MONOGRAFIE

POLITECHNIKA LUBELSKA
LUBLIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

KAWITACJA HYDRODYNAMICZNA

jako metoda zwiększania produkcji biogazu z odpadów zielarskich

Magdalena Lebiocka



KAWITACJA HYDRODYNAMICZNA

jako metoda zwiększania produkcji biogazu z odpadów zielarskich

Rada Naukowa Wydawnictwa Politechniki Lubelskiej

Przewodnicząca:
Agnieszka Rzepka

Dyrektor CINT:
Katarzyna Weinper

Przedstawiciele Dyscyplin Naukowych Politechniki Lubelskiej:
Marzenna Dudzińska
Małgorzata Franus
Arkadiusz Gola
Beata Kowalska
Grzegorz Komarzyniec
Jarosław Latalski
Tomasz Lipecki
Zbigniew Łagodowski
Lucjan Pawłowski
Natalia Przesmycka
Halina Rarot
Magdalena Rzemieniak
Arkadiusz Syta

Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej:
Magdalena Chołojczyk
Karolina Famulska-Ciesielska
Katarzyna Pełka-Smętek

MONOGRAFIE POLITECHNIKI LUBELSKIEJ

KAWITACJA HYDRODYNAMICZNA

jako metoda zwiększania produkcji biogazu z odpadów zielarskich

Magdalena Lebiocka

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI LUBELSKIEJ

Lublin 2026

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. **Maria Włodarczyk-Makuła**, Politechnika Częstochowska
prof. dr hab. inż. **Katarzyna Bernat**, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski

Autor:

dr inż. **Magdalena Lebiocka**, ORCID: 0000-0002-2445-9890
Politechnika Lubelska – ROR: https://ror.org/024zjzd49

Redaktor prowadzący: **Magdalena Chołojczyk**
Korekta językowa: **Małgorzata Stepuch**
Skład i łamanie: **Łukasz Maj**
Projekt graficzny serii: **Łukasz Maj**
Ilustracja na okładce: **Marta Zbańska**

Monografia została sfinansowana z programu projakościowego Politechniki Lubelskiej pn.: „Granty na finansowanie kosztów publikacji monografii naukowej" (Grant nr: 10/GMN/2025) oraz z Funduszu Dyscypliny FD-20/IS-6/999.

O ile nie wskazano inaczej, wszystkie ilustracje stanowią opracowanie własne autorki.

Publikacja wydana za zgodą **Rektora Politechniki Lubelskiej**

ISBN: 978-83-7947-685-5 (wersja drukowana)
ISBN: 978-83-7947-686-2 (wersja elektroniczna)
DOI: 10.35784/9788379476862
Wydawca: Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej
www.wpl.pollub.pl
ul. Nadbystrzycka 36C, 20-618 Lublin
tel. (81) 538-46-59

WYDAWNICTWO
POLITECHNIKI
LUBELSKIEJ

Książka udostępniona jest na licencji Creative Commons Uznanie autorstwa – na tych samych warunkach 4.0 Międzynarodowe (CC BY-SA 4.0)
Nakład: 50 egz.

Spis treści

Wstęp 11

1. Przegląd literatury 15

1.1. Charakterystyka biomasy lignocelulozowej 15

1.2. Metody wstępnej obróbki materii lignocelulozowej 17

1.2.1. Fizyczne metody wstępnej obróbki 18

1.2.1.1. Mielenie 18

1.2.1.2. Ekstruzja 19

1.2.1.3. Promieniowanie mikrofalowe 20

1.2.1.4. Ultradźwięki 21

1.2.1.5. Pulsacyjne pole elektryczne 22

1.2.2. Chemiczne metody wstępnej obróbki 23

1.2.2.1. Obróbka kwasami 24

1.2.2.2. Alkaliczna obróbka wstępna 25

1.2.2.3. Utlenianie 26

1.2.2.4. Obróbka z wykorzystaniem cieczy jonowych 27

1.1.2.5. Wykorzystanie rozpuszczalników organicznych 28

1.2.3. Fizykochemiczne metody wstępnej obróbki 29

1.2.3.1. Eksplozja parowa 29

1.2.3.2. Obróbka z wykorzystaniem amoniaku 29

1.2.3.3. Hydrotermoliza 31

1.2.4. Biologiczne metody wstępnej obróbki 31

1.2.4.1. Wykorzystanie grzybów i bakterii 31

1.2.4.2. Obróbka enzymatyczna 32

1.2.5. Metody zaawansowanego utleniania 33

1.2.5.1. Niekatalityczne procesy zaawansowanego uletniania 34

1.2.5.2. Katalityczne metody zaawansowanego utleniania 35

1.3. Kawitacja hydrodynamiczna 42

1.3.1. Podstawy procesu i możliwości zastosowania w inżynierii środowiska 42

1.3.2. Kawitacja hydrodynamiczna jako metoda wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej 45

1.4. Współfermentacja jako metoda intensyfikacji produkcji biogazu z biomasy lignocelulozowej 48
1.4.1. Frakcja organiczna odpadów komunalnych 49
1.4.2. Osady ściekowe 50
1.4.3. Odchody zwierzęce oraz odpady z przemysłu spożywczego 51
1.4.4. Biomasa lignocelulozowa 54

2. Cel, zakres i tezy pracy 63

3. Metodyka badań 65
3.1. Materiał badań 65
3.2. Kawitacja hydrodynamiczna odpadów zielarskich 67
3.2.1. Stanowisko badawcze kawitacji hydrodynamicznej 67
3.2.2. Założenia eksperymentu 68
3.2.3. Metody analityczne do oceny procesu kawitacji hydrodynamicznej 69
3.2.3.1. Oznaczenie zawartości ligniny, hemicelulozy i celulozy 70
3.2.3.2. Analiza monosacharydów 70
3.2.3.3. Analiza SEM 71
3.2.3.4. Analiza FT-IR/ATR 71
3.2.3.5. Analiza termograwimetryczna 71
3.3. Współfermentacja metanowa w układzie porcjowym 72
3.3.1. Przebieg procesu współfermentacji w układzie porcjowym 72
3.3.2. Stanowisko badawcze do badań w układzie porcjowym 73
3.2.4. Metody analityczne do oceny procesu współfermentacji w układzie porcjowym 74
3.4. Rozkład beztlenowy w układzie półprzepływowym 75
3.4.1. Założenia eksperymentu współfermentacji w układzie półprzepływowym 75
3.4.2. Stanowisko badawcze do badań w układzie półprzepływowym 75
3.4.3. Procedury i metody analityczne do oceny współfermentacji w układzie półprzepływowym 76
3.5. Metody interpretacji wyników badań 76

4. Wyniki badań i ich dyskusja 83
4.1. Kawitacja hydrodynamiczna odpadów zielarskich 83
4.1.1. Charakterystyka mieszaniny kawitowanej 83
4.1.2. Bilans energetyczny procesu kawitacji hydrodynamicznej 89
4.1.3. Analiza FT-IR/ATR oraz termograwimetryczna mieszaniny kawitowanej w warunkach optymalnego ciśnienia wlotowego 91
4.1.4. Struktura morfologiczna kawitowanej mieszaniny 96
4.1.5. Analiza włókna mieszaniny kawitowanej 97
4.1.6. Dyskusja wyników badań kawitacji hydrodynamicznej odpadów zielarskich 99
4.2. Badania współfermentacji osadów ściekowych oraz odpadów zielarskich 104
4.2.1. Badania współfermentacji w układzie porcjowym 104
4.2.1.1. Usuwanie związków organicznych i stabilność procesu 105
4.2.1.2. Wydajność biogazu i kinetyka procesu 107
4.2.2. Badania współfermentacji w układzie półprzepływowym 111
4.2.2.1. Obciążenie objętości reaktora ładunkiem związków organicznych oraz efektywność procesu współfermentacji 111
4.2.2.2. Stabilność procesu 114
4.2.2.3. Współczynniki amonifikacji i uwalniania ortofosforanów 117
4.2.2.4. Wydajność produkcji oraz kinetyka produkcji biogazu oraz metanu 120
4.2.3. Dyskusja wyników 124
4.2.3.1. Współfermentacja osadów ściekowych i odpadów zielarskich w układzie porcjowym 124
4.2.3.2. Współfermentacja osadów ściekowych i odpadów zielarskich w układzie półprzepływowym 129

5. Podsumowanie i wnioski 135

Bibliografia 141

Kawitacja hydrodynamiczna jako metoda zwiększania produkcji biogazu z odpadów zielarskich

Streszczenie

Celem pracy było poszerzenie wiedzy w zakresie zastosowania kawitacji hydrodynamicznej do wstępnej obróbki odpadów zielarskich oraz ich wykorzystania jako kosubstratu w procesie współfermentacji z osadami ściekowymi. W części literaturowej dokonano przeglądu aktualnego stanu wiedzy w zakresie wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej oraz jej wykorzystania w procesie fermentacji metanowej. W części badawczej dokonano oceny efektywności kawitacji hydrodynamicznej jako metody wstępnej obróbki odpadów zielarskich, w zależności od ciśnienia wlotowego oraz ich krotności przejść przez strefę kawitacji. Najkorzystniejsze rezultaty (najwyższy BI 0,47) uzyskano przy ciśnieniu wlotowym 3,5 bara i czasie 10 min, co odpowiada ok. 6-krotnemu przejściu medium przez strefę kawitacji. Następnie w celu określenia potencjału biogazowego oraz rodzaju wsadu przeprowadzono badania współfermentacji osadów ściekowych i odpadów zielarskich w układzie porcjowym. Wyniki badań współfermentacji w układzie porcjowym wykazały, że zastosowanie jako kosubstratu do osadów ściekowych odpadów zielarskich po wstępnej obróbce w dawce 1,5 g (co odpowiada wprowadzonemu ładunkowi materii organicznej na poziomie 14,7 g_{smo} dm^{-3}) pozwoliło na uzyskanie najwyższych wartości produkcji biogazu (627,5 ml g^{-1} smo) oraz udziału metanu (ponad 61%) w biogazie. W badaniach prowadzonych w układzie porcjowym nie ma możliwości zbadania wpływu parametrów operacyjnych, takich jak OLR i HRT, oraz inhibitorów stale wprowadzanych z substratem na efekty procesu. Eksperyment prowadzony wyłącznie w układzie porcjowym pozwala jedynie na określenie możliwości wykorzystania danego substratu do procesu fermentacji oraz na wstępną ocenę efektów, dlatego w kolejnym etapie przeprowadzono badania w układzie półprzepływowym, które dostarczają niezbędnych informacji umożliwiających ewentualne wdrożenie technologii w praktyce. Badania w układzie półprzepływowym wykazały, że najkorzystniejsze rezultaty osiągnięto w serii z dodatkiem 1 g kawitowanych odpadów zielarskich. Produkcja biogazu i metanu wnosiła odpowiednio 1,01 i 0,61 $m^3 \cdot kg^{-1}$ smo_{usun}. Kawitacja hydrodynamiczna jest skuteczną, energooszczędną i ekologiczną metodą wstępnej obróbki odpadów zielarskich, znacząco poprawiającą efektywność procesu ich współfermentacji z osadami ściekowymi przy zastosowaniu odpowiedniej dawki odpadów zielarskich oraz właściwie dobranych warunków operacyjnych.

Słowa kluczowe: odpady zielarskie, biomasa lignocelulozowa, kawitacja hydrodynamiczna, obróbka wstępna, współfermentacja, biogaz

Hydrodynamic cavitation as a method of increasing biogas production from herbal waste

Abstract

The aim of the paper was to broaden the knowledge on the application of hydrodynamic cavitation for the pretreatment of lignocellulosic matter in the form of herbal waste and its use as a co-substrate in co-digestion with sewage sludge. The literature part reviewed the current state-of-the-art in terms of the pretreatment of lignocellulosic biomass and its application in methane fermentation. In the experimental section, the efficiency of hydrodynamic cavitation as a pretreatment method of herbal processing waste was evaluated. Out of the analyzed inlet pressures and time intervals, the optimal results were achieved at 3.5 bar and 10 minutes (highest BI = 0,47), which corresponds to the medium passing through the cavitation zone approximately six times. Subsequently, to determine the biogas potential and the type of feedstock, co-digestion tests of sewage sludge and herbal waste were conducted in a batch system. The results of the co-fermentation studies in the batch system showed that the use of herb waste, following pre-treatment, as a co-substrate for sewage sludge at a dose of 1.5 g (corresponding to an organic matter loading of 14.7 gVS dm^{-3}) allowed for the highest biogas production values (627.5 ml g^{-1} VS) and the methane content (over 61%) in the biogas. In the studies conducted in a batch system, it is not possible to investigate the influence of operational parameters, such as OLR and HRT, as well as inhibitors constantly introduced with the substrate on the process outcomes. An experiment conducted exclusively in a batch system allows only for determining the suitability of a given substrate for the fermentation process and for a preliminary assessment of the results; therefore, in the next stage, studies were carried out in a semi-continuous system, which provide the necessary information to enable the potential implementation of the technology in practice. Studies in a semi-continuous system showed that the most favorable results were achieved in a series with the addition of 1 g of cavitated herbal waste. Biogas and methane production amounted to 1.01 and 0.61 $m^3 \cdot kg^{-1}$ VSrem respectively. Hydrodynamic cavitation is an effective, energy-efficient and environmentally friendly method for the pre-treatment of herbal waste, significantly improving the efficiency of its co-digestion with sewage sludge when using an appropriate dose of herbal waste and properly selected operating conditions.

Key words: herbal waste, lignocellulosic biomass, hydrodynamic cavitation, pretreatment, co-digestion, biogas

Wstęp

W dobie kryzysu klimatycznego i energetycznego rozwój światowej gospodarki w różnych jej gałęziach przemysłu staje przed bezprecedensowym wyzwaniem związanym ze zmniejszeniem zależności od paliw kopalnych. Światowym dylematem staje się problem alternatywnych źródeł energii, a także bezpieczeństwo energetyczne. W odpowiedzi na te kwestie Unia Europejska skupia się na przejściu na zaawansowane biopaliwa produkowane ze zrównoważonych surowców. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) RED III (2023) powzięła za cel osiągnięcie udziału energii odnawialnej w ogólnym zużyciu energii na poziomie 42,5% do 2030 roku, wraz z dodatkowymi celami sektorowymi, kluczowymi dla redukcji emisji gazów cieplarnianych. Nowatorskie podejście oparte na odpadowej biomasie lignocelulozowej, jako odnawialnym źródle energii, może stanowić rozwiązanie z wysokim potencjałem energetycznym (Abraham i in., 2020). Źródłem biomasy lignocelulozowej są odpady pochodzenia rolniczego, w tym zielarskie, odpady z przemysłu leśnego oraz frakcja organiczna odpadów komunalnych i przemysłowych (drewno, papier) (Roy i in., 2021).

Obecnie preparaty wykorzystywane w medycynie naturalnej, kosmetyki, a także zdrowa żywność przyciągają coraz większą uwagę i zainteresowanie konsumentów. Skutkuje to wzrostem zapotrzebowania na surowce ziołowe,

co prowadzi do stopniowego wzrostu ilości generowanych odpadów zielarskich (OZ). Odpady zielarskie można wykorzystywać i przerabiać w procesach brykietowania lub peletowania, a produkty tych procesów mogą być stosowane jako paliwo (spalanie) lub pasza dla zwierząt (Obidziński i in., 2017). Odpadowa biomasa lignocelulozowa pochodzenia zielarskiego, ze względu na swój skład fizykochemiczny, znaczną zawartość materii organicznej, mikro- i makroelementów oraz składników odżywczych może stanowić korzystny substrat lub kosubstrat procesu fermentacji metanowej. Według badań przeprowadzonych przez wielu badaczy biomasa lignocelulozowa charakteryzuje się wysokim potencjałem metanowym, ale jej złożona budowa może negatywnie wpływać na wydajność biogazu (Kumari i Singh, 2018; Paudel i in., 2017). Dlatego też z technologicznego punktu widzenia bardzo istotne jest zastosowanie wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej. Wstępna obróbka prowadzi do zwiększenia jej biodegradowalności poprzez zmniejszenie stopnia polimeryzacji i krystaliczności celulozy, częściową depolimeryzację i solubilizację hemicelulozy, a także degradację ligniny (Jönsson i Martín, 2016). W literaturze, w zależności od mechanizmu procesu wstępnej obróbki, wyróżniane są metody, które można sklasyfikować jako fizyczne, chemiczne, fizykochemiczne, biologiczne, zaawansowanego utleniania i kombinowane. Do metod fizycznych opisywanych w literaturze zalicza się m.in. procesy mechaniczne, jak mielenie czy ekstruzję (De la Rubia i in., 2011; Mahari i in., 2022); do chemicznych: ekstrakcję (Banvillet i in., 2021), obróbkę kwasową lub zasadową (Hafid i in., 2021; Woiciechowski i in., 2020). Do fizykochemicznych: eksplozję parową (*steam explosion*), obróbkę na bazie amoniaku (SAA, AFEX) (Zhao i in., 2020), czy hydrotermolizę [z ang. Liquid Hot Water (LHW)] (Liue i in., 2017). Wśród procesów zaawansowanego utleniania (z ang. Advanced Oxidation Processes, AOPs) wyróżnia się kawitację hydrodynamiczną lub akustyczną (Prado i in., 2022); do biologicznych zaś zastosowanie organizmów o zdolnościach lignolitycznych, w tym obróbka z wykorzystaniem mikroorganizmów, grzybów lub enzymów (Chen i in., 2023; Xia i in., 2024), a także kombinacje różnych metod (Ramachandran i in., 2020; Wu i in., 2025). Efektywna metoda wstępnej obróbki powinna charakteryzować się prostotą i opłacalnością ekonomiczną, a przy jej wyborze należy mieć na uwadze strukturę i skład substratu lignocelulozowego oraz ryzyko związane z powstawaniem toksycznych produktów ubocznych.

Procesy zaawansowanego utleniania, takie jak fotokataliza, ozonowanie, reakcja Fentona czy kawitacja mogą być skutecznie stosowane do wstępnej obróbki odpadów lignocelulozowych w tym zielarskich (Deng i Zhao, 2015). Z uwagi na opłacalność ekonomiczną i energetyczną oraz możliwość zastosowania do różnych strumieni odpadów, kawitacja stanowi obiecujące rozwiązanie w zakresie wstępnej obróbki. Zjawisko kawitacji obserwuje się najczęściej w procesach hydrodynamicznych, z udziałem ultradźwięków lub energii. Kawitacja hydrodynamiczna polega na wymuszaniu przepływu płynu przez przegrodę kawitacyjną (zwężenie, kryzę) lub wirujący element roboczy. Kawitacja akustyczna polega na przenoszeniu fal ultradźwiękowych przez ciecz. Kawitacja optyczna i cząsteczkowa jest spowodowana dostarczeniem energii, której źródłem może być silna wiązka laserowa powodująca elektrostrykcję ośrodka oraz powstanie lokalnych ciśnień (Ozonek, 2010). Kawitacja hydrodynamiczna jest obecnie szeroko stosowana w inżynierii środowiska, głównie do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków (Manusco, 2019; Darandale i in., 2023), dezynfekcji wody (Sun i in., 2020) czy obróbki osadów ściekowych (Manusco i in., 2020). W ostatnich latach pojawiły się doniesienia dotyczące możliwości jej zastosowania do wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej pochodzącej z różnych źródeł, np. młóta browarnianego, wytłoków z trzciny cukrowej czy odpadów cytrusowych (Kim i in., 2015; Montusiewicz i in., 2017; Nagarajan i Ranade, 2022; Prado i in., 2024). Istnieje jednak luka badawcza dotycząca wstępnej obróbki odpadów zielarskich z wykorzystaniem kawitacji hydrodynamicznej.

Prezentowana praca dotyczy oceny możliwości zastosowania kawitacji hydrodynamicznej jako metody wstępnej obróbki odpadów zielarskich oraz jej wpływu na wydajność biogazu i metanu w procesie współfermentacji odpadów zielarskich z osadami ściekowymi. Przedstawiono w niej przegląd aktualnego stanu wiedzy w zakresie wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej oraz jej wykorzystania w procesie fermentacji metanowej. Na podstawie eksperymentów wykazano możliwości oraz ograniczenia związane z zastosowaniem kawitacji hydrodynamicznej jako metody wstępnej obróbki odpadów zielarskich oraz ich wykorzystania jako kosubstratu współfermentacji z osadami ściekowymi. Innowacyjne osiągnięcia pracy objęto ochroną patentową (nr patentu B1 232300).

