenowym substancji organicznych mogą stanowić bardzo wydajny substrat w produkcji biogazu. Rysunek 5 przedstawia produkcję biogazu z wycieków rośliny *Jatropha curcas* w czasie fermentacji wsadowej. Uzysk biogazu kształtuje się na poziomie około 0,39 m³/kg VS. Dlatego też zastosowanie tego rodzaju substratu jako uzupełnienia dla biogazowi utylizującej wywar pogorzelniany może w znaczący sposób poprawić wydajność produkcji biogazu.

Przeprowadzono również próby fermentacji surowej frakcji glicerynowej (MONG) pochodzącej z reakcji transestryfikacji olejów roślinnych. Wyniki ilustruje rysunek 6. Jak przedstawiono to na wykresie poniżej wydajność produkcji z MONG jest niższa w porównaniu z czystym glicerolem. Może to być spowodowane zanieczyszczeniem MONG takimi substancjami jak: wolne kwasy tłuszczowe, sole (Siles López, Martín Santos et al. 2009) lub obniżona zawartością mikroelementów niezbędnych do rozwoju mikroorganizmów (Yazdani and Gonzalez 2007).



Rysunek 5. Produkcja biogazu z wycieków rośliny *Jatropha curcas*.



Rysunek 6. Produkcja biogazu z surowej frakcji glicerynowej (MONG) oraz glicerolu w warunkach beztlenowych.

Bardzo przydatnym narzędziem w przewidywaniu dynamiki fermentacji metanowej jest modelowanie matematyczne. Zebranie danych kinetycznych dla modelu na podstawie analizy fermentacji czystych substratów pozwala na przewidywanie przebiegu procesu fermentacji przy zmiennym składzie wsadu.

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych i uniwersalnych modeli matematycznych wykorzystywanych w opisie fermentacji beztlenowej jest ADM1. Model ten pierwotnie stworzono dla potrzeb oczyszczalni ścieków i utylizacji osadów ściekowych, jednakże po modyfikacji dotyczącej recyrkulacji materii organicznej pochodzącej z obumierania bakterii możliwe jest jego zastosowanie w modelowaniu innych substratów.

Jednymi z ważniejszych parametrów opisujących proces fermentacji danego substratu organicznego są stałe kinetyczne charakteryzujące proces dekompozycji i hydrolizy. Dzieje się tak dlatego, ponieważ etapy te są często limitujące dla szybkości całego procesu fermentacji (Vavilin, Fernandez et al. 2008). Możliwe jest wyznaczenie tych parametrów na podstawie danych uzyskanych z prostych doświadczeń fermentacji okresowej, przy znajomości składu badanego substratu. Należy jednak pamiętać, że jednostką używaną w modelu ADM1 jest chemiczne zapotrzebowanie na tlen, tak więc procentowy udział poszczególnych biopolimerów musi wstępnie być konwertowany do jednostek wykorzystywanych przez model (Koch, Lübken et al. 2010).

Ponieważ proces dekompozycji i hydrolizy w reaktorach metanogennych jest wynikiem działania enzymów produkowanych przez mikroorganizmy wydaje się możliwe przyspieszenie procesu adaptacji ekosystemu do nowego substratu przez wprowadzenie do niego mikroorganizmów wytwarzających odpowiednie enzymy (Krasowska and Łukaszewicz 2007). W przypadku substratów o dużej zawartości tłuszczów (na przykład wytloki) ważną rolę w ich hydrolizie mają również związki o charakterze powierzchniowo czynnym, dzięki którym możliwe jest zwiększenie powierzchni dostępnej dla enzymów hydrolitycznych (Janek, Łukaszewicz et al. 2010).

Prezentowana koncepcja jest realizowana w postaci planowanej inwestycji w Namysłowie. W chwili obecnej kończą się prace studyjne na poziomie business planu, oraz dopasowywane są poszczególne technologie (CPECH to sprzężony system kilku zazwyczaj oddzielnie działających instalacji). Przyznano już lokalizację, równocześnie prowadzone są rozmowy z potencjalnymi inwestorami, przygotowana jest analiza środowiskowa oraz poszukiwani są wykonawcy części konstrukcyjno budowlanej.

Literatura

- Borja, R., A. MartÃn, et al. (1994). "Kinetics of methane production from wine distillery wastewater in an immobilised cell bioreactor using sepiolite as support medium." Resources, Conservation and Recycling **10**(4): 317-327.
- Fountoulakis, M. S. and T. Manios (2009). "Enhanced methane and hydrogen production from municipal solid waste and agro-industrial by-products co-digested with crude glycerol." Bioresource Technology **100**(12): 3043-3047.
- Jabłoński, S., A. Krasowska, et al. (2011). "Cascade reactor system for methanogenic fermentation." Challenges of modern technology **4**(2): 37-41.
- Janek, T., M. Łukaszewicz, et al. (2010). "Isolation and characterization of two new lipopeptide biosurfactants produced by *Pseudomonas fluorescens* BD5 isolated from

- water from the Arctic Archipelago of Svalbard." Bioresource Technology **101**(15): 6118-6123.
- Koch, K., M. Lübken, et al. (2010). "Biogas from grass silage - Measurements and modeling with ADM1." Bioresource Technology **101**(21): 8158-8165.
- Krasowska, A. and M. Łukaszewicz (2007). "Izolacja, identyfikacja oraz aktywność proteolityczna i lipolityczna mikroorganizmów arktycznych." Acta Scientiarum Polonorum: Biotechnologia **10**(3-12).
- Scheirs, J. (2006). Overview of Commercial Pyrolysis Processes for Waste Plastics. Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics, John Wiley & Sons, Ltd: 381-433.
- Siles López, J. Á., M. d. l. Á. Martín Santos, et al. (2009). "Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing." Bioresource Technology **100**(23): 5609-5615.
- Staubmann, R., G. Foidl, et al. (1997). "Biogas production from *Jatropha curcas* press-cake." Applied Biochemistry and Biotechnology **63-65**(1): 457-467.
- Vavilin, V. A., B. Fernandez, et al. (2008). "Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: an overview." Waste Manag **28**(6): 939-51.
- Yazdani, S. S. and R. Gonzalez (2007). "Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry." Current Opinion in Biotechnology **18**(3): 213-219.