1. Przegląd literatury

1.1. Charakterystyka biomasy lignocelulozowej

W dzisiejszych czasach, gdy globalne zapotrzebowanie na energię oraz jej zużycie stale wzrasta, poszukuje się alternatywnych, odnawialnych surowców do jej wytwarzania. Biomasa lignocelulozowa, zaliczana do surowców z tzw. grupy odnawialnych źródeł energii, charakteryzuje się złożoną strukturą składającą się z trzech połączonych grup związków: celulozy, hemicelulozy i ligniny. Wysoka kaloryczność biomasy lignocelulozowej powoduje, że może być wykorzystywana w procesach konwersji, w tym bezpośredniego spalania, produkcji biogazu lub przetwarzania na ciekłe paliwa silnikowe (takie jak bioetanol lub biobutanol). Paliwa te zaliczane są do biopaliw drugiej generacji, a ich koncepcja opiera się na założeniu, że surowcem do ich wytwarzania powinna być biomasa lub inna materia odpadowa pochodzenia organicznego. Formalny podział biopaliw na odpowiednie kategorie został opublikowany w raporcie „Biofuels in the European Union, a Vision 2030 and Beyond" (2006). Biopaliwa pierwszej generacji produkowane są z roślin uprawnych, takich jak kukurydza, rzepak, trzcina cukrowa czy buraki cukrowe, których uprawa, mimo że posiadają wysoki potencjał biogazowy i stanowią grupę tzw. surowców strategicznych, może naruszyć bilans produkcji żywności. Druga generacja

biopaliw charakteryzuje się tym, że powstają w wyniku przetwarzania surowców niekonkurencyjnych z żywnością, czyli np. odpadów lignocelulozowych pochodzenia roślinnego. Według literatury biomasa lignocelulozowa ma zróżnicowany skład, zależny głównie od jej pochodzenia i obejmuje strukturę składającą się głównie z celulozy (30–70%), hemicelulozy (18–50%) i ligniny (5–25%) (Yin i Wang, 2022). W zależności od typu biomasy, polimery te są zorganizowane w skomplikowaną, niejednolitą i trójwymiarową strukturę o zmiennym składzie i udziale poszczególnych składowych. Hydrofobowość ligniny, krystaliczność celulozy oraz otoczenie jej matrycą lignino-hemicelulozową silnie związaną wiązaniami kowalencyjnymi i wodorowymi utrudnia biologiczne przetwarzanie tej biomasy (Woiciechowski i in., 2020).

Celuloza [$(C_6H_{10}O_5)_n$] to integralny i strukturalny homo-polimer biomasy lignocelulozowej, będący liniowym łańcuchem powtarzających się jednostek β-D-glukopiranozy połączonych kowalencyjnie wiązaniami β-(1,4) glikozydowymi, które nadają ścianie komórkowej sztywność i stabilność (Kumar i in., 2018). Wiązania wodorowe i siły van der Waalsa łączą sąsiadujące łańcuchy celulozy, wzmacniając ich równoległe ułożenie i tworząc strukturę krystaliczną o rozszerzonym, płaskim skręcie helikalnym oraz ograniczając dostępność enzymów (Baig, 2020; Yi i in., 2020). Hemiceluloza [$(C_5H_8O_4)_m$] to rozgałęziony hetero-biopolimer, zawierający od 50 do 3000 jednostek cukrowych, znajdujący się pod włóknami celulozowymi łączącymi mikrowłókna za pomocą wiązań niekowalencyjnych oraz pomiędzy ligniną tworzącą złożoną sieć wiązań kowalencyjnych (Speight, 2020). Pomiędzy hemicelulozą a ligniną rozpoznano co najmniej dwa rodzaje wiązań kowalencyjnych, tj. mostki kwasu diferulowego i estrowe połączenia ligniny z kwasem glukuronowym. Współdziałanie wiązań kowalencyjnych i niekowalencyjnych utrzymuje zarówno sztywność, jak i elastyczność *in situ* oraz utrudnia enzymatyczny rozkład tych związków (Zeng i in., 2017). Enzymy niezbędne do rozkładu lignocelulozy to krótkie i amorficzne struktury składające się z wysoko rozgałęzionych pentoz (ksyloza i arabinoza), heksoz (mannoza, glukoza, galaktoza), niskiej zawartości sacharydów (ramnoza i fruktoza), kwasów uronowych i grup acetylowych, połączonych ze sobą wiązaniami wodorowymi i kowalencyjnymi. Hemiceluloza posiada grupy octanowe dołączone losowo do grup hydroksylowych cukrów za pomocą wiązań estrowych i nie wykazuje struktury krystalicznej, co sprzyja

procesowi hydrolizy. Jej amorficzna natura, niski stopień polimeryzacji oraz zastosowana wstępna obróbka zwiększają możliwość zastosowania hemicelulozy w różnych gałęziach przemysłu, np. w przemyśle farmaceutycznym czy kosmetycznym. Lignina $\{[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0.9-1.7}]_x\}$ to złożony, aromatyczny trójwymiarowy biopolimer zawierający różne grupy funkcyjne, takie jak fenylopropan i niewęglowodanowe substancje polifenolowe, które stanowią ok. 10–25% całości biomasy lignocelulozowej. Ligninę tworzą długie, silnie rozgałęzione bloki heterogeniczne związane głównie wiązaniami kowalencyjnymi i wodorowymi z hemicelulozą (Scelsi i in., 2021). Obecność wielu wiązań chemicznych i łańcuchów węglowodanów sprawia, że pełni ona rolę hydrofobowego środka wzmacniającego, co utrudnia hydrolizę i zwiększa odporność materii lignocelulozowej na rozkład biologiczny (Baruah i in., 2018; Zoghlami i Paes, 2019).

Odpady zielarskie stanowią jeden z rodzajów biomasy lignocelulozowej i obejmują pozostałości roślinne, takie jak łodygi i liście, pochodzą głównie z przemysłu zielarskiego, medycznego, kosmetycznego czy spożywczego (Kolya i Kang, 2024). Odpady zielarskie ziół są najczęściej deponowane na składowiskach lub wykorzystywane jako nawozy (Kim i in., 2011), paliwo stałe (Xin i in., 2019), substrat do produkcji biowęgla (Pawar i in., 2024), materiały do pochłaniania dźwięku (Kang i in., 2023) oraz w procesach ekstrakcji cukrów i aminokwasów (Jouyandeh i in., 2022). Odpady zielarskie przed ich skierowaniem do biologicznego przekształcania w warunkach beztlenowych wymagają zastosowania wstępnej obróbki w celu zwiększenia podatności na biodegradację, a tym samym można uzyskać intensyfikację produkcji biogazu i skrócenie czasu fermentacji.

1.2. Metody wstępnej obróbki materii lignocelulozowej

Wstępna obróbka biomasy lignocelulozowej może przyczynić się w znacznym stopniu do zwiększenia wydajności biogazu w procesie fermentacji metanowej, ponieważ sprzyja rozerwaniu matrycy lignocelulozowej. Efektywna i opłacalna ekonomicznie wstępna obróbka biomasy lignocelulozowej powinna niszczyć strukturę włókien, wykazywać niskie zapotrzebowanie na energię i jej

niewielkie zużycie, nie powinna także wymagać zastosowania dodatkowych środków chemicznych czy przyczyniać się do powstawania inhibitorów enzymów hydrolitycznych i mikroorganizmów prowadzących proces fermentacji (Karimi i Taherzadeh, 2016). Do przeprowadzenia wstępnej obróbki odpadów lignocelulozowych przeznaczonych do produkcji różnego rodzaju biopaliw najczęściej wykorzystuje się metody fizyczne, chemiczne, biologiczne, zaawansowanego utleniania i kombinowane (Bharadwaj i in., 2023).

1.2.1. Fizyczne metody wstępnej obróbki

Fizyczne metody wstępnej obróbki powodują przede wszystkim rozdrobnienie materiału i zmniejszenie rozmiarów cząstek biomasy lignocelulozowej. Zalicza się do nich m.in. mielenie, ekstruzję, promieniowanie mikrofalowe, zastosowanie ultradźwięków oraz oddziaływanie pulsacyjnych pól elektrycznych.

1.2.1.1. Mielenie

Mielenie jest stosowane w celu zmniejszenia wielkości cząstek materii lignocelulozowej oraz stopnia krystalizacji celulozy, co prowadzi do poprawy szybkości i wydajności hydrolizy enzymatycznej. Proces mielenia wykorzystuje różne naprężenia mechaniczne, takie jak uderzenie, ściskanie, tarcie i ścinanie w celu wywołania efektów mechanicznych i chemicznych w biomasie lignocelulozowej. Najpopularniejsze rodzaje technik mielenia stosowane do wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej to mielenie dwuwalcowe, prętowe, kulowe, młotkowe i odśrodkowe (Arce i Kratky, 2022; Mayer-Laigle i in., 2018). Wybór odpowiedniej techniki i urządzenia do mielenia zależy od właściwości fizycznych oraz chemicznych substratu oraz od oczekiwanego rozmiaru cząstek i zamierzonego zastosowania (Fu i in., 2024; Zhu i in., 2024). Zakaria i in. (2014) analizowali efektywność mielenia jako wstępnej obróbki biomasy pochodzącej z palmy olejowej (puste owoce palmy, liście). W trakcie badań zaobserwowano wzrost wydajności uwalniania glukozy i ksylozy wraz ze zmniejszeniem wielkości cząstek. Wydajność uwalniania glukozy i ksylozy podczas obróbki liści wynosiła odpowiednio 87,0% i 81,6%, a pustych owoców palmy olejowej na poziomie odpowiednio 70,0 i 82,3%. Wyniki uzyskane w tym badaniu wykazały, że mielenie jako wstępna obróbka biomasy palmy olejowej jest odpowiednią

metodą dla wysokiej wydajności uwalniania glukozy i ksylozy. Etanol może być produkowany z wytłoków kukurydzianych z wykorzystaniem procesów: mielenia, hydrolizy enzymatycznej i fermentacji. Badania Li i in. (2010) dowiodły, że mielenie wytłoków kukurydzianych powoduje zmniejszenie rozmiaru cząstek oraz rozerwanie struktury włókien, dzięki czemu wydajność hydrolizy enzymatycznej była większa o 10%. Natomiast Blasi i in. (2022) uzyskali całkowicie odmienne efekty, wykorzystując jako materiał do badań łupiny orzecha włoskiego i pistacji. Wykazali, że mielenie nie było odpowiednie dla tego typu biomasy, ponieważ nie zapewniło frakcjonowania i usuwania ligniny, a ponadto powodowało utlenianie substratu.
Do wad mielenia można zaliczyć wysokie zużycie energii oraz ograniczony wpływ na zmianę struktury ligniny, która może wymagać dodatkowej obróbki. Mielenie może być wykorzystywane jako początkowy lub uzupełniający etap wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej.

1.2.1.2. Ekstruzja

Ekstruzja, czyli wytłaczanie, jest obiecującą metodą wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej. Polega na niszczeniu złożonej struktury lignocelulozy pod wpływem dużych sił ścinających w wyniku kontaktu z jednym lub dwoma obracającymi się ślimakami umieszczonymi w wytłaczarce. Ekstruzja od lat jest stosowana w przemyśle spożywczym, polimerowym i wielu innych gałęziach przemysłu. Jednak jako metoda obróbki wstępnej lignocelulozy jest dość nową techniką i zyskuje coraz większe zainteresowanie naukowców (Konan i in., 2022).

Przedmiotem badań Pereza-Rodrigueza i in. (2017) było zastosowanie ekstruzji jako metody wstępnej obróbki kolb kukurydzy. Obróbka wstępna wytłaczaniem [powolne (PE) lub szybkie (SE) wytłaczanie i szybkie wytłaczanie alkaliczne (A + SE)] wiązała się z wyraźnymi zmianami w składzie kolb kukurydzy. Efektem procesu był spadek procentowej zawartości hemicelulozy [z 45,9% w surowej kolbie kukurydzy do odpowiednio 38,9% (PE), 40,6% (SE) i 39,4% (A+SE)), jak również spadek zawartości celulozy [z 42,0% w surowej kolbie kukurydzy do 34,8% (PE), 34,8% (SE), 37,6% (A+SE)]. Biomasa eukaliptusowa była analizowana pod kątem uwalniania cukrów przy użyciu wytłaczania alkalicznego. Takie podejście było pierwszym krokiem w procesie

biokonwersji, mającym na celu uzyskanie bioetanolu z biomasy eukaliptusowej. Określono najlepsze warunki wytłaczania zapewniające skuteczną destrukcję lignocelulozy i zwiększone uwalnianie cukrów. W temperaturze 150°C osiągnięto najwyższy współczynnik uwalniania glukanu i ksylanu przez hydrolizę enzymatyczną ekstrudowanej biomasy, wynoszącą odpowiednio 40% i 75% maksymalnej wydajności uwalniania (Duque i in., 2018). Do zalet ekstruzji zaliczyć można niską energochłonność, możliwość monitorowania procesu i kontrolę wszystkich zmiennych, brak produktów degradacji cukrów oraz możliwość pracy w warunkach ciągłych, a także wysoką przepustowość układu. Wykorzystanie różnych typów wytłaczarek pod kątem wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej skutkuje wysokimi wskaźnikami hydrolizy enzymatycznej. Proces wstępnej obróbki z wykorzystaniem ekstruzji może być stosowany jako fizyczna obróbka wstępna do biokonwersji biomasy; może być również prowadzony w wielu systemach z połączeniem innych metod (Han i in., 2020; Vandenbossche i in., 2014).

1.2.1.3. Promieniowanie mikrofalowe

Mikrofale to promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali od 1 mm do 1 m i częstotliwości z zakresu 300 a 300 000 MHz w widmie elektromagnetycznym. Mikrofale są promieniowaniem niejonizującym, które selektywnie przenoszą energię na różne substancje (Hoang i in., 2021; Huang i in., 2016). W porównaniu z konwencjonalnym ogrzewaniem, promieniowanie mikrofalowe ma znaczące zalety, takie jak: szybki transfer ciepła, krótki czas reakcji, selektywność i jednolita wydajność ogrzewania objętościowego, łatwa obsługa i energooszczędność. Według Dai i in. (2017) mikrofalowa obróbka wstępna jest skuteczna w usuwaniu grup acetylowych w hemicelulozie, co może wynikać z efektu tzw. gorącego punktu promieniowania. W przypadku konwencjonalnego ogrzewania energia jest przenoszona z zewnętrznej powierzchni do wnętrza materiału poprzez przewodzenie. W ten sposób przegrzanie może wystąpić na powierzchni zewnętrznej, przy jednoczesnym utrzymaniu chłodniejszego obszaru wewnętrznego. Mikrofale indukują ciepło na poziomie molekularnym poprzez bezpośrednią konwersję energii elektromagnetycznej w ciepło. Energia jest zatem równomiernie rozpraszana w całym materiale (Hassan i in., 2018). Najwcześniejsze prace dotyczące zastosowania promieniowania mikrofalowego

do wstępnej obróbki materii lignocelulozowej zostały opublikowane przez Ooshima i in. (1984) oraz Azuma i in. (1984). Gabhane i in. (2014) analizowali wstępną obróbkę odpadów bananowych i jej wpływ na zmniejszenie produkcji cukrów po hydrolizie enzymatycznej. Największy stopień usuwania cukrów (wynoszący 36,84%) uzyskano, stosując wstępną obróbkę kwasowo-mikrofalową, 10 g suchych i sproszkowanych odpadów bananowych umieszczono w kolbie stożkowej o pojemności 500 ml i zawieszono w 100 ml 5% H_2SO_4, następnie jej zawartość dokładnie wymieszano i poddano obróbce mikrofalami o mocy 700 W, w temperaturze 180°C przez 30 min. Przedmiotem badań Bichot i in. (2019) była analiza wpływu mikrofal na uwalnianie kwasów fenolowych z łodyg kukurydzy. Obróbkę łodyg kukurydzy przeprowadzono przy użyciu wody jako rozpuszczalnika i gęstości mocy 2,38 W/g. Wybrano optymalne warunki (300 W, 180 s) zastosowania promieniowania mikrofalowego, które pozwoliły na 10-krotnie większą ekstrakcję kwasu ferulowego z analizowanego substratu niż w przypadku próby kontrolnej (substrat bez wstępnej obróbki). Promieniowanie mikrofalowe ma wpływ na rozmiar cząstek, pole powierzchni właściwej, zawartość ligniny, hemicelulozy i celulozy oraz depolimeryzację i strukturę krystaliczną biomasy lignocelulozowej.

1.2.1.4. Ultradźwięki

Ultradźwięki są klasyfikowane jako fala akustyczna o charakterze mechanicznym, która oscyluje z częstotliwością powyżej 16 kHz (Gallo i in., 2018). Zastosowanie fali ultradźwiękowej w ciekłym ośrodku może indukować zjawiska fizyczne (ogrzewanie, strumień akustyczny, kawitacja akustyczna i nebulizacja) oraz chemiczne (tworzenie rodników). Wśród zjawisk, które mogą wystąpić podczas zastosowania ultradźwięków w ciekłym ośrodku, na szczególną uwagę zasługuje kawitacja akustyczna (Leong i in., 2011). Jest ona obserwowana, gdy fale ultradźwiękowe występują z określoną energią i częstotliwością w ciekłym ośrodku, gdzie cykle kompresji i rozrzedzenia generują mikropęcherzyki zawierające gaz i parę cieczy. Kiedy pęcherzyki implodują, w medium występują nagłe efekty chemiczne i fizyczne. Zapadanie się pęcherzyków można sklasyfikować jako proces kompresji adiabatycznej, który zwiększa temperaturę w tempie 10^{10}°C s^{-1} przy lokalnym ciśnieniu do 2000 atm. (Leong i in., 2011). Przedmiotem badań Chen i in. (2011) była obróbka

wstępna ultradźwiękami o częstotliwości 20–24 kHz nanowłókien celulozowych z drewna topoli. Zastosowanie tej metody pozwoliło na degradację ligniny i hemicelulozy, a tym samym szybsze i pełniejsze wykorzystanie potencjału energetycznego rośliny bogatej w lignocelulozę. Zou i in. (2016) analizowali możliwość zastosowania ultradźwięków do wstępnej obróbki słomy kukurydzianej. Najlepsze wyniki uzyskano, gdy sonifikację stosowano z intensywnością zużycia energii 284,09 kJ przez 30 min. Spowodowało to wzrost stopnia biodegradowalności i produkcji biogazu o ponad 40%. Podczas obróbki biomasy lignocelulozowej metodą ultradźwiękową implozja pęcherzyków powoduje zmniejszenie stopnia krystaliczności materiału lignocelulozowego (Flores i in., 2021). Sonifikacja zapewnia rozerwanie struktury biomasy, zwiększa wydajność hydrolizy enzymatycznej i zmniejsza zużycie chemikaliów. Do wad tej metody zalicza się wysokie zapotrzebowanie na energię oraz koszty sprzętu. Połączenie ultradźwięków z innymi metodami wstępnej obróbki może umożliwić maksymalizację wydajności przy jednoczesnej minimalizacji ograniczeń.

1.2.1.5. Pulsacyjne pole elektryczne

Pulsacyjne pole elektryczne (PPE) to nietermiczna metoda wstępnej obróbki, która wykorzystuje impulsy elektryczne do niszczenia struktur roślinnych poprzez tworzenie porów w błonie komórkowej. Poza zwiększeniem przepuszczalności błony komórkowej, co znacznie przyspiesza hydrolizę polisacharydów, inne zalety zastosowania pól elektrycznych obejmują: krótki czas ekspozycji i niską energochłonność (Naliyadhara i in., 2022; Sirohi i in., 2021; Szwarc i in., 2023). Metoda ta jest szeroko stosowana w sterylizacji żywności jako skuteczna oraz przyjazna dla środowiska. Jednak w przypadku wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej jest to stosunkowo nowa technologia. Z badań Putranto i in. (2021) wynika, że obróbka wstępna biomasy kolb kukurydzy przy użyciu PPE, prowadzona przy optymalnym natężeniu pola elektrycznego (E) 9 $kVcm^{-1}$ i czasie obróbki wstępnej 60 sekund, zwiększyła zawartość celulozy o 40,59% oraz zmniejszyła zawartość hemicelulozy i ligniny odpowiednio o 12,9% i 2,02%, w porównaniu z biomasą niepoddawaną obróbce wstępnej. Analiza struktury włókna za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (SEM-EDX) wykazała znaczne różnice wizualne i wzrost procentowej zawartości atomów

C i O między próbkami niepoddanymi i poddanymi obróbce. Nowacka i in. (2019) analizowali wpływ PPE (E = 4,38 i 6,25 kV cm^{-1}) jako metody obróbki wstępnej dla ekstrakcji betalainy z buraków ćwikłowych. Uzyskane wyniki wykazały, że zastosowanie PPE znacząco wpłynęło na wydajność ekstrakcji związków bioaktywnych z buraków. Największy wzrost zawartości związków betalainowych w ekstrakcie z buraka ćwikłowego (betalainy o 329% i wulgaksantyny o 244% w porównaniu z próbką niepoddaną obróbce) odnotowano przy E wynoszącym 4,38 kV cm^{-1}, 20 impulsach i zużyciu energii 4,10 kJ kg^{-1}. Kumar i in. (2011) badali obróbkę wstępną odpadów drzewnych i trawy rózgowatej z wykorzystaniem PPE (E w zakresie od 1 do 10 kV cm^{-1}), analizowali absorpcję barwnika w próbkach przed i po procesie obróbki w celu określenia jej wpływu na dyfuzję w tkankach. Próbki trawy rózgowej były odporne na zmianę struktury przy niskim E do 5 kV cm^{-1}, podczas gdy próbki poddane działaniu E 8 kV cm^{-1} wykazywały szybszy i większy pobór barwnika, co sugeruje wzrost porowatości materiału poddanego obróbce. Podobne zjawisko zaobserwowano dla próbek wiórów drzewnych poddanych działaniu natężenia pola elektrycznego 10 kV cm^{-1}. W związku z tym autorzy wskazali, że wstępna obróbka PPE jest metodą, która może zwiększyć szybkość reakcji enzymatycznej lub hydrolizy kwasowej biomasy w produkcji biopaliw. Jednym z efektów stosowania pulsacyjnych pól elektrycznych jest wzrost stopnia uwalniania składników wewnątrzkomórkowych, co może prowadzić do zwiększenia wydajności produkcji metanu (Safavi i Unnthorsson, 2017). Oprócz wszystkich zalet, technologia PPE ma szereg potencjalnych ograniczeń. Najważniejszym z nich są wysokie koszty, które są głównie związane z początkowymi inwestycjami kapitałowymi.

1.2.2. Chemiczne metody wstępnej obróbki

Chemiczna wstępna obróbka biomasy lignocelulozowej jest niezbędna do jej efektywnej konwersji w procesach biologicznego przekształcania. Chemiczne metody obróbki wstępnej są stosowane częściej niż fizyczne czy biologiczne, ponieważ są bardziej skuteczne i powodują zwiększenie biogdegradowalności złożonej materii lignocelulozowej. Chemiczna obróbka koncentruje się na modyfikowaniu krystalicznej struktury celulozy i usuwaniu frakcji

hemicelulozy i ligniny z odpadów lignocelulozowych przy użyciu różnych środków chemicznych, w tym kwasów, zasad, rozpuszczalników i innych związków utleniających.

1.2.2.1. Obróbka kwasami

Kwasy, w tym kwas solny, siarkowy, mrówkowy, octowy i inne, są szeroko stosowane w obróbce wstępnej materiałów lignocelulozowych ze względu na skuteczny rozkład hemicelulozy. Istnieją dwa rodzaje obróbki kwasem w zależności od rodzaju zastosowania końcowego produktu. Jeden rodzaj obróbki jest krótkotrwały, tj. 1–5 min, ale stosowana jest wysoka temperatura (powyżej 180°C). Drugi rodzaj obróbki jest długotrwały, tj. 30–90 min przy temperaturze nie większej niż 120°C (Aftab i in., 2019). Wstępna obróbka kwasami powoduje rozerwanie sił van der Waalsa, wiązań wodorowych i wiązań kowalencyjnych, które utrzymują razem składniki biomasy, co w konsekwencji powoduje solubilizację hemicelulozy i destrukcję krystalicznej struktury celulozy (Li i in., 2010). Główną reakcją zachodzącą podczas wstępnej obróbki kwasami jest hydroliza hemicelulozy, zwłaszcza ksylanu. Przedmiotem badań Gönena i in. (2021) była wstępna obróbka wysłodków buraka cukrowego. Do wstępnej obróbki wykorzystano różne kwasy organiczne: maleinowy, fumarowy, szczawiowy i octowy. Wstępna obróbka kwasem octowym skutkowała uzyskaniem najwyższego stężenia cukru całkowitego, wynoszącego 409,16 g dm^{-3}. Qi in (2018) analizowali wstępną obróbkę kolb kukurydzy z wykorzystaniem katalizatora kwasowego na bazie węgla (C-SO_3H). W optymalnych warunkach obróbki wstępnej (140°C, 6 godz., 0,25 g kolby kukurydzy, 0,25 g katalizatora i 25 ml wody), ksyloza została bezpośrednio uwolniona z kolb kukurydzy z wydajnością 78,1%. Wysoki uzysk ksylozy potwierdził wysoką aktywność katalityczną C-SO_3H, zapewniając ekologiczną i efektywną degradację lignocelulozy.

Wstępna obróbka kwasami może zapewnić dużą szybkość reakcji i znacznie poprawić rozkład celulozy. W większości przypadków lignina prawie się nie rozpuszcza, ale jej struktura jest w znacznym stopniu rozbijana, co skutkuje zwiększoną podatnością celulozy na działanie enzymów. Obróbka wstępna wykazuje większą skuteczność przy stężeniu kwasów niższym niż 4% wagowo (Amin i in., 2017). Wytwarzanie produktów ubocznych w obróbce wstępnej kwasem czyni ją mniej atrakcyjną opcją. Furfural, aldehydy,

5-hydroksymetylofurfural i kwasy fenolowe to inhibitory procesów biologicznego przekształcania materii organicznej generowane w dużych ilościach podczas obróbki wstępnej kwasami. Co więcej, do wstępnej obróbki kwasami wymagane są reaktory wykonane z materiałów, które wykazują odporność na żrące, niebezpieczne i toksyczne substancje; dlatego wstępna obróbka kwasem jest bardzo kosztowna (Solarte-Toro i in., 2019).

1.2.2.2. Alkaliczna obróbka wstępna

Alkaliczna obróbka wstępna obejmuje wykorzystanie reagentów alkalicznych, takich jak wodorotlenek sodu (NaOH), potasu (KOH), wodorotlenek wapnia [$Ca(OH)_2$] czy wodorotlenek amonu (NH_4OH). Haldar i Purkait (2021) przeprowadzili obróbkę alkaliczną biomasy lignocelulozowej (trawy rozplenicy słoniowej) w celu jej delignifikacji przy użyciu NaOH w różnych stężeniach (1%, 2% i 3%) i przy różnych czasach reakcji 30, 60 i 90 min. Maksymalny stopień usuwania ligniny wynoszący 81,0% uzyskano, gdy biomasę poddano wstępnej obróbce 2% roztworem NaOH przez 60 min. Przedmiotem badań Fuerteza-Córdoby i in. (2021) była analiza wpływu alkalicznej obróbki wstępnej na strukturę, skład i późniejszą hydrolizę różnych rodzajów odpadów rolniczych (trawa kikuyu, włókno afrykańskiej palmy olejowej, wytłoki z trzciny cukrowej oraz odpady miazgi kawowej). Zastosowano różne dawki wodorotlenku wapnia (0,1 i 0,5 g $Ca(OH)_2$ g^{-1} sm), temperatury procesu (40 i 70°C) oraz szybkości mieszania (0 i 200 obr. min^{-1}). Najwyższą skuteczność usuwania ligniny dla trawy kikuyu, wynoszącą 33,25%, odnotowano dla temperatury procesu 40°C, stężenia wodorotlenku wapnia 0,5 g $Ca(OH)_2$ g^{-1}sm. Uzyskane wyniki potwierdzają możliwość zastosowania alkalicznej obróbki wstępnej w celu zmniejszenia zawartości ligniny i zwiększenia efektywności hydrolizy odpadów rolniczych. Zaletą tej metody jest możliwość jej zastosowania w warunkach niskich temperatur i ciśnienia, przy minimalizacji zarówno ryzyka degradacji cukrów jak i tworzenia się inhibitorów. Zastosowanie alkaliów umożliwia degradację estrowych i glikozydowych łańcuchów bocznych, powodując zmiany strukturalne ligniny oraz pęcznienie i częściową dekrystalizację celulozy (Brodeur i in., 2011). To z kolei prowadzi do zwiększenia porowatości powierzchni biomasy, przy jednoczesnym zmniejszeniu stopnia polimeryzacji. Zmiany te poprawiają dostępność i podatność węglowodanów strukturalnych na enzymatyczny rozkład,

ułatwiając ich konwersję do fermentowalnych cukrów (Zdeb i in., 2021). Wadą alkalicznej wstępnej obróbki jest wymagany długi czas prowadzenia procesu (Kucharska i in., 2018).

1.2.2.3. Utlenianie

Delignifikację biomasy lignocelulozowej można przeprowadzić, wykorzystując obróbkę środkiem utleniającym, takim jak nadtlenek wodoru czy ozon. Nadtlenek wodoru (H_2O_2) jest szeroko stosowany do degradacji ligniny. Jest środkiem hydrolizującym, który rozkłada się na wodę i tlen. W trakcie utleniania nadtlenkiem wodoru nie powstają żadne produkty uboczne rozkładu pentoz i heksoz (Kucharska i in., 2018). Odczynnik jednak jest niestabilny w warunkach alkalicznych i ulega łatwemu rozkładowi w obecności metali przejściowych. Odmianą utleniania jest utlenianie na mokro, które polega na działaniu na biomasę lignocelulozową wodą i środkiem utleniającym (np. tlenem lub nadtlenkiem wodoru). Temperatura, czas reakcji, ciśnienie i zawartość wody są najważniejszymi parametrami procesu. Proces utleniania na mokro jest zwykle przeprowadzany zarówno w wysokiej temperaturze (125–300°C), jak i ciśnieniu (0,5–20 MPa). Czas obróbki wstępnej waha się od kilku minut do kilku godzin. Większą szybkość reakcji można osiągnąć przy wysokich stężeniach tlenu, ale użycie czystego tlenu generuje wysokie koszty operacyjne. Z tego powodu jako środek utleniający najczęściej wykorzystywane jest powietrze. Wstępna obróbka łuski ryżowej w temperaturze 185°C pod ciśnieniem powietrza 0,5 MPa przez 15 min pozwoliła uzyskać 66,97% celulozy we frakcji stałej, przy jednoczesnym usunięciu 89% ligniny oraz rozpuszczeniu 69,77% hemicelulozy (Banerjee i in., 2009). W swoich badaniach Sharma i in. (2015) stwierdzili, że najwyższy stopień redukcji celulozy w wyniku hydrolizy enzymatycznej po 72 godzinach wynosił 63% (wagowo), gdy biomasa lignocelulozowa (łuski ryżowe i słoma pszeniczna) była poddawana obróbce wstępnej powietrzem na mokro przez 10 min w temperaturze 195°C oraz przy ciśnieniu 5 barów. Utlenianie na mokro ułatwia oddzielenie celulozy po rozpuszczeniu większości hemiceluloz i ligniny, co zwiększa biologiczną dostępność frakcji celulozy dla mikroorganizmów i enzymów (M'Arimi i in., 2020; Morone i in., 2018). Jak podają dane literaturowe, skuteczność usuwania ligniny podczas obróbki wstępnej utlenianiem na mokro waha się od 50%

do 70% w zależności od rodzaju biomasy lignocelulozowej i zastosowanych warunków procesowych wstępnej obróbki (Hashemi i in., 2021).

1.2.2.4. Obróbka z wykorzystaniem cieczy jonowych

Obróbka wstępna cieczami jonowymi jest stosunkowo nową technologią, w której do usuwania lignocelulozy stosuje się sole o niskiej temperaturze topnienia. Ciecze jonowe (ionic liquid, IL) to sole o temperaturze topnienia poniżej 100°C powstałe w wyniku połączenia różnych kationów i anionów (Ovejero-Pérez i in., 2024). Przedmiotem badań Alayoubiego i in. (2020) była wstępna obróbka biomasy lignocelulozowej (modelowa celuloza oraz wióry świerkowe i dębowe) z wykorzystaniem octanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [Emim][OAc] w temperaturze 45°C. Wydajność etanolowa uzyskana w kolejnym etapie po zastosowaniu wstępnej obróbki substratu z pomocą IL była do 4 razy wyższa niż w przypadku jej braku. Inne badania dotyczyły rozkładu biomasy lignocelulozowej z wykorzystaniem octanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego ([Emim][OAc]) w celu zwiększenia wydajności metanu. Obróbkę wstępną przeprowadzono dla słomy pszenicznej, słomy jęczmiennej i łodyg winogron w temperaturze 120°C przez 120 min, stosując różne proporcje biomasy do zastosowanych cieczy jonowych (1:1, 1:3 i 1:5 w/w). Obróbka wstępna spowodowała znaczącą dezintegrację struktury lignocelulozowej każdego rodzaju biomasy. Dodatkowo znacząco zmniejszyła wskaźnik krystaliczności celulozy, dla łodyg winogron oraz słomy pszenicznej odpowiednio o 15% i 9%, ale nieznacznie wpłynęła na stopień krystaliczności słomy jęczmiennej (5%). Produkcja metanu po obróbce wstępnej cieczami jonowymi dla optymalnej proporcji biomasy do cieczy jonowych (1:5) wzrosła odpowiednio o 61% i 34% w porównaniu z surowymi substratami łodyg winogron i słomy pszenicznej (Marin-Batista i in., 2021). Ciecze jonowe są uważane za ekologiczną alternatywę dla lotnych rozpuszczalników organicznych, ponieważ w wyniku ich stosowania nie powstają niebezpieczne produkty uboczne i możliwe jest prawie całkowite ich odzyskanie (Brandt-Talbot i in., 2017).

1.1.2.5. Wykorzystanie rozpuszczalników organicznych

Obróbka wstępna z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych lub ich roztworów wodnych (organosolv) to metoda stosowana do ekstrakcji ligniny z surowców lignocelulozowych. Stosowane rozpuszczalniki organiczne obejmują dwie główne grupy: reagenty o niskich temperaturach wrzenia, takie jak etanol i metanol, oraz te o wyższych temperaturach wrzenia, takie jak kwas mrówkowy, kwas octowy, glicerol i aceton. Obróbka rozpuszczalnikami organicznymi jest zwykle prowadzona w wysokiej temperaturze, tj. 200°C, jednak możliwość zastosowania katalizatora kwasowego pozwala obniżyć temperaturę procesu. Metoda ta może być wykorzystywana do różnego rodzaju biomasy lignocelulozowej i powoduje wysoką delignifikację przy mniejszym ryzyku tworzenia inhibitorów (Anu i in., 2020). Zastosowanie rozpuszczalników organicznych powoduje rozpuszczenie hemicelulozy i oddzielenie ligniny, co skutkuje zwiększoną hydrolizą enzymatyczną celulozy (Kulshreshtha, 2022). Przedmiotem badań Wen i in. (2022) była wstępna obróbka biomasy lignocelulozowej pochodzącej z drzewa topoli z wykorzystaniem nadtlenku wodoru i octanu etylu w celu usunięcia ligniny. Po wstępnej obróbce rozpuszczalnikiem w temperaturze pokojowej przez trzy doby usunięto 97,2% ligniny, a wydajność uwalniania glukozy i ksylozy osiągnęła odpowiednio 90,6% i 81,5%. Badania Yao i in. (2020) dotyczyły wykorzystania tetrahydrofuranu (THF) i wody (H_2O) jako współrozpuszczalników do wstępnej obróbki pozostałości kolb kukurydzy w celu uzyskania wysokich wydajności i stężeń glukozy podczas hydrolizy enzymatycznej. Maksymalną wydajność uwalniania glukozy wynoszącą 498,2 mg g^{-1} odnotowano w temperaturze 202,3°C przy stężeniu THF 53,7% i po czasie 1,05 godziny. Obróbka wstępna rozpuszczalnikami organicznymi jest metodą skuteczną w odniesieniu do biomasy lignocelulozowej, w szczególności ligniny. Zapewnia poprawę wydajności hydrolizy enzymatycznej celulozy, co czyni ją technologicznie atrakcyjną. Jednak wyzwania, takie jak wysokie koszty rozpuszczalników i kwestie ekologiczne, muszą zostać rozwiązane, aby umożliwić powszechne jej zastosowanie w przemyśle (Huijgen i in., 2010).

1.2.3. Fizykochemiczne metody wstępnej obróbki

1.2.3.1. Eksplozja parowa

Mechanizm wstępnej obróbki eksplozją parową polega na traktowaniu biomasy lignocelulozowej parą wodną o wysokim ciśnieniu (0,69–4,83 MPa) i temperaturze (160–260°C) (Li i in., 2022). Eksplozja parowa rozrywa ściany komórkowe biomasy lignocelulozowej, zwiększając tym samym wydajność hydrolizy enzymatycznej (Singh i in., 2015). W celu zwiększenia efektywności eksplozji parowej istnieje możliwość zastosowania dodatkowych katalizatorów chemicznych lub zintegrowania jej metody z innymi metodami wstępnej obróbki (np. ultradźwiękami, promieniowaniem mikrofalowym czy utlenianiem). Przegląd dostępnej literatury światowej wskazuje, że eksplozja parowa może prowadzić do znacznej poprawy wydajności węglowodanowej, istotnej w produkcji bioetanolu i biobutanolu, a także do intensyfikacji produkcji biogazu (Akizuki i in., 2023; Hoang i in., 2023; Zhang i in., 2023). Pomimo przedstawionych korzyści stosowanie eksplozji parowej jako metody wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej posiada wady, w tym powstawanie inhibitorów fermentacji, niepełna delignifikacja i różna skuteczność w zależności od rodzaju surowca poddawanego wstępnej obróbce. Dodatkowo względy ekonomiczne i energetyczne mogą wpływać na konkurencyjność innych metod w porównaniu z eksplozją parową (Ziegler-Devin i in., 2021).

1.2.3.2. Obróbka z wykorzystaniem amoniaku

Wstępna obróbka biomasy na bazie amoniaku wykorzystuje takie techniki jak maceracja w wodnym roztworze amoniaku (SAA), perkolacja z recyklingiem amoniaku (ARP), wyodrębnianie amoniaku (EA) oraz ekspansja włókien z użyciem amoniaku (AFEX). Wszystkie wymienione techniki wykazują znaczący potencjał w usuwaniu ligniny i modyfikacji struktury ścian komórkowych biomasy lignocelulozowej, czyniąc ją bardziej dostępną dla enzymów hydrolitycznych. Szczególną zaletą tej metody jest lotność amoniaku. Ponadto istnieje możliwość recyklingu amoniaku, co podnosi atrakcyjność ekonomiczną i ekologiczną w porównaniu z innymi metodami alkalicznymi (Mittal i in., 2017; Mohammadi i in., 2024). Spośród metod opartych na amoniaku, technika

AFEX została najszerzej opisana w literaturze (Alawad i Ibrahim, 2022; Shukla i in., 2023). W procesie AFEX do wstępnej obróbki biomasy wykorzystuje się połączenie oddziaływań fizycznych (wysoka temperatura i ciśnienie) oraz chemicznych (amoniak), w efekcie czego następuje rozrywanie wiązań między ligniną, celulozą i hemicelulozą, częściowa degradacja ligniny oraz hydroliza hemicelulozy. Działania te prowadzą do naruszenia struktury biomasy lignocelulozowej, która jest następnie wykorzystywana przez enzymy i mikroorganizmy w procesach biologicznego jej przetwarzania. Przedmiotem badań Zhao i in. (2014) była ocena skuteczności obróbki wstępnej AFEX do przekształcania słomy kukurydzianej w cukry fermentowalne, w układzie z wykorzystaniem nadtlenku wodoru. Analizowano zmiany składu i wydajność enzymatyczną biomasy poddawanej wstępnej obróbce. Zaobserwowano zwiększony stopień delignifikacji i wydajność hydrolizy enzymatycznej zarówno glukozy, jak i ksylozy. Maksymalna wydajność uwalniania glukanu i ksylanu w procesie AFEX z nadtlenkiem wodoru wyniosła odpowiednio 87,78% i 90,64%. Z kolei Zhang i in. (2022) w swojej pracy ocenili wpływ obróbki wstępnej na bazie amoniaku w połączeniu z NaOH (AFEX-NaOH) na właściwości rozplenicy szczecinkowatej (*Pennisetum sinese*), dębu (twarde drewno) i drewna kamforowego (miękkie drewno). Najwyższy stopień usuwania ligniny (84,2%, 59,7% i 36,7% odpowiednio dla rozplenicy, dębu i drewna kamforowego) uzyskano, wykorzystując 5% AFEX-NaOH, podczas gdy wydajność hydrolizy enzymatycznej (wynosząca 36,2%, 9,7% i 6,5% odpowiednio dla rozplenicy, dębu i drewna kamforowego) była znacznie zwiększona przy zastosowaniu 4% AFEX-NaOH. W porównaniu z innymi metodami wstępnej obróbki fizykochemicznej, AFEX pozwala na obniżenie kosztów, ponieważ nie wymaga zastosowania drogich urządzeń. Dodatkowo ok. 95–97% amoniaku można odzyskać i ponownie wykorzystywać. Biomasę lignocelulozową poddaną AFEX można bezpośrednio kierować do procesu fermentacji metanowej bez konieczności dodatkowej obróbki (Hu i in., 2021, Krishnan i in., 2010). Badania potwierdzają, że pozostałości amoniaku w biomasie po wstępnej obróbce AFEX stanowią źródło azotu dla późniejszego procesu fermentacji metanowej (Hu i in., 2021; Rojas-Sossa i in., 2019).

1.2.3.3. Hydrotermoliza

Obróbka wstępna biomasy lignocelulozowej z wykorzystaniem hydrotermolizy (LHW) przy kontrolowanym odczynie na poziomie pH 4–7 powoduje skuteczną solubilizację hemicelulozy i części ligniny, ograniczając jednocześnie powstawanie monosacharydów oraz dalszą degradację cukrów do substancji toksycznych (Kim i in., 2009; Pachapur i in., 2019). Badania literaturowe wskazują, że optymalna temperatura obróbki metodą LHW dla większości materiałów lignocelulozowych mieści się w zakresie 150–250°C (Zhuang i in., 2016). Jimenez-Gutierrez i in. (2021) badali możliwość zastosowania LHW jako metody wstępnej obróbki zrębków topoli. Czas obróbki wstępnej wynosił od 30 do 240 min, a zastosowana temperatura od 180 do188°C. Analiza stężenia kwasu octowego we frakcji ciekłej i stałej uzyskanej po obróbce wstępnej zrębków wykazała, że można osiągnąć całkowitą deacetylację biomasy topolowej. Ze względu na możliwość zwiększenia stopnia hydrolizy enzymatycznej przy jednoczesnym braku stosowania dodatkowych reagentów chemicznych LHW jest obiecującą, przyjazną dla środowiska metodą przetwarzania biomasy lignocelulozowej. Wadą LHW jest jej energochłonność oraz duże wymagania sprzętowe, które należy uwzględnić w zastosowaniach przemysłowych na dużą skalę (Pachapur i in., 2019).

1.2.4. Biologiczne metody wstępnej obróbki

Biologiczna obróbka wstępna biomasy lignocelulozowej obejmuje wykorzystanie grzybów, konsorcjów bakteryjnych lub bakteryjno-grzybowych oraz enzymów.

1.2.4.1. Wykorzystanie grzybów i bakterii

Grupy grzybów zdolne do degradacji lignocelulozy to grzyby białej i brunatnej zgnilizny oraz grzyby degradujące celulozę (Feng i in., 2013). Wstępna obróbka z wykorzystaniem grzybów obejmuje dwa systemy: oksydacyjny system ligninolityczny i system hydrolityczny. Oksydacyjny system ligninolityczny obecny w grzybach jest odpowiedzialny za rozkład wiązań fenylowych w ligninie (Banu i in., 2021), z kolei system hydrolityczny jest odpowiedzialny za degradację celulozy i hemicelulozy (Ma i in., 2017; Sanchez, 2009). Degradacja

celulozy z wykorzystaniem grzybów jest katalizowana przez enzymy: celobiohydrolazy (CBH) i endoglukanazy (EG), z których CBH hydrolizują polimeryczną celulozę. System celulolityczny obejmuje również zewnątrz- lub wewnątrzkomórkowe β-glukozydazy, które hydrolizują powstałą celobiozę lub celooligosacharydy do glukozy. Produkty hydrolizy mogą być także utleniane przez celobiozową dehydrogenazę (CDH) (Cantarel i in., 2009; Kovacs i in., 2022). Doniesienia literaturowe wykazują, że grzyby białej zgnilizny degradują ligninę poprzez wydzielanie enzymów zewnątrzkomórkowych, takich jak lakaza i peroksydaza. Przedmiotem badań Ma i in. (2021) była możliwość zastosowania podstawczaka *Peniophora incarnate* T-7, do biologicznej wstępnej obróbki drewna topoli. Po 7-dniowej obróbce wstępnej ubytek celulozy wynosił tylko 16%, podczas gdy wskaźnik usuwania ligniny osiągał aż 70%, co wskazuje, że *Peniophora incarnate* T-7 może selektywnie rozkładać ligninę. Inne badania wykazały, że grzyby, takie jak *Lentinus edodes, Pleurotus spp. i Penicillium camemberti* mogą skutecznie rozkładać hemicelulozę (45–75%) i ligninę (65–80%) w warunkach odpowiedniej temperatury (25–35°C) i czasu inkubacji (3–22 dni) (Saritha i in., 2012).

Do biologicznej obróbki biomasy lignocelulozowej mogą być także wykorzystywane mikroorganizmy. W praktyce wykorzystuje się różne rodzaje inokulum zawierające pojedynczy gatunek, konsorcja bakterii lub konsorcja bakterii w połączeniu z grzybami. Bakterie mogą pochodzić z różnych źródeł, takich jak odpady pofermentacyjne z biogazowni rolniczych i utylizacyjnych, osady ściekowe, płyn żwaczowy, a także różne produkty uboczne pochodzenia rolno-spożywczego, np. wytłoki roślinne, resztki pożniwne. Bakterie stosunkowo łatwo adaptują się do nowych warunków, a po lag-fazie zaczynają się namnażać. Najbardziej reprezentatywne gatunki znane ze swoich właściwości w zakresie zmiany struktury i degradacji ligniny obejmują *Streptomycetes*, *Actinomycetes*, *Nocardia i Eubacteria* (Ferdes i in., 2020; Sankaran i in., 2020).

1.2.4.2. Obróbka enzymatyczna

Do zmiany struktury biomasy lignocelulozowej stosuje się trzy grupy enzymów: celulazy, hemicelulazy i enzymy ligninolityczne (ligninazy). Celulaza to klasa enzymów składająca się z endoglukanazy i egzoglukanazy, w tym celobiohydrolazy, a także β-glukozydazy (Bornscheuer i in., 2014; Østby i in., 2020). Celulaza

posiada zdolności do degradacji celulozy, obecnej w strukturze biomasy lignocelulozowej (Banu i in., 2021). Hemicelulazy hydrolizują hemicelulozę do pentozy (np. ksyloza) i heksozy (np. mannoza). Kolejną grupą enzymów są ligninazy, głównie lakaza, która odgrywa ważną rolę w degradacji ligniny, uczestnicząc także w rozkładzie celulozy i hemicelulozy. Lakaza występuje powszechnie w przyrodzie, wytwarzana jest przez grzyby i bakterie. Ligninowe peroksydazy (LiP) i manganowe peroksydazy (MnP) to pozostałe rodzaje enzymów ligninolitycznych, produkowane głównie przez grzyby białej zgnilizny (np. *Phanerochaete chrysosporium*) i odgrywają istotną rolę w procesie rozkładu lignocelulozy (Li i in., 2022). Proces enzymatycznej obróbki wstępnej biomasy lignocelulozowej jest przyjazny dla środowiska, ponieważ nie wymaga stosowania dodatkowych reagentów chemicznych. Do zalet można zaliczyć także selektywność działania enzymów, co minimalizuje niepożądane oddziaływania, a także niskie wymagania temperaturowe, co zmniejsza zapotrzebowanie na energię. Ograniczeniami tej metody są wysokie koszty produkcji enzymów, częsta potrzeba wcześniejszej mechanicznej lub chemicznej obróbki oraz wytwarzanie inhibitorów, takich jak fenole, będące produktem degradacji ligniny (Dinca i in., 2024).

1.2.5. Metody zaawansowanego utleniania

Zaawansowane procesy utleniania (Advanced Oxidation Processes, AOPs) to metody wstępnej obróbki posiadające zdolność do generowania wysoce reaktywnych form tlenu, głównie rodników hydroksylowych ($OH^{\bullet}$) o dużym potencjale utleniania, zdolnych do degradacji szerokiej gamy związków organicznych. Procesy te są coraz częściej opisywane w literaturze jako skuteczne metody wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej, ponieważ mogą skutecznie naruszyć złożoną strukturę ligniny i zwiększyć dostępność celulozy i hemicelulozy. Zaawansowane metody utleniania obejmują procesy z użyciem ozonu, UV/H_2O_2, reakcji Fentona i foto-Fentona, utlenianie katalityczne i elektrochemiczne oraz kawitację hydrodynamiczną. AOPs charakteryzują się wysoką wydajnością degradacji zanieczyszczeń, ale wiąże się to jednak ze zmiennością kosztów operacyjnych ze względu na różne w zależności od stosowanego procesu wymagania dotyczące nakładu energii i reagentów

chemicznych. Kluczowym wskaźnikiem w ocenie ekonomicznej opłacalności AOPs jest zużycie energii elektrycznej (EEO, kWh m^{-3}). W oparciu o wartości EEO, AOPs można ogólnie podzielić na procesy o niskim (< 1 kWh/m^3), średnim (1–10 kWh/m^3) i wysokim (> 10 kWh/m^3) zużyciem energii. Podział ten pomaga w ocenie opłacalności ekologicznej i ekonomicznej przy wyborze odpowiednich AOPs do przetwarzania biomasy lignocelulozowej.

1.2.5.1. Niekatalityczne procesy zaawansowanego uletniania

Utlenianie metodą ozonolizy

Ozonoliza może być stosowana do niszczenia struktury różnego rodzaju biomasy lignocelulozowej. Jest to metoda skuteczna, ale dość kosztowna (Sun i Cheng, 2002). Ozon to silny środek utleniający, umożliwia degradację ligniny oraz częściowo hemicelulozy, nie ma jednak wpływu na degradację celulozy. Przykładowo ozonoliza była wykorzystywana przez Shamjuddin i in. (2021) jako metoda wstępnej obróbki pustych owoców palmy. Z badań wynika, że najwyższy stopień degradacji ligniny wynosił 78%, a najwyższa wydajność uwalniania glukozy wynosiła 12%. Z kolei przedmiotem badań Osorio-González i in. (2020) było frakcjonowanie ligniny zawartej w odpadach z gospodarki leśnej w celu uzyskania monolignoli o potencjale komercyjnym, takich jak alkohole synapinowe, koniferylowe i p-kumarylowe. Wykazano, że przy 30-sekundowym ozonowaniu trocin drewna iglastego nastąpiło uwolnienie 368,50 mg kg^{-1} monolignoli, a dodatkowa obróbka termiczna zwiększyła ich stężenie do 629,20 mg kg^{-1}. Podczas ozonolizy nie powstają żadne toksyczne produkty uboczne. Łagodne warunki procesu (temperatura otoczenia, normalne ciśnienie) są głównymi zaletami takiej obróbki wstępnej. Dodatkowo ozon można łatwo rozłożyć, np. poprzez podniesienie temperatury katalizy (Travaini i in., 2016).

Utlenianie nadtlenkiem wodoru i fotoliza UV

Nadtlenek wodoru (H_2O_2) jest utleniaczem szeroko stosowanym w przemyśle celulozowym, przy czym wstępna obróbka H_2O_2 jest skuteczna w środowisku zasadowym przy pH około 11,6 (Li i in., 2013). Correia i in. (2013) w swojej pracy analizowali wpływ stężenia H_2O_2 przy pH 11,5 na hydrolizę enzymatyczną wytłoków z drzewa jabłoni nerkowca (jabłoń nenerenczowa). Szybkość hydrolizy

enzymatycznej wzrastała wraz ze wzrostem stężenia H_2O_2 od 0 do 4,3% (v/v). Maksymalną wydajność enzymatyczną w odniesieniu do celulozy wynoszącą 87% uzyskano po 72 godz. hydrolizy. Z kolei Huang i in. (2020) wykazali, że wydajność hydrolizy enzymatycznej ulega znacznej poprawie poprzez zwiększenie temperatury obróbki wstępnej. Nadtlenek wodoru jest utleniaczem, który można stosować w połączeniu z innymi zaawansowanymi procesami utleniania. Możliwe jest także zastosowanie wyłącznie H_2O_2, jednak proces utleniania przebiega wówczas wolniej i jest mniej efektywny (Prado i in., 2022). Innym ograniczeniem stosowania H_2O_2 jako samodzielnej metody jest konieczność użycia wysokich dawek utleniacza, co znacznie zwiększa koszty procesu (Zhou i in., 2023). Światło UV i widzialne to dwa potencjalne źródła energii wykorzystywane do wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej (Toghiani i in., 2024). Absorpcja promieniowania UV może powodować naruszenie struktury materii lignocelulozowej poddawanej wstępnej obróbce. Jednak długi czas (wynoszący prawie 250 godz.) wymagany do rozpoczęcia degradacji ligniny sprawia, że stosowanie wyłącznie promieniowania UV jako wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej jest niewystarczające (Chaochanchaikul i in., 2012; Teacă i in., 2013). Fotoliza UV, zwłaszcza w połączeniu z innymi zaawansowanymi metodami utleniania, jest obiecującym rozwiązaniem w zakresie obróbki wstępnej, pozwala na bardziej efektywne wykorzystanie substratów w procesach bioenergetycznych, jednocześnie obniżając koszty i czas obróbki (Corro i in., 2014).

1.2.5.2. Katalityczne metody zaawansowanego utleniania

Procesy elektrochemiczne

Elektrochemiczna obróbka wstępna biomasy lignocelulozowej to połączenie elektrolizy i metod chemicznych. Degradacja materii organicznej zachodzi na skutek zrywania wiązań między polimerami. Podstawową cechą tego typu obróbki wstępnej jest dezintegracja cząstek w wyniku elektroforezy, ogrzewania omowego i elektroosmozy w obecności odczynnika chemicznego (Panigrahi i Dubey, 2019). Elektroforeza to proces, w którym jony przesuwane są do fazy statycznej w zależności od ich ładunku. Ogrzewanie omowe to proces, w którym ciepło jest generowane na skutek oporu przepływu prądu elektrycznego (Lakkakula i in., 2004). Natomiast elektroosmoza to przypadkowy ruch cząstek

stałych pod wpływem pola elektrycznego. Wszystkie wyżej wymienione procesy prowadzą do konwersji substancji biopolimerowych o wysokiej masie cząsteczkowej do substancji o niskiej masie, które mogą być łatwo degradowane przez mikroorganizmy (Zhen i in., 2014).

Procesy Fentona oraz foto-Fentona

Proces Fentona to reakcja nadtlenku wodoru katalizowana jonami żelaza (Fe^{2+}), w wyniku której powstaje rodnik hydroksylowy, który jest wysoko reaktywną formą tlenu zdolną do utleniania i degradacji złożonych związków organicznych w tym ligniny i innych złożonych polimerów w strukturze lignocelulozy do dwutlenku węgla i wody (Bhange i in., 2015; Yu i in., 2018). Reakcja foto-Fentona to rozszerzenie klasycznej reakcji Fentona, w której H_2O_2 i jony żelaza wspomagane są promieniowaniem UV lub światłem słonecznym. Promieniowanie UV lub światło zwiększają dysocjację związków utleniających i wydajność generacji rodników hydroksylowych (Giannakis, 2019; Kato i in., 2014). Zaletą tego procesu jest obniżenie zawartości fenoli i innych związków, które mogą hamować aktywność enzymów w kolejnych biologicznych etapach przetwarzania biomasy lignocelulozowej. Dodatkowo biomasa poddana obróbce metodą Fentona charakteryzuje się wyższą wydajnością produkcji bioetanolu i biometanu. Reakcja Fentona wymaga niskiego odczynu środowiska reakcji (zwykle pH 2–4), co może wskazywać na konieczność wprowadzenia dodatkowych środków regulujących odczyn, a stosowanie dużych ilości nadtlenku wodoru zwiększa koszty procesu (Ziembowicz i Kida, 2022).

Tabelaryczne zestawienie poszczególnych metod wstępnej obróbki przedstawiono w Tabeli 1.1.

Tab. 1.1. Rodzaje metod obróbki wstępnej oraz ich zastosowanie do biomasy lignocelulozowej

Metody fizyczne	Rodzaj biomasy lignocelulozowej	Efekt oraz źródło
mechaniczne rozdrabnianie – mielenie	słoma pszeniczna	zwiększenie potencjału metanowego o 21% w porównaniu z nieprzetworzoną biomasą (Victorin i in., 2020)
	łodygi bawełny	zwiększenie wydajność biogazu z 211 do 236 ml g^{-1} smo oraz metanu z 113,9 do 127,4 m lg^{-1} smo (Al Afif i Pfeifer, 2021)
	łodygi kukurydzy	zmniejszenie współczynnika krystaliczności od 29 do 34% (Lu i in., 2021)
	słoma ryżowa	zwiększenie wydajności uwalniania glukozy i ksylozy odpowiednio o 52% i 66,5% (Qi i in., 2021)
ultradźwięki	owoc chunna (*Ziziphus rugosa*), albicja (*Albizia lucida*), łupina orzecha betelu (*Areca catechu*)	usunięcie ligniny na poziomie 64–68% dla wszystkich badanych odpadów, odzysk cukrów fermentowalnych (Sasmal i in., 2012)
	słoma pszeniczna	delignifikacja, solubilizacja węglowodanów (Bussemaker i in., 2013)
	celuloza mikrokrystaliczna oraz lignocelulozowe odpady leśne i rolnicze	delignifikacja odpadów lignocelulozowych, zmiana struktury celulozy, wzrost krystaliczności, a także wiązań wodorowych (Koutsianitis i in., 2015)
	wytłoki z trzciny cukrowej	zwiększenie enzymatycznego rozkładu celulozy mikrokrystalicznej poprzez zmniejszenie jej krystaliczności (Madison i in., 2017)
	łupiny orzechów arachidowych, włókno kokosowe i łupiny pistacji po wcześniejszej obróbce alkaicznej	delignifikacja w przypadku łupin orzechów arachidowych, włókna kokosowego i łupin pistacji wynosiła odpowiednio 70,4%; 80% i 78,9% (Subhedar i in., 2018)
	słoma kukurydziana	usunięcie hemicelulozy i celulozy odpowiednio 22,3% oraz 13,8% (Yan i in., 2021)
	obornik kurzy sklasyfikowany jako biomasa lignocelulozowa ze względu na wysoką zawartość słomy	wzrost potencjału metanowego z 210,42 ml g^{-1} smo do 250,06 ml g^{-1} smo (Szwarc i in., 2023)

Tab. 1.1. cd. Rodzaje metod obróbki wstępnej oraz ich zastosowanie do biomasy lignocelulozowej

Metody fizyczne	Rodzaj biomasy lignocelulozowej	Efekt oraz źródło
ekstruzja	kolby kukurydzy	stopień odzysku glukozy, ksylozy odpowiednio 75%, 49% (Karunanithy i Muthukumarappan, 2010)
	proso rózgowate, palczatka gerarda, trawa błotna	wydajność uzysku cukru 28,2% dla prosa rózgowatego, 66,2% dla palczatki gerarda, 49,2% dla trawy błotnej (Karunanithy i in., 2013)
	pył drzewny	wydajność glukozy i ksylozy wynosi odpowiednio 99,0% i 99,5% (Han i in., 2020)
mikrofale	lignocelulozowe pozostałości rolnicze i przemysłowe (pestki oliwek, kolby kukurydzy, wytłoki jabłkowe, nasiona daktyli i makuch rzepakowy)	zmiany w składzie, intensywne utlenianie grup hydroksylowych do grup karbonylowych, wzrost zawartości węgla i zmniejszenie ilości tlenu (Briones i in., 2013)
	słoma ryżowa	wzrost zawartości celulozy o 42%, usunięcie ligniny o 4,3% (Dehani i in., 2013)
	słoma kukurydziana	usunięcie hemicelulozy i celulozy odpowiednio o 89,5% oraz 21,3% (Yan i in., 2021)
pulsacyjne pole elektryczne	łodygi rzepaku	wzrost zawartości cukru i polifenoli (Yu i in., 2016)
	słoma rzepakowa	dezintegracja i uszkodzenie tkanki roślinnej, wzrost produkcji metanu i biogazu odpowiednio o 14% i 15% w porównaniu z próbką niepoddawaną obróbce polami elektrycznymi (Szwarc i Głowacka, 2021)
	skórki pomarańczy	zwiększona rozpuszczalność w wodzie, zdolność zatrzymywania wody i oleju, aktywność emulgująca, zdolność pęcznienia, stabilność emulsji i stabilność piany (Fan i in., 2022)
	obornik kurzy sklasyfikowany jako biomasa lignocelulozowa ze względu na wysoką zawartość słomy	wzrost potencjału metanowego z 210,42 ± 7,92 ml g^{-1} smo do 248,90 ± 9,29 ml g^{-1} smo (Szwarc i in., 2023)
metody termiczne	sosna taeda	usunięcie hemicelulozy i celulozy (Yan i in., 2009)
	drewno dębowe, drewno mieszane oraz osady ściekowe	wartość opałowa wszystkich materiałów wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, utrata masy była wyższa w przypadku drewna dębowego i mieszanego (Simonic i in., 2020)
	kolby kukurydzy	uzyskano wyższą wartość opałową kolb kukurydzy (Tian i in., 2020)

Tab. 1.1. cd. Rodzaje metod obróbki wstępnej oraz ich zastosowanie do biomasy lignocelulozowej

Metody fizykochemiczne	Rodzaj biomasy lignocelulozowej	Efekt oraz źródło
eksplozja par	drzewo bukowe	maksymalny odzysk ksylanu wynosił około 10% wagowych drewna przy niskich stężeniach inhibitorów, które uzyskano, gdy wielkość cząstek wynosiła 1 mm (Simangunsong i in., 2020)
	Biomasa bambusowa	całkowite enzymatyczne scukrzanie biomasy z wydajnością heksoz na poziomie 100,0% (% celulozy), najwyższą wydajność bioetanolu na poziomie 20,3% sm (Gao i in., 2021)
	makrofit bogaty w ligninę (*Potamogeton maackianus*)	wydajność hydrolizy zwiększona z 9%–19% (bez obróbki) do 38%–48% (po obróbce wstępnej), zwiększenie wydajności metanu ze 108 ml g^{-1} smo do 200 ml g^{-1} smo (Akizuki i in., 2023)
	wytłoki z trzciny cukrowej	stężenie cukrów redukujących w hydrolizacie enzymatycznym powstałym w wyniku hydrolizy wytłoków z trzciny cukrowej poddanych eksplozji parowej wynosiło 6,91 g l^{-1} (wydajność 46,07%) (Barrameda i in., 2023)
metody obróbki na bazie amoniaku (SAA, AFEX)	trawa bermudzka	obróbka wstępna AFEX w 100°C przez 30 min zapewniła wydajność cukru na poziomie 94,8% (Lee i in., 2010)
	resztki kukurydzy	zwiększenie liczebności mikroorganizmów z grupy *Archea* około trzykrotnie w porównaniu z współfermentacją z użyciem nieprzetworzonych resztek kukurydzy, produkcja biogazu (213 dm^3 kg^{-1} VS) w przypadku współfermentacji z użyciem AFEX była o 22% wyższa niż w przypadku współfermentacji z użyciem nieprzetworzonych resztek kukurydzy (175 dm^3 kg^{-1} smo) (Rojas-Sossa i in., 2019)
	słoma pszeniczna	wydajność enzymatyczna zwiększona do 95,6% (Hu i in., 2023)
hydrotermoliza	trawa Moso Bamboo	wydajność glukozy 62,3% (Liu i in., 2017)
	trawy *Brachiaria ruziziensis* oraz *Paspalum atratum*	usunięcie 90% hemicelulozy w optymalnych warunkach (200°C przez 15 min), zwiększona wydajność metanu o 14% i biodegradowalność o 70% (Varongchayakul i in., 2022)
	odpady ze strąków grochu	wzrost wydajności produkcji cukrów do 70% (Galvis-Sandoval i in., 2024)

Tab. 1.1. cd. Rodzaje metod obróbki wstępnej oraz ich zastosowanie do biomasy lignocelulozowej

Metody chemiczne	Rodzaj biomasy lignocelulozowej	Efekt oraz źródło
obróbka zasadowa	łupiny orzechów arachidowych, włókno kokosowe i łupiny pistacji	delignifikacja w przypadku łupin orzechów arachidowych, włókna kokosowego i łupin pistacji wynosiła odpowiednio 41,8%, 45,9% i 38%. (Subhedar i in., 2018)
	słoma pszeniczna, łupiny migdałów	dezintegracja ligniny i hemicelulozy, zwiększenie produkcji biogazu (Shah i in., 2018)
	trawa słoniowa	zmniejszenie zawartości ligniny o 28%, hemicelulozy o 44% (Tsai i in., 2018)
	trawa słoniowa	zmniejszenie zawartości ligniny o 65,5% (Jomnonkhaow i in., 2024)
	odpady ogrodnicze	optymalne warunki z uwagi na wydajność ligniny określono na 105°C, obróbka przez 30 min, przy obciążeniu NaOH w zakresie 150–200 mg g^{-1} wsadu, co skutkowało około 80%-odzyskiem ligniny, z czego 35% można było wykorzystać biologicznie (Sun i in., 2025)
hydroliza kwasowa	puste owoce palmy, łuski ryżu i drewno sosnowe	stopień hydrolizy kwasowej wpłynął pozytywnie na wydajność fermentacji wodorowej, maksymalną wydajność cukru osiągnięto przy obróbce wstępnej z 60-minutowym czasem reakcji (Gonzales i in., 2016)
	słoma rzepakowa	wysoka wydajność uwalniania glukozy (80%) i etanolu (122–125 kg EtOH Mg^{-1} słomy rzepakowej) (Kuglarz i in., 2018)
	trawa palisadowa	wyższa wydajność konwersji uwolnionej glukozy do etanolu (Rodriques i in., 2021)
	słoma pszeniczna	zachowanie 45,2% oryginalnych wiązań β-O-4 we frakcjonowanej ligninie, odzysk 66% węgla lignocelulozowego w postaci etanolu, ksylozy i reaktywnej ligniny (Gu i in., 2024)
rozpuszczalniki organiczne – organosolv	słoma pszeniczna	79% delignifikacja, hydroliza hemicelulozy na poziomie 82% (Huijgen i in., 2010)
	słoma ryżowa	zwiększenie wydajności glukozy o 46,2% (Amiri i in., 2014)
	słoma jęczmienna	75,4% konwersji glukozy (Salapa i in., 2018)
	łuska owsiana	10,3% wzrost białek (Sar i in., 2022)
ekstrakcja	odpady z drewna bukowego	zwiększona wydajność hydrolizy enzymatycznej celulozy i glukozy o ok. 70% (Nitsos i in., 2019)
	zrębki drewna topolowego	zmniejszenie zawartości hemicelulozy i ligniny wynosiło odpowiednio 83,8% i 67,1% (Ji i in., 2022)

Tab. 1.1. cd. Rodzaje metod obróbki wstępnej oraz ich zastosowanie do biomasy lignocelulozowej

Metody chemiczne	Rodzaj biomasy lignocelulozowej	Efekt oraz źródło
ciecze jonowe	mąka topolowa i bambusowa	wydajność ekstrakcji ligniny z topoli na poziomie 61,0% i 60,4% uzyskano odpowiednio przy obróbce wstępnej [Hnmp]Cl i [Hmim]Cl, wydajność ekstrakcji ligniny na poziomie 51,7% i 50,3% z bambusa uzyskano odpowiednio przy obróbce wstępnej [Hpy]Cl i [Hmim]Cl (Wang i in., 2017)
	wytłoki z trzciny cukrowej	usunięcie ligniny >99% (Hernandez i in., 2024)
	wytłoki z trzciny cukrowej	usunięcie ligniny 90,26% (Du i in., 2025)
Metody biologiczne	**Rodzaj biomasy lignocelulozowej**	**Efekt oraz źródło**
organizmy o zdolnościach lignolitycznych	słoma ryżowa	ubytek masy celulozy, hemicelulozy i ligniny wynosił odpowiednio 71,7%, 65,6% i 12,5% (Zheng i in., 2020)
	słoma ryżowa	stopień degradacji celulozy, hemicelulozy i ligniny wynosił odpowiednio 5,70%, 63,08% i 31,18% (Xu i in., 2021)
	trociny brzozowe	degradacja celulozy, hemicelulozy i ligniny wynosiła odpowiednio 61,5%, 55,9% i 19,46% (Ali i in., 2021)
	biokompozyty bambusowe	wytrzymałość na rozciąganie wzrosła z 195,8 MPa do 245,8 MPa, a siła wiązania wzrosła z 4,9 MPa do 6,3 MPa (Xia i in., 2024)
Procesy zaawansowanego utleniania	**Rodzaj biomasy lignocelulozowej**	**Efekt oraz źródło**
ozonoliza	łodygi bawełny	42% redukcja zawartości ligniny, 53% uwolnienie glukozy, wydajność etanolu na poziomie 89% (Kaur i in., 2012)
	wytłoki z trzciny cukrowej	po obróbce wstępnej uzyskano odzysk celulozy i ksylanu powyżej 92%; wydajność hydrolizy enzymatycznej cukrów wzrosła z 6,64% do 46,06% i z 2,05% do 52,44% odpowiednio dla glukozy i ksylozy (Travani i in., 2013)
	wytłoki kukurydziane	ubytek ligniny o 78%, zwiększona wydajność glukozy z 18,5% do 80% (Li i in., 2015)
	wytłoki z trzciny cukrowej	zawartość ligniny została obniżona z 19% do 6% i 8% odpowiednio przy pH 3 oraz bez wstępnego dostosowania odczynu (Hermansyah i in., 2021)

Tab. 1.1. cd. Rodzaje metod obróbki wstępnej oraz ich zastosowanie do biomasy lignocelulozowej

Procesy zaawansowanego utleniania	Rodzaj biomasy lignocelulozowej	Efekt oraz źródło
reakcja Fentona, foto-Fentona	słoma ryżowa	zwiększona wydajność degradacji lignocelulozy (Wu i in., 2019)
	drewno topoli	wydajność enzymatyczna hydrolizy glukozy wynosiła 406 mg g^{-1}, czyli 2,5 razy więcej niż w przypadku próbek niepoddanych obróbce (Wang i in., 2021)
	włókno lniane	rozmiar surowych włókien (12,3 µm) został zmniejszony o 58%, włókna poddane obróbce miały niższą zdolność adsorpcji barwnika dla błękitu metylenowego, uzyskano włókno o ulepszonych właściwościach (Aliasgharlou i in., 2024)
procesy elektrochemiczne	odpady ogrodnicze	rozpad strukturalny biomasy, wzrost produkcji metanu z 245 ml g^{-1} smo do 346 i 434 ml g^{-1} smo (Panigrahi i in., 2021)
	słoma kukurydziana	uzyskano 96,6% wydajności uwalniania glukozy i 83,4% wydajności uwalniania ksylozy (Liu i in., 2024)

1.3. Kawitacja hydrodynamiczna

1.3.1. Podstawy procesu i możliwości zastosowania w inżynierii środowiska

Zjawisko kawitacji hydrodynamicznej polega na powstawaniu, wzroście i implozji w cieczy mikropęcherzyków lub kawern wypełnionych parą i gazami. Mikropęcherzyki oraz kawerny kawitacyjne powstają na skutek miejscowego spadku ciśnienia (poniżej wartości krytycznej ciśnienia parowania cieczy w danej temperaturze), po czym kierują się do obszaru o ciśnieniu wyższym, gdzie implodują, wytwarzając falę uderzeniową. Implozja mikropęcherzyków i kawern zachodzi w niewielkim przedziale czasu (rzędu milisekund) i uwalnia energię, co skutkuje występowaniem lokalnie w miejscach transformacji bardzo wysokich ciśnień (od ok. 100 do 5000 barów) i temperatur (od 1000 do 5000 K). Otrzymane w ten sposób warunki sprzyjają generowaniu wysoce

reaktywnych rodników (głównie hydroksylowych) z wody i rozpuszczonych gazów (Kumar i in., 2024). Mechanizm kawitacji hydrodynamicznej jest bardzo złożony i obejmuje szereg zjawisk, do których można zaliczyć rozkład termiczny, oddziaływanie fal uderzeniowych, sił tnących, zmian ciśnienia, a także utleniania z udziałem rodników hydroksylowych, tlenu singletowego i reaktywnych atomów wodoru. Na degradację złożonej materii organicznej decydujący wpływ mają dwa główne mechanizmy: chemiczny (utlenianie z udziałem wolnych rodników) oraz fizyczny (rozkład termolityczny). Utlenianie reaktywnymi rodnikami może występować: a) w fazie gazowej, czyli wewnątrz pęcherzyków, gdzie przebiega termolityczny rozkład lotnych związków i generowanie rodników hydroksylowych, b) na granicy faz gaz–ciecz, gdzie możliwy jest rozkład związków hydrofobowych i lotnych, oraz c) w fazie ciekłej, gdzie następuje rozkład związków hydrofilowych i nielotnych. Rozkład termolityczny występuje pod wpływem bardzo wysokich temperatur w fazie gazowej (do 5000 K) oraz na granicy faz gaz–ciecz (2000 K). Rodzaj danego związku, jego skład fizykochemiczny oraz intensywność zjawiska kawitacji decydują o tym, który mechanizm degradacji jest dominujący (Arrojo i Benito, 2008; Saharan i in, 2011; Saharan i in. 2013; Szaja i in., 2022). W literaturze przedmiotu zjawisko kawitacji hydrodynamicznej było wykorzystywane do dezynfekcji wody i ścieków (Szaja i in., 2023; Wang i in., 2015), niszczenia struktur komórkowych (Lee i in., 2014; Mevada i in., 2019), degradacji barwników (Verdini i in., 2024; Yi i in., 2018), pestycydów (Bagal i in., 2024; Joshi i Gogate, 2012), rozpuszczalników (Patil i in., 2021), farmaceutyków (Dixit i in., 2022; Musmarra i in., 2016; Wang i in., 2021), detergentów (Lebiocka i in., 2024), wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (Montusiewicz i in., 2025) oraz do dezintegracji osadów ściekowych (Zieliński i in., 2024; Zupanc i in., 2023).

Do prowadzenia kawitacji hydrodynamicznej wykorzystywane są dwa typy reaktorów: statyczne i dynamiczne. Do statycznych należą konstrukcje ze zwężką Venturiego oraz reaktory wyposażone w kryzę. Przykładem reaktorów dynamicznych są kawitatory rotacyjne (Divekar i in., 2023; Li i in., 2019; Simson i Ranade, 2018). Kawitatory ze zwężką Venturiego generują kawitację hydrodynamiczną poprzez wymuszanie przepływu cieczy przez zwężoną gardziel, co powoduje lokalny spadek ciśnienia (poniżej ciśnienia krytycznego). Implozja pęcherzyków kawitacyjnych generuje intensywne siły ścinające oraz

reaktywne rodniki, w efekcie czego uzyskuje się zmniejszenie rozmiarów cząstek biomasy, zwiększenie jej powierzchni właściwej oraz dezintegrację ligniny i hemicelulozy. Pozwala to na zwiększenie dostępności celulozy i hemicelulozy w procesie hydrolizy enzymatycznej oraz w kolejnych metodach przetwarzania biomasy lignocelulozowej. Wydajność kawitatorów ze zwężką Venturiego zależy od warunków pracy oraz ich konstrukcji, które obejmują: a) geometrię gardzieli (kształt i rozmiar), która wpływa na intensywność kawitacji i efektywność energetyczną; b) różnicę ciśnień; optymalne spadki ciśnienia maksymalizują efekt kawitacji, jednocześnie minimalizując zużycie energii; c) dynamikę przepływu (Bimestre i in., 2022; Nakashima i in., 2016). Kawitatory kryzowe wywołują kawitację hydrodynamiczną poprzez przepływ cieczy przez kryzę, generując lokalne spadki ciśnienia poniżej ciśnienia krytycznego. Wydajność kawitatorów tego typu zależy w głównej mierze od konstrukcji i konfiguracji kryzy, kształt i rozmiar mają znaczący wpływ na intensywność i efektywność procesu. Najczęściej stosowane są kryzy o otworach okrągłych i szczelinowych. Kawitatory hydrodynamiczne z kryzą są wykorzystywane do wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej, w celu zwiększenia jej delignifikacji i wydajności hydrolizy enzymatycznej przy jednoczesnej poprawie efektywności biologicznych metod jej przetwarzania. Należy jednak pamiętać o konieczności zawieszenia materii lignocelulozowej w odpowiednim nośniku, np. ściekach, odciekach składowiskowych w celu obniżenia suchej masy medium do poziomu gwarantującego bezawaryjną pracę kawitatora (Lebiocka i in., 2021).

Kawitacja rotacyjna jest zjawiskiem hydrodynamicznym, w którym pęcherzyki kawitacyjne są generowane i implodują w cieczy w wyniku ruchu obrotowego tarczy kawitatora lub wirnika. Kawitacja rotacyjna wytwarza ekstremalne warunki, takie jak wysokie temperatury (>1000 K) i ciśnienie (>100 MPa), wraz z intensywnymi siłami ścinającymi. To przyczynia się do zmniejszenia rozmiaru cząstek materii lignocelulozowej, oksydacyjnego rozkładu ligniny i hemicelulozy, a także zwiększenia stopnia rozpadu ligniny i zmniejszenia krystaliczności celulozy, poprawiając wydajność hydrolizy enzymatycznej (Cerecedo i in., 2018; Song i in., 2022).

1.3.2. Kawitacja hydrodynamiczna jako metoda wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej

Zastosowanie kawitacji hydrodynamicznej jako wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej może przyczyniać się do delignifikacji oraz zwiększenia wydajności hydrolizy węglowodanów. Pierwsze doniesienia literaturowe dotyczące zastosowania kawitacji hydrodynamicznej w obróbce biomasy lignocelulozowej opisali Baxi i Pandit (2012). W swojej pracy autorzy wykorzystywali kawitację hydrodynamiczną jako metodę delignifikacji wiórów drzewnych. Wykazali, że zastosowanie kawitacji hydrodynamicznej w reaktorze ze zwężką Venturiego w połączeniu z 5% roztworem wodorotlenku sodu (NaOH) pozwoliło osiągnąć kilkukrotnie wyższą szybkość delignifikacji niż w przypadku kawitacji akustycznej. Stałe szybkości reakcji wynosiły $9{,}78 \times 10^{-6}$ i $6{,}8 \times 10^{-1}$ min^{-1} odpowiednio dla kawitacji akustycznej i hydrodynamicznej (Baxi i Pandit, 2012). Z kolei Badve i in. (2014) zastosowali kawitację hydrodynamiczną z wykorzystaniem kawitatora rotacyjnego do intensyfikacji delignifikacji słomy pszenicznej wykorzystywanej następnie do produkcji papieru. Dodatkowo przed zastosowaniem kawitacji autorzy poddali słomę obróbce roztworem wodorotlenku potasu (KOH) przez 48 godzin. Zastosowanie kawitacji przez 10–15 min zwiększyło wytrzymałość arkuszy papieru na rozciąganie o 50–55%, co było wystarczające do produkcji tektury. Kawitacja hydrodynamiczna okazała się bardziej efektywna niż metody oparte na działaniu mikrofal (Wu i in., 2019), promieni ultrafioletowych (Rajoriya i in., 2019) czy pulsacyjnych pól elektrycznych (Jung i in, 2014). Kawitacja hydrodynamiczna skutecznie niszczy strukturę lignocelulozy, ułatwiając dostęp enzymów do celulozy i hemicelulozy w wyniku czego zwiększa się efektywność procesów hydrolizy enzymatycznej oraz fermentacji metanowej. Efektem wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej z wykorzystaniem kawitacji hydrodynamicznej jest także większa ilość uwolnionych cukrów prostych, co przekłada się na wyższą wydajność bioetanolu czy biometanu. Metodę można stosować do różnych rodzajów biomasy lignocelulozowej (np. odpadów rolniczych, drewna, słomy), co czyni ją elastycznym rozwiązaniem w zróżnicowanych gałęziach przemysłu bioenergetycznego. W efekcie kawitacja hydrodynamiczna stanowi obiecujące narzędzie do zrównoważonej, efektywnej i ekologicznej konwersji biomasy lignocelulozowej w biopaliwa oraz inne cenne produkty pochodzenia

biologicznego. Efekty zastosowania kawitacji hydrodynamicznej jako metody wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej zaprezentowano w Tabeli 1.2.

Tab. 1.2. Zastosowanie kawitacji hydrodynamicznej jako wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej

Typ kawitatora	Biomasa lignocelulozowa	Warunki procesowe	Uzyskane efekty oraz źródło
reaktor rotacyjny	kiszonka trawy oraz wytłoki z trzciny cukrowej	czas obróbki wstępnej 30 min, ciśnienie wlotowe 3,9 bara	zwiększona produkcja biometanu o 15% w przypadku kiszonki trawy i o 40% w przypadku wytłoków z trzciny cukrowej (Nagarajan i Ranade, 2019)
reaktor rotacyjny	włókno drzew iglastych	liczba obrotów 6000 obr. min^{-1} czas kawitacji 20 min	uzyskano wysokie wartości wytrzymałości papieru na rozciąganie (50,5 $kNmkg^{-1}$) oraz wskaźnika rozerwania (3 kPa m^2 g^{-1}) (Kosel i in., 2019)
reaktor rotacyjny	słoma pszeniczna + gnojowica bydlęca	moc urządzenia – 2kW, czas kawitacji 2,7 godz./d	zwiększenie produkcji biogazu o 16,5% (Zieliński i in., 2019)
reaktor rotacyjny	kiszonka ślazowca pensylwańskiego	liczba obrotów 2800 obr. min^{-1}, czas kawitacji 20 min	delignifikacja oraz wzrost biodegradowalności i zwiększenie produkcji metanu z 340 do 439,1 L/kg (Zieliński i in., 2019)
reaktor rotacyjny	łodygi miskanta olbrzymiego	liczba obrotów 2200 obr. min^{-1}, czas kawitacji 20 min	zmniejszenie zawartości ligniny o 41,5% (Tsalagkas i in., 2021)
reaktor z kryzą	trzcina	ciśnienie wlotowe 5 barów, temperatura: 77°C, 3% NaOH	zmniejszenie zawartości ligniny o 42,3% (Kim in., 2015)
reaktor z kryzą	wytłoki z trzciny cukrowej	ciśnienie wlotowe 3 bary, temperatura: 64°C, 0,48 M NaOH	zmniejszenie zawartości ligniny o 60,4% (Terán Hilares i in., 2016)
reaktor z kryzą	młóto browarniane	ciśnienie wlotowe 7 barów, 30 przejść przez strefę kawitacji	zwiększenie stopnia biodegradowalności z 0,074 do 0,091, uwolnienie monosacharydów na poziomie 87% (Montusiewicz i in., 2017)

Tab. 1.2. cd. Zastosowanie kawitacji hydrodynamicznej jako wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej

Typ kawitatora	Biomasa lignocelulozowa	Warunki procesowe	Uzyskane efekty oraz źródło
reaktor z kryzą	wytłoki z trzciny cukrowej	ciśnienie wlotowe 3 bary, temperatura 70°C, 0,3 M NaOH, czas kawitacji 30 min	wydajność hydrolizy celulozy 93,05% oraz redukcja ligniny wynosząca 51,5% (Terán-Hilares i in., 2017)
reaktor z kryzą	kolby kukurydzy	ciśnienie wlotowe 0,5 bara, temperatura procesu 30°C enzym lakaza 6,5 U g^{-1} biomasy	zmniejszenie zawartości ligniny o ok. 47,44% (Thangavelu i in., 2018)
reaktor z kryzą	wytłoki z trzciny cukrowej	czas trwania kawitacji 10 min	zmiana w strukturze biomasy oraz wzrost wydajności hydrolizy enzymatycznej (Prado i in., 2019)
zwężka Venturiego	słoma kukurydziana	ciśnienie wlotowe 2,2 bara oraz 3,6 bara, temperatura 30°C	efektywność kawitacji hydrodynamicznej 20,5 razy większa niż ultradźwięków, brak powstawania toksycznych produktów ubocznych (Nakashima i in., 2016)
zwężka Venturiego	wytłoki z trzciny cukrowej	ciśnienie wlotowe 2,76 bara	optymalne wyniki uzyskano, stosując kawitację wytłoków trzciny cukrowej, a następnie obróbkę wapnem; rozkład enzymatyczny wzrósł o 46% w porównaniu z samą obróbką wapnem (Madison i in., 2017)
zwężka Venturiego	wytłoki z trzciny cukrowej	ciśnienie wlotowe 3 bary, czas kawitacji 58,33 min	zmniejszenie zawartości ligniny o 56,01% (Bimestre i in., 2020)

1.4. Współfermentacja jako metoda intensyfikacji produkcji biogazu z biomasy lignocelulozowej

Współfermentacja to proces rozkładu beztlenowego co najmniej dwóch różnych rodzajów substratów organicznych, gdzie udział jednego z nich (substratu bazowego) jest przeważający (>50%).

Najczęściej do procesu współfermentacji jako substraty bazowe wykorzystywane są:

- frakcja organiczna odpadów komunalnych w postaci biodegradowalnych odpadów selektywnie gromadzonych „u źródła" lub wydzielanych z odpadów zmieszanych, oraz odpadów ogrodniczych i z targowisk,
- komunalne osady ściekowe,
- odchody zwierzęce i odpady z przemysłu spożywczego.

Współfermentacja wzbudza coraz większe zainteresowanie badaczy i praktyków z uwagi na jej liczne zalety. Obejmują one: zapewnienie korzystnego składu wsadu do reaktorów, rozcieńczenie substancji toksycznych zawartych w substratach poddawanych procesowi współfermentacji, zmniejszenie zawartości patogenów, wzbogacenie substratów substancjami odżywczymi, stabilny przebieg procesu, synergistyczny wpływ na mikroorganizmy, intensyfikację produkcji biogazu oraz zwiększenie stopnia przefermentowania (Jasińska i in., 2023; Mata-Alvarez i in., 2014). Wybierając kosubstraty procesu współfermentacji, należy uwzględnić ich skład fizykochemiczny (odpowiednia zawartość suchej masy i suchej masy organicznej, właściwa wartość proporcji C/N, wysokie stężenie składników odżywczych, właściwości buforujące), dostępność na rynku lokalnym. Pozwala to ograniczyć koszty transportu i magazynowania oraz zapewnia ciągłość dostaw (Karki i in., 2021). Przy wyborze technologii fermentacji należy kierować się wielkością planowanej instalacji, a także sposobem magazynowania oraz oczyszczania pozyskiwanego biogazu. Najistotniejszy jest jednak rodzaj i skład substratów. W celu zapewnienia efektywnego przebiegu procesu fermentacji metanowej należy zapewnić odpowiednie warunki technologiczne, takie jak temperatura, obciążenie ładunkiem związków organicznych (OLR), czas fermentacji (HRT) oraz

zawartość suchej masy. Każdy rodzaj biomasy zawierającej makroskładniki, takie jak białka, tłuszcze i węglowodany, jest odpowiedni do jej biologicznego przekształcania w procesie fermentacji metanowej i wpływa na teoretyczną wydajność biogazu. Poza klasyfikacją wyszczególnić należy odpady lignocelulozowe, które są obecnie szeroko badane, stanowiące kosubstraty w procesie współfermentacji, ich głównymi składnikami są celuloza i hemicelulozy. Z uwagi na złożoną budowę chemiczną oraz odporność na rozkład biologiczny, biodegradacja odpadów lignocelulozowych różni się znacznie od biodegradacji innych substratów wykorzystywanych w procesie fermentacji, wymaga dłuższego czasu prowadzenia procesu, a dostęp mikroorganizmów do substancji pokarmowych jest ograniczony.

1.4.1. Frakcja organiczna odpadów komunalnych

Frakcja organiczna odpadów komunalnych (FOK) w postaci łatwo ulegających biodegradacji odpadów pochodzących z systemu selektywnej zbiórki. Do tej grupy należą organiczne odpady komunalne – zielone i kuchenne (rośliny ogrodowe, owoce i warzywa oraz produkty przetwórstwa żywności). Z uwagi na wysoką zawartość biodegradowalnych związków organicznych i wysoką wartość proporcji C/N (zazwyczaj 15–30, ale zależy od składu FOK i może sięgać nawet 80) przyczynia się do zwiększenia produkcji biogazu w układach współfermentacyjnych (Zamri i in., 2021). Z kolei monofermentacja tego typu odpadów jest nieefektywna ze względu na wysokie stężenie suchej masy, deficyt substancji odżywczych oraz niską wartość odczynu pH (Jiang i in., 2022). Problemem związanym z wykorzystaniem frakcji organicznej odpadów komunalnych jako kosubstratu w procesie fermentacji metanowej jest duża zmienność jej składu chemicznego zależna od pory roku, stylu życia oraz świadomości ekologicznej mieszkańców czy miejsca powstawania odpadów (Rossi i in., 2022). Potencjał biogazowy FOK pozyskiwanej w obszarach zurbanizowanych wynosi 0,4–0,5 $m^3\ kg^{-1}$ w przeliczeniu na suchą masę doprowadzoną (smo_{dop}), natomiast w obszarach wiejskich jest wyższy, osiągając 0,68 $m^3\ kg^{-1}\ smo_{dop}$. Zawartość metanu w biogazie produkowanym z tego typu odpadów wynosi zazwyczaj 55–73% (Montusiewicz, 2012).

1.4.2. Osady ściekowe

Osady ściekowe powstają jako produkt uboczny oczyszczania ścieków. Osady pochodzące z oczyszczalni ścieków komunalnych można klasyfikować jako osad wstępny, powstający w procesie sedymentacji w mechanicznej części oczyszczalni i osad nadmierny odprowadzany z reaktorów biologicznego stopnia oczyszczania, który zawiera komórki mikroorganizmów osadu czynnego (Solomon Okopi i in., 2024). Według danych dla Unii Europejskiej (27 państw członkowskich) roczna szacowana produkcja osadów ściekowych to około 10 milionów ton suchej masy osadów (Valchev i in., 2024). Według danych Głównego Urzędu Statystycznego w 2023 roku w Polsce powstało 946,5 ton sm osadów ściekowych. Ze względu na dużą objętość osadów ściekowych wytwarzanych podczas oczyszczania ścieków, zrównoważona gospodarka osadowa stanowi jedno z głównych zadań eksploatatorów oczyszczalni ścieków. Osad wstępny łatwo ulega biodegradacji w warunkach beztlenowych, podczas gdy nadmierny – ze względu na to, że ściany i błony komórkowe mikroorganizmów osadu czynnego są oporne na rozkład – trudno ulega procesowi fermentacji metanowej. Fermentacja metanowa jest powszechnie stosowana do stabilizacji mieszaniny osadów powstających w oczyszczalniach i aby proces przebiegał efektywnie, rekomendowany jest większy udział osadów wstępnych (ok. 60%) niż osadu nadmiernego w mieszaninie. Osady ściekowe charakteryzują się niskim stężeniem suchej masy (na poziomie 2–8% w zależności od sposobu ich zagęszczania), zawartością substancji organicznych na poziomie 60–88% sm). Wartość ilorazu C/N mieści się w zakresie od 6 do 16, a więc poniżej powszechnie rekomendowanego dla procesu fermentacji przedziału 20–30. Monofermentacja osadów ściekowych nie pozwala na uzyskanie wysokiej produkcji biogazu. Potencjał metanowy dla osadów mieszanych wynosi 0,26–0,4 $m^3\ CH_4\ kg^{-1}$ smo, dla osadu wstępnego – ok. 0,47 $m^3\ CH_4\ kg^{-1}$ smo, a dla nadmiernego – 0,18 $m^3\ CH_4\ kg^{-1}$ smo. Natomiast osady ściekowe są dobrym substratem bazowym do procesu współfermentacji z innymi odpadami organicznymi (Montusiewicz, 2012).

1.4.3. Odchody zwierzęce oraz odpady z przemysłu spożywczego

Odchody zwierzęce różnią się pod względem właściwości fizykochemicznych w zależności m.in. od gatunku zwierząt, diety itp., co wpływa na potencjał metanowy. Jeśli chodzi o stosunek C/N, obornik bydlęcy spełnia wymóg dla biodegradacji w warunkach beztlenowych (C/N od 15 do 30) (Sakar i in., 2009). Jednak dieta bogata w błonnik oraz wykorzystywanie materiału ściółkowego takiego jak słoma powodują, że obornik bydlęcy wykazuje dużą zawartości lignocelulozy (około 50% sm). Dla obornika kurzego, kaczego i świńskiego wartość stosunku C/N nie osiąga rekomendowanego zakresu i przyjmuje wartości odpowiednio 3–10, 10–15 i 10–20. Badania literaturowe wskazują, że obornik kurzy zawiera białko w ilości około 25–30% sm, z czego zawartość kwasu moczowego stanowi około 57–84% całkowitej zawartości azotu (Kafle i in., 2016; Mahmoud i in., 2021). Kwas moczowy może szybko hydrolizować enzymatycznie do azotu amonowego w środowisku beztlenowym, co może zahamować rozwój mikroorganizmów prowadzących proces fermentacji, takich jak metanogeny (Chai i in., 2021). W związku z tym beztlenowe przetwarzanie bogatego w azot obornika zwierzęcego jako monosubstratu stanowi poważne wyzwanie technologiczne. Ze względu na wysoką zawartość wody i lignocelulozy obornik bydlęcy ma niski potencjał biogazowy 0,2–0,3 $m^3\,kg^{-1}$ smo (Li i in., 2015). Obornik kurzy charakteryzuje wyższa zawartość materii organicznej (smo/sm) oraz białka, co skutkuje wyższym potencjałem produkcji metanu. Potencjał metanowy w przypadku obornika kurzego może osiągnąć 0,25–0,45 $m^3CH_4\,kg^{-1}$ smo, a w przypadku obornika świńskiego 0,20–0,40 $m^3CH_4\,kg^{-1}$ smo. Odchody zwierzęce są rzadko stosowane w procesie współfermentacji z osadami ściekowymi z uwagi na niską wartość proporcji C/N, niski potencjał biogazowy, wysoką zawartość związków lignocelulozowych oraz długi czas fermentacji (Song i in., 2021). Natomiast są często współfermentowane w biogazowniach rolniczych z kiszonką kukurydzianą lub odpadami żywnościowymi.

Innym rodzajem substratów są **odpady tłuszczowe**. Źródłem odpadów tłuszczowych są oczyszczalnie ścieków, zarówno komunalnych i przemysłowych (gdzie wydzielane są flotaty), restauracje, zakłady produkcji garmażeryjnej, zakłady produkujące żywność (ubojnie, rzeźnie, zakłady produkujące oleje, oliwy i tłuszcze jadalne). Fermentacja odpadów tłuszczowych powoduje

powstawanie wielu problemów technicznych i technologicznych, tj. zapychanie komór fermentacyjnych, trudności w transporcie substratu oraz inhibicję mikroorganizmów metanogennych. Dlatego najkorzystniej jest wykorzystywać je jako kosubstrat procesu współfermentacji z osadami ściekowymi, frakcją organiczną odpadów komunalnych czy obornikiem krowim (Long i in., 2009; Salama i in., 2019). Odpady tłuszczowe są preferowanym kosubstratem w procesie współfermentacji ze względu na wysoką wydajność metanu (1 $m^3CH_4\,kg^{-1}$) w porównaniu z węglowodanami (0,42 $m^3CH_4\,kg^{-1}$) i białkiem (0,63 $m^3CH_4\,kg^{-1}$) (Xu i in., 2018). Właściwości fizykochemiczne odpadów tłuszczowych mogą się znacznie różnić w zależności od ich pochodzenia i metody gromadzenia. Odpady tłuszczowe mają kwaśny odczyn (pH ~4–5) oraz wysoką wartość proporcji C/N wynoszącą 10–39. Z uwagi na trudności technologiczne związane z mniejszą szybkością wzrostu mikroorganizmów rozkładających tłuszcze (0,014 h^{-1} versus 0,2 h^{-1} w przypadku rozkładu węglowodanów) i ryzykiem ich wymywania z systemu, a także z pienieniem, zatykaniem i inhibicją powodowaną przez długołańcuchowe kwasy tłuszczowe, odpady tłuszczowe nie powinny być stosowane jako monosubstrat w procesie fermentacji metanowej. Jednak nabierają znaczenia jako kosubstraty i z tego powodu ich wykorzystanie w procesie współfermentacji wzrosło w ciągu ostatnich kilku lat (Salama i in., 2019).

Przemysł mleczarski odgrywa ważną ekonomicznie rolę w sektorze rolnym w większości krajów uprzemysłowionych i wielu krajach rozwijających się. Technologia produkcji mleczarskiej generuje resztkową frakcję płynną – **serwatkę**, która stanowi około 90% wykorzystywanego mleka i różni się składem w zależności od jakości i składu mleka, technologii produkcji oraz profilu produkcyjnego zakładu. Serwatka słodka wykorzystywana jest w przemyśle spożywczym i rolniczym, natomiast zagospodarowanie serwatki kwaśnej stanowi poważny problem z uwagi na ryzyko środowiskowe (Szaja i Montusiewicz, 2019). Z drugiej strony, serwatka ze względu na wysokie stężenie łatwo biodegradowalnych związków organicznych, wartości odżywcze, znaczną zawartość laktozy (44–52 g dm^{-3}), białek (6,1–6,6 g dm^{-3}), tłuszczy (0,2–0,3 g dm^{-3}), a także witamin oraz soli mineralnych (5,0–7,9 g dm^{-1}), może korzystnie wpływać na proces współfermentacji (Janis i in., 2011). Wartość potencjału metanowego zależy od składu serwatki i waha się od 0,32 do 0,85 $m^3CH_4\,kg^{-1}\,smo_{dop}$

(Escalante i in., 2018). Serwatka kwaśna charakteryzuje się wysokim stężeniem materii organicznej (50–102 g COD dm^{-3}), azotu (0,01–1,7 g dm^{-3}) i fosforu (0,006–0,5 g dm^{-3}) oraz niskią wartością pH (Casallas-Ojeda i in., 2024). Ze względu na jej właściwości, monofermentacja serwatki kwaśnej jest ograniczona, ponieważ istnieje duże prawdopodobieństwo zahamowania procesu poprzez zakwaszenie i/lub akumulację LKT.

Z uwagi na wysoką wartość stosunku C/N, wysokie stężenie łatwo biodegradowalnych związków organicznych oraz zasadowość, a także wysoki potencjał metanowy, **odpady browarnicze** mogą być kosubstratem procesu współfermentacji metanowej. Sucha masa odpadów browarniczych wynosi 12–13% (w tym 63–71% stanowią związki organiczne), proporcja C/N może sięgać wartości 45. Bardzo korzystną cechą jest wysoka zasadowość 5300–8500 g m^{-3} oraz słabo alkaliczny odczyn (pH 7,4–8,4) (Montusiewicz, 2012). Odpady browarnicze stanowi głównie biomasa lignocelulozowa, bogata w białka i włókna (16,8%–25,4% celulozy, 21,8%–28,4% hemicelulozy i 11,9%–27,8% ligniny) (Carlini i in., 2021). Ich potencjał biogazowy wynosi 0,4 m^3 kg^{-1} smo, a metanowy – 0,26 m^3 kg^{-1} smo (Edunjobi i in., 2023).

Skład **wywarów gorzelnianych** zależy od rodzaju surowca oraz technologii produkcji alkoholu. Wywar gorzelniany ma wysoki potencjał energetyczny (13,6 MJ kg^{-1} sm, 10,4 MJ kg^{-1} ChZT), co wskazuje, że może być przetwarzany w procesie fermentacji metanowej i jest odpowiednim substratem do konwersji w energię. Wywar gorzelniany zawiera związki, które łatwo ulegają biodegradacji podczas fermentacji metanowej, to jest białka, lipidy i węglowodany. W wywarze gorzelnianym uzyskanym z kukurydzy stężenie celulozy jest na poziomie 32,2%, hemicelulozy – 20,9%, a ligniny – 3,2%. Wyższą zawartość ligniny (około 20%) odnotowano w biomasie lignocelulozowej pochodzącej z trzciny cukrowej (wytłoki), w której celuloza stanowiła 23%, a hemicelulozy – 4,30% (Zielińska i in., 2021). Wykazano, że wywary gorzelniane mają odczyn kwaśny (pH w zakresie 4,0–4,5), stężenie suchej masy i suchej masy organicznej wynosi odpowiednio 9,0–82,0 g dm^{-3} i 8-66 g dm^{-3}, ChZT osiąga 100–150 g dm^{-3}, a BZT_5 35–50 g dm^{-3}. Wywary charakteryzują się ciemnobrązową barwą (Roubinek i in., 2023). Potencjał biogazowy wywarów gorzelnianych wynosi 0,33 m^3 kg^{-1} smo (Kang i in., 2022).

1.4.4. Biomasa lignocelulozowa

Obecnie jednym z głównych surowców wykorzystywanym do produkcji energii odnawialnej jest biomasa lignocelulozowa, w tym odpadowa biomasa lignocelulozowa. Biomasa lignocelulozowa jest jednym z najobfitszych dostępnych zasobów odnawialnych, pochodzącym z pozostałości roślinnych, w tym produktów ubocznych rolnictwa (takich jak słoma kukurydziana, słoma pszeniczna czy łuski ryżu), pozostałości leśnych, dedykowanych upraw energetycznych (np. trawy switchgrass i miskantusa) oraz odpadów z przemysłu papierniczego i tekstylnego. Biomasa lignocelulozowa jest powszechnie dostępna w klimatach umiarkowanym, tropikalnym i subtropikalnym na całym świecie, a roczna ilość szacowana jest na 180 miliardów ton (Eswari i in., 2023). W ciągu ostatnich dziesięcioleci zwrócono szczególną uwagę na jej potencjał w zakresie konwersji w biopaliwa. Jednym z obiecujących zastosowań biomasy lignocelulozowej jest proces fermentacji metanowej lub współfermentacji, w których materiał organiczny jest przekształcany, przez konsorcja mikroorganizmów, w biogaz. Pomimo powszechnej dostępności, biomasa lignocelulozowa stanowi wyzwanie dla procesu fermentacji ze względu na złożoną strukturę, która ogranicza dostęp mikroorganizmom i enzymom prowadzącym proces rozkładu. Jednakże, przy odpowiedniej obróbce wstępnej i optymalizacji procesu, biomasa lignocelulozowa może służyć jako odpowiedni substrat, zarówno samodzielnie, jak i w połączeniu z innymi odpadami organicznymi w celu zwiększenia wydajności biogazu i poprawy stabilności procesu (Koupaie i in., 2019). Ekonomiczna efektywność procesu fermentacji i współfermentacji zależy od potencjału metanowego substratu oraz od metody wstępnej obróbki. Wyższa produkcja metanu z danego surowca odpowiada krótszym okresom zwrotu inwestycji dla instalacji fermentacji metanowej. Rodzaj, skład substratu, gatunek rośliny i położenie geograficzne determinuje zarówno wydajność metanową, jak i stabilność pracy komory fermentacyjnej. Potencjał metanowy oraz wartości wydajności biogazowej/metanowej dla różnych typów biomasy lignocelulozowej przed i po procesie wstępnej obróbki przedstawiono w tabelach 1.3. i 1.4.

Tab. 1.3. Potencjał metanowy biomasy lignocelulozowej niepoddanej wstępnej obróbce

Biomasa lignocelulozowa	Potencjał metanowy (ml $CH_4 g^{-1}$ smo)	Źródło
burak cukrowy	387–408	Zaadaptowano za Weiland (2010)
burak pastewny	398–424	
kukurydza	291–338	
pszenica	351–378	
pszenżyto	319–335	
sorgo	286–319	
trawa	286–324	
koniczyna czerwona	297–347	
słonecznik	231–297	
ziarno pszenicy	371–398	
słoma kukurydziana	471,2	Ali i in., 2018
słoma pszeniczna	471,5	
kolby kukurydzy	436,5	
łupiny migdałów	381,2	
wytłoki trzciny cukrowej	425,6	
wytłoki trzciny cukrowej	369	Buitrón i in., 2019
agawa	178	
słoma kukurydziana	230	
słoma pszeniczna	195	
okra	444,80	Ugwu and Enweremadu, 2019
okra	342,06	
jarmuż	449,64	Mbugua i in., 2020
kapusta	491,61	
trawa słoniowa	460	Odedina i in., 2020
skórki nasion longkong	500	
skórki banana	410	
odpady gotowanej żywności	487,20	Yasim i Buyong, 2023
odpady surowej żywności	117,39	
odpady warzywne	401,17	
odpady owocowe	362,5	
odpady ogrodnicze	336,65	
odpady z przemysłu papierniczego	496,84	
odpady z przemysłu tekstylnego	743,10	

Tab. 1.4. Wydajność biogazu lub metanu dla różnych typów biomasy lignocelulozowej przed i po procesie wstępnej obróbki

Biomasa	Rodzaj obróbki wstępnej	Warunki procesowe fermentacji metanowej	Wydajność biogazu/metanu przed wstępną obróbką	Wydajność biogazu/metanu po wstępnej obróbce (Źródło)
wiąz twardy drewno sosny miękkiej słoma ryżowa	rozpuszczalniki organiczne (150°C, 1godz.)	szklane reaktory o pojemności 118 ml, temperatura 39°C, HRT 55 d	54,2 ml CH_4 g^{-1} 38,7 ml CH_4 g^{-1} 115,9 ml CH_4 g^{-1}	63,6 ml CH_4 g^{-1} 63,3 ml CH_4 g^{-1} 152,7 ml CH_4 g^{-1} (Mirmohamadsadeghi i in., 2014)
hiacynt wodny	mielenie, wielkość frakcji po obróbce 0,05 oraz 0,01 mm	objętość czynna reaktora 450 ml, temperatura 25–32°C, HRT 32 d, reaktor porcjowy	–	0,39 l biogazu o 70% zawartości CH_4 dla frakcji 0,01mm oraz 0,36 l biogazu o zawartości 66% CH_4 dla frakcji 0,05 mm (Nalinga i Legonda, 2016)
słoma pszeniczna	kawitacja hydrodynamiczna oraz kawitacja i obróbka zasadowa KOH	reaktor o objętości 500 ml, warunki mezofilowe 37°C, HRT 16 d	110,8 ml g^{-1} sm	116,4 ml g^{-1} sm dla kawitacji hydrodynamicznej oraz 146 ml g^{-1}sm dla kawitacji i obróbki zasadowej (Patil i in., 2016)
słoma kukurydziana	eksplozja parowa	reaktor o pojemności 1 l, temperatura 37°C, HRT 28 d, układ porcjowy	155,4 ml CH_4 g^{-1}smo	217,5 ml CH_4 g^{-1}smo (Siddhu i in., 2016)
trociny z przemysłu drzewnego	obróbka mikrobiologiczna	reaktor 5 l, układ porcjowy, temperatura 30°C, HRT 35 d	89,9 ml CH_4 g^{-1}smo	155,2 ml CH_4 g^{-1}smo (Ali i in., 2017)
łodygi i liście rzepaku	obróbka z wykorzystaniem płynu z treści żwacza, 24 godz.	reaktor 1 l, temperatura 35°C, HRT 32d	485,5 ml g^{-1} smo	507,9 ml g^{-1} smo (Baba i in., 2017)
hiacynt	mikrofale	objętość czynna reaktora 150 ml, temperatura 35°C	137,2 ml g^{-1} substratu	221 ml g^{-1} substratu (Zhao i in., 2017)

Tab. 1.4. cd. Wydajność biogazu lub metanu dla różnych typów biomasy lignocelulozowej przed i po procesie wstępnej obróbki

Biomasa	Rodzaj obróbki wstępnej	Warunki procesowe fermentacji metanowej	Wydajność biogazu/metanu przed wstępną obróbką	Wydajność biogazu/metanu po wstępnej obróbce (Źródło)
słoma pszeniczna	rozdrabnianie w młynie nożowym, wielkość cząstek po obróbce 300 µm i 1200 µm	czynna objętość reaktora 2 l, warunki mezofilowe 35°C, reaktor porcjowy	167,8 ml CH_4 g^{-1}smo	250,6 ml CH_4 g^{-1}smo (Dell'Omo i La Froscia, 2018)
odpady z winiarni odpady z odziarniania bawełny skórki pomarańczowe z zakładu przetwórstwa soków	etanol 0,5 mmol/g smo substratu	kolby stożkowe o objętości całkowitej 250 ml, czynnej 100 ml, warunki mezofilowe, 35°C	153,4 ml CH_4 g^{-1}smo 204,7 ml CH_4 g^{-1}smo 206,6 ml CH_4 g^{-1}smo	176,6 ml CH_4 g^{-1}smo 318 ml CH_4 g^{-1}smo 384,5 ml CH_4 g^{-1}smo (Pellera i Gidarakos, 2018)
trawa łąkowa	rozdrabnianie poprzez zgniatanie z prędkością obrotową od 200 do 1200 obr min^{-1}	całkowita objętość reaktora 457 ml, warunki termofilowe, 54°C, reaktor porcjowy	297 ml CH_4 g^{-1}smo	305 ml CH_4 g^{-1}smo (Tsapekos i in., 2018)
resztki kukurydzy	obróbka biologiczna, grzyby *Pleurotus eryngii (Pe)*	reaktor 250 ml, układ porcjowy, HRT 40 d	301,5 ml g^{-1} smo	331,35 oraz 360,4 ml g^{-1} smo odpowiednio po 15 i 30 d obróbki wstępnej (Wyman i in., 2018)
słoma pszeniczna	mocznik (1% oraz 3% ww.)	Reaktor porcjowy o objętości 2 l, warunki mezofilowe 35°C	210,4 ml CH_4 g^{-1}smo	305,5 ml CH_4 g^{-1}smo dla 1% mocznika oraz 273,3 ml CH_4 g^{-1}smo dla 3% mocznika (Yao i in., 2018)
pozostałości strąków kakao	obróbka hydrotermalna 150°C	reaktor o objętości całkowitej 500 ml, czynnej 300 ml, temperatura 38°C, układ porcjowy	196,3 ml g^{-1} smo	289,3 ml g^{-1} smo (Antwi i in., 2019)

Tab. 1.4. cd. Wydajność biogazu lub metanu dla różnych typów biomasy lignocelulozowej przed i po procesie wstępnej obróbki

Biomasa	Rodzaj obróbki wstępnej	Warunki procesowe fermentacji metanowej	Wydajność biogazu/metanu przed wstępną obróbką	Wydajność biogazu/metanu po wstępnej obróbce (Źródło)
łodyga sorgo dwubarwnego	H_2O_2	reaktor porcjowy o objętości 250 ml, warunki mezofilowe, 37°C	267,3 ml g^{-1} smo_{dod}	607 ml g^{-1} smo_{dod} (Dahunsi i in., 2019)
słoma krokosza barwierskiego	obróbka hydrotermalna 120°C, 60 min	reaktor szklany o pojemności 118 ml, temperatura 37°C, HRT 45 d, układ porcjowy	96,5 ml g^{-1} smo	191,4 ml g^{-1} smo (Hashemi i in., 2019)
słoma ryżowa	obróbka hydrotermalna 100°C, 10 min	reaktor o objętości całkowitej 1 l, czynnej 0,8l, warunki mezofilowe 35°C, system porcjowy, HRT 35 d	92 ml CH_4 g^{-1}smo	280 ml CH_4 g^{-1}smo (Luo i in., 2019)
wytłoki z trzciny cukrowej	etanol + NH_3	reaktor 118 ml, układ porcjowy w 37°C, HRT 45 d	105,6 ml CH_4 g^{-1}smo	299,3 ml CH_4 g^{-1}smo (Sajad Hashemi i in., 2019)
słoma pszeniczna	NH_3 (0,7%) + termiczna (55°C)	reaktor o pojemności 250 ml, układ porcjowy, temperatura 55°C, HRT 20 d	407,8 ml g^{-1}	491,7 ml g^{-1} (Wang i in., 2019)

Stosunek węgla do azotu (C/N) jest wyznacznikiem wydajności fermentacji metanowej, odpowiednie proporcje C/N mieszczą się zazwyczaj w zakresie (20–30)/1. Dla optymalnego wzrostu mikroorganizmów. Biomasa lignocelulozowa często ma bardzo wysoki stosunek C/N (> 50) oraz śladową zawartość substancji odżywczych, co może prowadzić do niedoboru azotu i powolnego wzrostu

mikroorganizmów (Sawatdeenarunat i in., 2015). Z tego powodu biomasa lignocelulozowa jest bardzo często współfermentowana z odpadami bogatymi w azot (takimi jak odchody zwierzęce lub odpady żywnościowe), aby uzyskać zrównoważony profil składników odżywczych, który zwiększa produkcję biogazu. Badania przeprowadzone przez Esteveza i in. (2014) dotyczyły współfermentacji wierzby krzewiastej poddanej wstępnej obróbce z wykorzystaniem eksplozji parowej (210°C, 10 min) z obornikiem krowim oraz produktem ubocznym II kat. z zakładu przetwórstwa ryb (po wymaganej obróbce wstępnej). Eksperyment przeprowadzono w układzie półprzepływowym, w warunkach mezofilowych, HRT wynosiło 30 d, a OLR wahało się od 1 do 3 g smo $dm^{-3} \cdot d^{-1}$. Największą średnią wydajność metanu (191,3 ml g^{-1} smo) uzyskano dla proporcji wierzba: obornik: odpady rybne 40:40:20% smo. Przedmiotem badań Fazliyana i in. (2024) była współfermentacja pustych owoców palmy olejowej ze ściekami z olejarni. Jako wstępną obróbkę biomasy lignocelulozowej zastosowano hydrotermolizę (120–180°C, 10–30 min). Badania przeprowadzono w układzie porcjowym, w reaktorach o pojemności 100 ml, w warunkach mezofilowych (37°C), a OLR wynosiło 11 g smo dm^{-3}. Wykazano, że najwyższa dobowa wydajność metanu wynosiła 140 ml g^{-1} smo oraz 110 ml g^{-1} smo, odpowiednio dla układu ze wstępną obróbką pustych owoców palmy oraz bez wstępnej obróbki. Skumulowana wydajność metanu Y_m osiągnęła 810 ml g^{-1} smo w układzie ze wstępną obróbką, podczas gdy dla układu bez wstępnej obróbki było to 361 ml g^{-1} smo. Li i Huang (2024) analizowali wpływ dodatku młodych odcieków składowiskowych oraz osadów ściekowych na efektywność procesu fermentacji metanowej słomy kukurydzianej. Maksymalna dzienna produkcja metanu podczas współfermentacji była o 19,9–103,1% wyższa niż w przypadku monofermentacji słomy kukurydzianej (23,7 ml g^{-1} smo). Skumulowana produkcja metanu dla słomy kukurydzianej wynosiła 198,6 ml g^{-1} smo, podczas gdy dla jej współfermentacji z odciekami i osadami ściekowymi znacznie wzrosła do 385,8 ml g^{-1}smo. Zastosowanie słomy ryżowej jako substratu do procesu współfermentacji z osadami ściekowymi (8% wagowo słomy ryżowej w stosunku do osadów) skutkowało uzyskaniem łącznej produkcji biogazu na poziomie 15,03 dm^3, co stanowiło prawie trzykrotnie większą produkcję niż w przypadku fermentacji samych osadów ściekowych (Ahmed i in., 2024). W Tabeli 1.5. przedstawiono warunki zastosowania biomasy lignocelulozowej jako kosubstratu z innymi substratami organicznymi.

Tab. 1.5. Współfermentacja biomasy lignocelulozowej z innymi substratami

Rodzaj i udział substratów we wsadzie	Reaktor	Parametry operacyjne C/N, OLR (kg smo^{-3}·d) oraz HRT (d)	Ym (ml g^{-1} smo)	Inne informacje oraz źródło
mielona słoma ryżowa + obornik świński 50:50 (smo)	układ półprzepływowy, temp. 37°C, objętość czynna 30 l	C/N 24 OLR 6-8 HRT 19	267,23	– (Li i in., 2015)
mikroalgi + słoma pszeniczna 50:50 (smo)	układ półprzepływowy, reaktory o pojemności 100 i 160 ml, temp. 37°C	C/N 13,1 OLR 1 HRT 20	240	współfermentacja zwiększyła wydajność metanu o 77% w porównaniu z monofermentacją mikroalg, obróbka wstępna (10% CaO w 72°C przez 24 godz.) zwiększyła wydajność metanu tylko o 15% (Solé-Bundó i in., 2017)
osad nadmierny zagęszczony + słoma pszeniczna 50:50	reaktor porcjowy o objętości 150 ml	C/N 22,5 OLR bd HRT 30	223,5	w badaniach zastosowano wstępną obróbkę z wykorzystaniem płynu żwaczowego, bez wstępnej obróbki Ym wynosiła 88,3 ml/g smo (Potdukhe i in., 2021)
mikroalgi + obornik krowi 50:50	reaktor porcjowy o objętości 20 l, temp. 37°C	C/N bd OLR bd HRT bd	345 dla *Anabaena sp.* 297 dla *Chlorella sp.*	wstępna obróbka mikroalg z wykorzystaniem ultradźwięków hydrotermolizy (Alhrabi, 2024)
słoma ryżowa + osady ściekowe 70:30	układ porcjowy, reaktor o objętości 500 ml, temp. 35°C	C/N bd OLR bd HRT 35	300	wstępna obróbka wyizolowanymi bakteriami *Psuedomonas sp.* skutkowała wyższą wydajnością metanu, wynoszącą 370 ml/g smo (Arelli i in., 2024)

Tab. 1.5. cd. Współfermentacja biomasy lignocelulozowej z innymi substratami

Rodzaj i udział substratów we wsadzie	Reaktor	Parametry operacyjne C/N, OLR (kg smo^{-3}·d) oraz HRT (d)	Ym (ml g^{-1} smo)	Inne informacje oraz źródło
brykietowana słoma pszeniczna + płynna frakcja pofermentu 16:1(wag)	układ półprzepływowy, reaktor o objętości 10 m^3 dla temp. 65°C oraz 30 m^3 dla temp. 55°C	C/N bd OLR 4,76 HRT 4-14	248	zastosowano brykietowanie jako metodę wstępnej obróbki odnotowano 70% usunięcie frakcji hemicelulozy i celulozy (Kozera i in., 2024)
wytłoki z trzciny cukrowej + ścieki browarnicze 3:1 (obj)	reaktor porcjowy o pojemności 250 ml, temperatura 35 i 55°C	C/N 12,8 (warunki mezofilne) oraz 13,4 (warunki termofilne) OLR bd HRT bd	22,86 warunki mezofilne 20,62 warunki termofilne	wydajność metanu była wyższa w przypadku monofermentacji ścieków i wynosiła 104,07 i 170,11 ml/g smo odpowiednio dla układu mezofilnego i termofilnego (Sillero i in., 2024)
odpady żywnościowe + słoma ryżowa	układ półprzepływowy, reaktor o objętości 3,6 l, temp. 55°C	C/N 21,2 OLR bd HRT 60	370	– (Liu i in., 2025)

bd – brak danych

Ze względu na trudności związane z gospodarką odpadami, wytwarzaniem odnawialnej energii oraz zrównoważonym rozwojem środowiska proces biologicznego przetwarzania biomasy lignocelulozowej, w szczególności odpadów zielarskich, ma znaczenie zarówno naukowe, jak i praktyczne. Dokonany przegląd literatury pozwolił zidentyfikować lukę badawczą. Dotychczas nie przeprowadzono żadnych badań naukowych dotyczących współfermentacji osadów ściekowych z odpadami zielarskimi jako kosubstratem. Odpady zielarskie, które obejmują pozostałości z uprawy, przetwarzania i przemysłowego wykorzystania ziół stanowią unikalną i niedostatecznie wykorzystywaną frakcję biomasy lignocelulozowej. Zioła są szeroko stosowane w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i gastronomicznym, co prowadzi do generowania znacznych ilości odpadów, które często nie są odpowiednio zagospodarowane lub przetworzone. Wydajność biogazowa biomasy lignocelulozowej, w tym

odpadów zielarskich, bez jej uprzedniej wstępnej obróbki jest zazwyczaj niska. Spośród różnych metod wstępnej obróbki szczególnie obiecującym rozwiązaniem wydaje się kawitacja hydrodynamiczna, która może prowadzić do zwiększenia rozpuszczalności materii organicznej oraz zmniejszenia rozmiaru cząstek, co znacznie poprawia biodegradowalność odpadów zielarskich. Ponadto kawitacja jest metodą energooszczędną, skalowalną i nie wymaga stosowania reagentów chemicznych, zatem jest rozwiązaniem przyjaznym dla środowiska. Podsumowując, badania dotyczące współfermentacji osadów ściekowych z odpadami zielarskimi nie tylko wypełnią istniejącą lukę badawczą, ale także są zgodne z zasadami gospodarki cyrkularnej. Umożliwiają waloryzację obfitego i w dużej mierze niewykorzystanego źródła biomasy lignocelulozowej poprzez innowacyjne i zrównoważone podejście do jej wstępnego przetwarzania, powodując tym samym możliwość intensyfikacji produkcji biogazu.

2. Cel, zakres i tezy pracy

Celem pracy jest poszerzenie wiedzy w zakresie zastosowania kawitacji hydrodynamicznej do wstępnej obróbki odpadów z przetwórstwa ziół (1) oraz ich wykorzystania jako kosubstratu w procesie współfermentacji z osadami ściekowymi (2).

Wpływ kawitacji hydrodynamicznej jako metody wstępnej obróbki odpadów zielarskich przy różnych ciśnieniach wlotowych i liczbie przejść medium przez strefę kawitacji określono na podstawie:

- stopnia biodegradowalności, stopnia dezintergacji oraz stopnia usuwania związków organicznych,
- bilansu energetycznego procesu kawitacji,
- analizy morfologicznej, termograwimetrycznej oraz FT-IR/ATR,
- analizy składu włókna oraz zawartości monosacharydów.

Wpływ dodatku kawitowanych i niekawitowanych odpadów zielarskich jako kosubstratu w procesie współfermentacji z osadami ściekowymi badano w układzie porcjowym i półprzepływowym.

W układzie porcjowym wpływ ten oceniano na podstawie:

- stopnia usuwania związków organicznych oraz stabilności procesu na podstawie kontroli wartości pH, zasadowości oraz proporcji LKT/zasadowość,

- wydajności biogazu i metanu,
- kinetyki procesu.

W układzie półprzepływowym wpływ dodatku odpadów zielarskich oceniano na podstawie:

- stopnia usuwania związków organicznych,
- stabilności procesu – na podstawie wartości pH, zasadowości, stężenia różnych rodzajów LKT oraz proporcji LKT/zasadowość,
- współczynników amonifikacji oraz uwalniania ortofosforanów,
- wydajności biogazu oraz metanu,
- kinetyki procesu produkcji biogazu i niewykorzystanego potencjału biogazu w odpadach pofermentacyjnych na podstawie monitorowania zmian objętości biogazu w czasie.

Zdefiniowano następujące tezy pracy:

1. Kawitacja hydrodynamiczna w optymalnych warunkach zwiększa stopień biodegradowalności odpadów zielarskich, prowadzi do fragmentacji struktury biomasy lignocelulozowej, a tym samym do zwiększenia stopnia solubilizacji i dostępności materii organicznej zawartej w odpadach zielarskich, co ułatwia jej dalszy rozkład biologiczny.
2. Ustalenie odpowiednich warunków procesowych kawitacji hydrodynamicznej zapewnia maksymalną efektywność procesu przy minimalnym zużyciu energii, bez konieczności stosowania wysokich ciśnień wlotowych lub dodatkowych reagentów chemicznych.
3. Współfermentacja odpadów zielarskich poddanych kawitacji hydrodynamicznej jako kosubstratu z osadami ściekowymi powoduje wzrost wydajności biogazu i metanu oraz poprawę stabilności procesu.
4. Zastosowanie zbyt dużej dawki kawitowanych odpadów zielarskich do współfermentacji z osadami ściekowymi prowadzi do pogorszenia efektywności procesu.

3. Metodyka badań

3.1. Materiał badań

Odpady zielarskie użyte do badań zostały pozyskane z Zakładu Przetwórstwa Ziół (województwo lubelskie, Polska). Odpady po przetwarzaniu melisy, dziurawca zwyczajnego, szałwii i przywrotnika zbierano oddzielnie, jako materiał suchy. Po przetransportowaniu odpadów do Laboratorium Analiz Środowiskowych Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Lubelskiej zmielono je i przesiano przez sito o średnicy oczek 1,4 mm, a następnie wymieszano w proporcjach odpowiadających ilości odpadów wytworzonych w zakładzie przetwórstwa ziół (melisa: dziurawiec zwyczajny: szałwia: przywrotnik w stosunku 7:7:7:4% wagowo). Przed przeprowadzeniem procesu kawitacji hydrodynamicznej mieszaninę odpadów zielarskich poddano procesowi maceracji w ściekach trwającej 24 godz. Do procesu maceracji wykorzystano 4 dm^3 ścieków oraz 900 g odpadów zielarskich. Odpady były macerowane w temperaturze pokojowej, w reaktorze z mieszaniem (prędkość obrotowa 20 obr. min^{-1}). Maceracja spowodowała napęcznienie odpadów, dostarczając wilgoci oraz zmniejszyła zdolności adhezyjne ziół, które mogłyby przyczynić się do zatykania przewodów w instalacji laboratoryjnej.

Ścieki oraz osady ściekowe pobrane zostały z Oczyszczalni Ścieków Komunalnych Hajdów (Lublin, Polska) o średnim przepływie 66 000 m^3 d^{-1}, obejmującej dwa stopnie oczyszczania – mechaniczny i biologiczny. Do badań kawitacji jako nośnik dla odpadów zielarskich pobrano ścieki po oczyszczaniu mechanicznym z komory zbiorczej umieszczonej za osadnikiem wstępnym. Jako nośnik odpadów zielarskich do procesu kawitacji hydrodynamicznej wykorzystano ścieki komunalne po mechanicznym stopniu oczyszczania. Zastosowane w badaniach ścieki po mechanicznym stopniu oczyszczania nie zawierają dużych zanieczyszczeń stałych, jak w przypadku ścieków surowych, mogących mieć negatywny wpływ na instalację do procesu kawitacji hydrodynamicznej. Z kolei ścieki oczyszczone są coraz częściej traktowane nie jako odpad, lecz jako cenny surowiec, co wpisuje się w koncepcję gospodarki obiegu zamkniętego.

Porcja ścieków o pojemności 35 dm^3 została pobrana trzykrotnie dla każdego analizowanego ciśnienia wlotowego procesu kawitacji hydrodynamicznej. Osady ściekowe, które stanowiły główny substrat w procesie współfermentacji, przygotowano jako mieszaninę zagęszczonych osadów wstępnego i nadmiernego. Osad wstępny pobrano z odpływu z zagęszczacza grawitacyjnego, natomiast osad nadmierny z przewodu za prasą taśmową. Bezpośrednio po dostarczeniu do laboratorium osady zostały przecedzone na sicie o wielkości oczek 5 mm (w celu usunięcia większych włókien i ciał stałych). W celu uzyskania wysokiej produkcji biogazu osady zmieszano w stosunku objętościowym 60:40 v/v (wstępny: nadmierny), uśredniając skład mieszaniny z wykorzystaniem mieszadła szybkoobrotowego. Jako inokulum zastosowano osad przefermentowany pochodzący z wydzielonych zamkniętych komór fermentacyjnych pracujących w warunkach mezofilowych. Eksperyment w układzie półprzepływowym wymagał ciągłego dostarczania osadów ściekowych do reaktorów fermentacyjnych. Osady dostarczano w odstępach tygodniowych, przygotowywano i mieszano według opisu, jak wyżej, a następnie porcjowano i przechowywano w chłodziarce laboratoryjnej w temperaturze 4°C do 7 dni.

3.2. Kawitacja hydrodynamiczna odpadów zielarskich

3.2.1. Stanowisko badawcze kawitacji hydrodynamicznej

Instalacja do kawitacji hydrodynamicznej zaprojektowana i wykonana na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki PL składała się z reaktora kawitacyjnego połączonego w pętli z przewodami, zbiornikiem cyrkulacyjnym napełnionym badanym medium oraz pompą wyporową (1 1/4" EFRU SIGMA 16-8-GU-080), której zadaniem jest generowanie ciśnienia w systemie (Ryc. 3.1). Głównym elementem reaktora jest wzbudnik kawitacji w postaci wymiennego płaskiego dysku, osadzonego między dwoma kołnierzami. Jako wzbudnik zastosowano stalową dyskową płytkę o średnicy zewnętrznej 64 mm i grubości 10 mm z centralnie umieszczonym otworem stożkowym o średnicy wlotowej 3 mm i średnicy wylotu 10 mm. Stanowisko badawcze wyposażono w zawory regulacyjne, elektromagnetyczny przepływomierz M1500 AA (Badger Meter Inc.) o rozdzielczości 0,05 dm^3 min^{-1} oraz system pomiarowy ciśnienia i temperatury składający się z trzech piezoelektrycznych przetworników ciśnienia Keller PR-33X o rozdzielczości 1 mbara, które są podłączone do cyfrowego systemu pomiarowego i archiwizacji danych. Wydajność pompy jest kontrolowana za pomocą falownika, umożliwiającego regulację prędkości silnika elektrycznego. Ciśnienie wejściowe do strefy kawitacji (p1) jest określane za pomocą manometru i przetwornika Keller. Pozostałe przetworniki ciśnienia Keller mierzyły w pełni odzyskane ciśnienie na wyjściu (p2), niezbędne do obliczenia liczby kawitacyjnej (cv) oraz ciśnienie poza strefą kawitacji. Instalację wykonano z przewodów ze stali nierdzewnej i PPE o średnicy wewnętrznej 28,76 mm.



Ryc. 3.1. Zdjęcie stanowiska badawczego do kawitacji hydrodynamicznej

3.2.2. Założenia eksperymentu

Celem tego etapu badań była ocena efektywności kawitacji hydrodynamicznej jako metody wstępnej odpadów zielarskich. Macerowane odpady zielarskie zostały uzupełnione ściekami do objętości 30 dm^3, aby stworzyć właściwą mieszaninę poddawaną procesowi kawitacji hydrodynamicznej. Ze względu na układ pompy oraz wielkość otworów wzbudnika, w reaktorze kawitacji hydrodynamicznej zastosowano 900 g odpadów zawieszonych w 30 dm^3 ścieków w celu utrzymania dopuszczalnej wartości 1% zawartości suchej masy. Zastosowano trzy ciśnienia wlotowe 3,5, 5,0 oraz 7,0 barów i następujące czasy kawitacji 2, 5, 10, 30, 45 oraz

60 min. Krotność przejść mieszaniny przez strefę kawitacji dla zastosowanych ciśnień wlotowych oraz czasu eksperymentu przedstawiono w Tabeli 3.1.

Tab. 3.1. Krotność przejść medium przez strefę kawitacji dla zastosowanych ciśnień wlotowych i przedziałów czasowych

Czas (min)	Krotność przejść przez strefę kawitacji		
	3,5 bara	5,0 barów	7,0 barów
2	1,18	1,55	2,19
5	2,94	3,87	5,47
10	5,88	7,74	10,94
30	17,64	23,22	32,82
45	26,46	34,83	49,23
60	35,28	46,44	65,64

3.2.3. Metody analityczne do oceny procesu kawitacji hydrodynamicznej

Efektywność procesu kawitacji, w zależności od zastosowanego ciśnienia wlotowego oraz czasu kawitacji, określano na podstawie i) zmian stężeń łatwo biodegradowalnych związków organicznych wyrażonych jako ChZT frakcji rozpuszczonej ($ChZT_{rozp}$) oraz BZT_5 w mieszaninie ścieków i odpadów z przetwórstwa ziół oraz ii) stosunku BZT_5/ChZT, czyli stopnia biodegradowalności mieszaniny (BI). W celu scharakteryzowania jakości OZ, ścieków po oczyszczaniu mechanicznym użytych jako nośnik do kawitacji oraz mieszanin ścieków i OZ poddawanych kawitacji analizowano następujące parametry: BZT_5, ChZT, zawartość suchej masy (sm), zawartość suchej masy organicznej (smo), węgiel ogólny (WO), stężenie fenoli oraz pH. Dodatkowo określono następujące wskaźniki w formie rozpuszczonej: zasadowość, LKT, $ChZT_{rozp}$ oraz ogólny węgiel organiczny (OWO). Próbki do analiz form rozpuszczonych uzyskano przez odwirowanie próbek przy 4000 obr./min przez 30 min. Analizy BZT_5, ChZT, $ChZT_{rozp}$, LKT, zasadowości oraz fenoli przeprowadzono przy użyciu standardowych metod oraz testów kuwetowych HACH Lange z wykorzystaniem spektrofotometru DR 3900 HACH Lange (według procedur producenta). Zawartość sm i smo określono zgodnie z normą PN-75/C-04616/01. Elektroniczny pH-metr

CP-501 (ELMETRON, Polska) został użyty do pomiaru pH. Do określenia stężenia WO i OWO zastosowano analizator całkowitej zawartości węgla organicznego Shimadzu TOC-5050A. Dla każdego ciśnienia wlotowego i każdego zakresu czasowego analizy parametrów charakterystycznych wykonywano w trzech powtórzeniach.

Wszystkie analizowane parametry były niezbędne do oceny ewentualnych transformacji związków zawartych w mieszaninie poddawanej kawitacji. Uzyskane dane umożliwiły wybór optymalnego ciśnienia wlotowego, wykonanie dla niego pogłębionej analizy (pkt. 3.2.4–3.2.8), a także posłużyły scharakteryzowaniu materiału wsadowego jako kosubstratu do procesu fermentacji metanowej.

3.2.3.1. Oznaczenie zawartości ligniny, hemicelulozy i celulozy

Próbki poddano analizie składników włókna, w tym neutralnych włókien detergentowych (NDF), kwasowych włókien detergentowych (ADF) oraz ligniny kwaśno-detergentowej (ADL). Frakcje NDF, ADF i ADL w próbkach mielonych określono metodą Van Soest. Składniki włókna zostały wyekstrahowane przy użyciu analizatora włókna ANKOM 2000 (ANKOM Technology, Macedon, NY, USA). Udział hemicelulozy i celulozy w biomasie roślinnej obliczono według następujących wzorów: celuloza = ADF – ADL, hemiceluloza = NDF – ADF. Włókno surowe analizowano w trzech powtórzeniach.

3.2.3.2. Analiza monosacharydów

W celu określenia zawartości monosacharydów próbki poddano liofilizacji, a następnie naważkę materiału o masie około 50 mg ekstrahowano 20 ml etanolu przez godzinę. Po tym czasie próbka została przefiltrowana przez filtr nylonowy o wielkości porów 10 μm. Następnie zebrano filtrat, a próbkę ponownie ekstrahowano 20 ml etanolu. Procedurę powtarzano do momentu usunięcia wszystkich monosacharydów z ekstraktu. Uzyskane filtraty zmieszano razem. Następnie do 1 ml ekstraktu dodano 3 ml stężonego H_2SO_4 (96%). Próbkę mieszano przez 30 s w wirówce, po czym roztwór chłodzono na lodzie przez 2 min, doprowadzając go do temperatury pokojowej. Absorbancję przy 315 nm odczytano za pomocą spektrofotometru Hitachi U-1500.

3.2.3.3. Analiza SEM

Struktura morfologiczna analizowanego materiału została określona za pomocą analizy SEM przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi SU 3500 przy napięciu przyspieszającym 20 kV. Detektor elektronów wtórnych został użyty do uzyskania monochromatycznych obrazów, ukazujących różnice w strumieniu elektronów, co umożliwiło obserwację topografii powierzchni i mikrostruktur analizowanych próbek. Analizę SEM przeprowadzono przy odległości roboczej wynoszącej około 5,1 mm w próżni pod ciśnieniem 50 Pa. Przed analizą SEM na próbki naniesiono cienką warstwę złota metodą napylania.

3.2.3.4. Analiza FT-IR/ATR

Analizę FT-IR/ATR przeprowadzono w celu oceny ewentualnych przemian materii organicznej, które mogły wystąpić w wyniku kawitacji. Przed wykonaniem analizy FT-IR/ATR próbki materiału roślinnego zawierającego wodę zostały poddane sublimacji (liofilizacji). Badanie takich próbek metodą spektroskopii IR nie było możliwe, ponieważ woda powoduje silne pasma w widmie IR, które mogłyby przykrywać pasma pochodzące z próbek materiału roślinnego. Dlatego próbki zostały wstępnie zamrożone (50 cm^3) w zamrażarce laboratoryjnej w temperaturze -25°C, a następnie suszone w liofilizatorze Alfa 1-4 w temperaturze -56°C. Spektrometr Nicolet 6700 i akcesorium ATR Meridian Diamond (Harrick) zostały użyte do rejestracji widm. Zakres rejestracji widm wynosił 4000–400 cm^{-1}, z rozdzielczością 4 cm^{-1}. Interferogramy składały się z 1024 skanów. Ponieważ warunkiem uzyskania widma ATR wysokiej jakości jest idealna adhezja badanego materiału do kryształu ATR, odpowiedni kontakt uzyskano za pomocą wieży dociskowej. Materiał odniesienia (tło) stanowił spektralnie czysty bromek potasu KBr (suszenie przez 48 godz., 105°C). Zastosowano korektę wszystkich widm pod kątem obecności dwutlenku węgla i pary wodnej, a także korekcję ATR oraz normalizację widm.

3.2.3.5. Analiza termograwimetryczna

Analizę termograwimetryczną przeprowadzono na urządzeniu STA 449 Jupiter F1 (Netzsch, Niemcy) w następujących warunkach operacyjnych: szybkość nagrzewania 10°C min^{-1}, dynamiczna atmosfera helu (50 ml min^{-1}),

zakres temperatur 30–850°C, masa próbki ~15 mg, czujnik termoparowy typu S TG-DSC. Pusty tygiel Al_2O_3 został użyty jako odniesienie.

3.3. Współfermentacja metanowa w układzie porcjowym

3.3.1. Przebieg procesu współfermentacji w układzie porcjowym

Celem tego etapu badań było określenie potencjału biogazowego oraz ocena efektywności procesu współfermentacji osadów ściekowych z odpadami zielarskimi w warunkach mezofilowych w układzie porcjowym przez okres 21 dób. W tym etapie badań jako kosubstrat do procesu fermentacji wykorzystano kawitowaną mieszaninę ścieków i odpadów zielarskich, liofilizowane kawitowane odpady zielarskie (w warunkach ciśnienia wlotowego i czasu kawitacji, które zostały ustalone jako optymalne we wcześniejszym eksperymencie) oraz odpady zielarskie niekawitowane. Po procesie kawitacji część mieszaniny odpadów zielarskich oraz ścieków poddano procesowi liofilizacji, która miała na celu usunięcie wody z kosubstratu. Ze względu na konstrukcję układu do kawitacji oraz dopuszczalną zawartość suchej masy w mieszaninie poddawanej kawitacji, dodatek ziół zawieszonych w ściekach rozcieńczałby znacznie wsad do reaktora, nie dając wymiernego efektu współfermentacji. Ważnym parametrem w układach porcjowych jest zastosowanie odpowiedniego stosunku inokulum do substratu w odniesieniu do smo (I/S). Wartość I/S może wpływać na wydajność fermentacji beztlenowej, przy bardzo niskim I/S może dochodzić do kumulacji LKT, natomiast przy wyższym poziomie dochodzi do hamowania procesu. Doniesienia literaturowe wskazują, że optymalna wartość I/S powinna znajdować się w zakresie 1,0–2,0, co skutkuje wyższą wydajnością metanu oraz usuwaniem materii organicznej (Valentin i in., 2024; Villamil i in., 2014). W niniejszej pracy dodanie substratu (niezależnie od serii) w ilości 0,4 dm^3 pozwoliło na zachowanie wartości I/S w zalecanym zakresie.

Opis poszczególnych wsadów do reaktorów, wartość stosunku I/S oraz wprowadzony do reaktorów ładunek materii organicznej przedstawiono w Tabeli 3.2.

Tab. 3.2. Wsady do reaktorów w układzie porcjowym wartość stosunku I/S oraz wprowadzony do reaktorów ładunek materii organicznej

Seria	Wsad	I/S	Lsmo (g_{smo} dm^{-3})
1.R1	1,4 dm^3 inokulum + 0,4 dm^3 osadów mieszanych (OM)	1,3	13,5
1.R2	1,4 dm^3 inokulum + 0,4 dm^3 OM + 1 g odpadów zielarskich niekawitowanych	1,5	11,6
1.R3	1,4 dm^3 inokulum + 0,3 dm^3 OM+ 0,1 dm^3 kawitowanej mieszaniny ścieków i OZ	1,5	11,5
1.R4	1,4 dm^3 inokulum + 0,4 dm^3 OM + 1 g OZ kawitowanych, liofilizowanych	1,5	11,6
1.R5	1,4 dm^3 inokulum + 0,4 dm^3 OM + 1,5 g OZ kawitowanych, liofilizowanych	1,2	14,7

3.3.2. Stanowisko badawcze do badań w układzie porcjowym

Badania fermentacji oraz współfermentacji metanowej w układzie porcjowym przeprowadzono przy użyciu zestawu do Symulacji Bioreaktora BRS III (Bioprocess Control AB, Lund, Szwecja) (Ryc. 3.2). W skład zestawu wchodziły szklane reaktory o całkowitej objętości 2,0 dm^3 (każdy). Reaktory są wyposażone w mechaniczne mieszadła wolnoobrotowe pracujące cyklicznie zgodnie z założeniem 5 min mieszania i 25 min postoju. Aby utrzymać odpowiednią temperaturę, wynoszącą 37°C, reaktory były umieszczone w łaźni wodnej. Produkcję biogazu monitorowano i rejestrowano automatycznie przy użyciu jednostki pomiarowej przepływu gazu, działającej na zasadzie wyporu hydrostatycznego, zintegrowanej z systemem ciągłej akwizycji i archiwizacji danych. W celu zapewnienia warunków beztlenowych przed rozpoczęciem eksperymentu reaktory zostały przepłukane gazem inertnym (N_2).



Ryc. 3.2. Stanowisko badawcze do badań fermentacji i współfermentacji w układzie porcjowym

3.2.4. Metody analityczne do oceny procesu współfermentacji w układzie porcjowym

We wsadach i w materiale przefermentowanym analizowano następujące wskaźniki: ChZT, sm, smo, pH oraz zawartość fenoli. W wodach nadosadowych uzyskanych poprzez odwirowanie osadu w wirówce laboratoryjnej przy prędkości obrotowej 4000 obr. min^{-1} przez 30 min analizowano $ChZT_{rozp}$, LKT oraz zasadowość. Analizy przeprowadzono przy użyciu standardowych metod z wykorzystaniem spektrofotometru DR 3900 i testów kuwetowych HACH Lange. Zawartość sm i smo określono zgodnie z normą PN-75/C-04616/01. Do określenia pH użyto Elektroniczny pH-metr CP-501 (ELMETRON, Polska). Do ustalenia składu biogazu wykorzystano chromatograf gazowy firmy Thermo Trace GC Ultra TCD wyposażony w kolumny Restek RTQ-Bond 30 m x 0,31 mm ID x 10 um df oraz Restek RT Msieve 5A 30m x 0,32 mm ID. Wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach.

3.4. Rozkład beztlenowy w układzie półprzepływowym

3.4.1. Założenia eksperymentu współfermentacji w układzie półprzepływowym

Rozkład beztlenowy osadów ściekowych oraz odpadów zielarskich w warunkach półprzepływowych przeprowadzono w warunkach mezofilowych (37±1°C) w czterech reaktorach (2.R1, 2.R2, 2.R3, 2.R4) o pełnym wymieszaniu. Rodzaj zastosowanych wsadów oraz hydrauliczny czas zatrzymania dla poszczególnych reaktorów przedstawiono w Tabeli 3.3. Eksperyment prowadzono przez 90 dób, pierwsza faza trwająca 30 dób to faza wpracowania reaktora i stopniowej adaptacji mikroorganizmów, kolejna faza wynosząca 60 dób to faza badań właściwych. System półprzepływowy polegał na wprowadzaniu do reaktorów jednokrotnie w ciągu doby odpowiedniej objętości wsadu przy równoczesnym odprowadzaniu identycznej objętości odpadów pofermentacyjnych. Przed rozpoczęciem eksperymentu do każdego z reaktorów wprowadzono inokulum w postaci osadu przefermentowanego o objętości 1,8 dm^3, a przestrzeń gazową przepłukano azotem.

Tab. 3.3. Rodzaj wsadu i HRT reaktorów pracujących w układzie półprzepływowym

Seria	Wsad	HRT (d)
2.R1	0,08 dm^3 osadów mieszanych (OM)	22,5
2.R2	0,08 dm^3 OM + 1 g OZ niekawitowanych	21,2
2.R3	0,08 dm^3 OM + 1 g OZ kawitowanych, liofilizowanych	21,7
2.R4	0,08 dm^3 OM+ 1,5 g OZ kawitowanych, liofilizowanych	21,2

3.4.2. Stanowisko badawcze do badań w układzie półprzepływowym

Jako stanowisko badawcze wykorzystano zmodyfikowany zestaw do Symulacji Bioreaktora procesu fermentacji metanowej pracującego w warunkach półprzepływowych firmy Bioprocess Control BRS III (Bioprocess Control AB,

Lund, Szwecja). Reaktory fermentacji w układzie półprzepływowym stanowiły 4 szczelne zbiorniki o objętości całkowitej 2,0 dm^3 (każdy), wykonane ze szkła o dużej odporności na nagłe zmiany temperatury oraz na zmiany składu chemicznego substratów. Reaktory wyposażono w mechaniczne mieszadła wolnoobrotowe pracujące cyklicznie zgodnie z założeniem 20 min mieszania i 10 min postoju. Warunki mezofilowe (37°C) w reaktorach zostały zapewnione przez umieszczenie ich w łaźni wodnej. Produkcja biogazu była monitorowana i rejestrowanaw chmurze w sposób automatyczny przy użyciu jednostki pomiarowej, działającej na zasadzie wyporu hydrostatycznego.

3.4.3. Procedury i metody analityczne do oceny współfermentacji w układzie półprzepływowym

Metody i procedury analityczne dla procesu współfermentacji w układzie półprzepływowym były analogiczne jak w przypadku układu porcjowego, z tą różnicą, że analizy wykonywano raz w tygodniu dla wsadów oraz dwa razy w tygodniu dla odpadów pofermentacyjnych. Ponadto w wodzie nadosadowej oznaczano dodatkowo stężenie azotu całkowitego (N_{og}), azotu amonowego ($N\text{-}NH_4^+$) oraz ortofosforanów ($P\text{-}PO_4^{3-}$), analizy wykonano z wykorzystaniem spektrofotometru DR 3900 i testów kuwetowych HACH Lange. Skład biogazu analizowany był dwa razy w tygodniu. Analizę poszczególnych rodzajów LKT wykonano pięciokrotnie w fazie właściwej eksperymentu za pomocą chromatografii gazowej z wykorzystaniem chromatografu ThermoTrace GC Ultra z FID.

3.5. Metody interpretacji wyników badań

Interpretacja wyników badań polegała na wyznaczeniu następujących parametrów technologicznych procesu kawitacji i współfermentacji:

Liczba kawitacji (cv)

$$c_v = \frac{(p_2 - p_v)}{(0.5 \cdot \rho \cdot v_0^2)} \tag{1.1}$$

gdzie:

p_2 – ciśnienie za wzbudnikiem kawitacji [Pa]
p_v – ciśnienie pary wodnej nasyconej [Pa]
ρ – gęstość cieczy [kg m^{-3}]
v_0 – prędkość przepływu cieczy przez otwór wzbudnika kawitacji [m s^{-1}]

Stopień dezintegracji (DD_{ChZT})

$$DD_{ChZT} = \frac{(ChZT_{rozp1} - ChZT_{rozp0})}{(ChZT_c - ChZT_{rozp0})} \cdot 100\% \tag{1.2}$$

gdzie:

$ChZT_c$ – całkowite ChZT mieszaniny przed kawitacją [mg dm^{-3}]
$ChZTr_0$ – rozpuszczona frakcja ChZT przed kawitacją [mg dm^{-3}]
$ChZTr_1$ – rozpuszczona frakcja ChZT po procesie kawitacji [mg dm^{-3}]

Bilans energetyczny procesu kawitacji hydrodynamicznej

Całkowita energia dostarczona (E)

$$E = P \cdot t \ [\mathrm{J}] \tag{1.3}$$

gdzie:

P – moc elektryczna [Js^{-1}]
t – czas kawitacji [s]

Gęstość energetyczna (ED)

$$ED = \frac{E}{V} \left[\mathrm{kJ}\, ml^{-1}\right] \tag{1.4}$$

gdzie:

E – całkowita energia dostarczona [kJ]
V – objętość próbki [ml]

Wydajność kawitacji (Y_{cav})

$$Y_{cav=} = \frac{ChZT_{usun}}{ED} \left[\mathrm{mg\ kJ}^{-1}\right] \tag{1.5}$$

gdzie:

$ChZT_{usun}$ – usunięta ilość związków organicznych wyrażona wskaźnikiem ChZT [mg dm^{-3}]

ED – gęstość energetyczna [kJ ml^{-1}]

Hydrauliczny czas zatrzymania (HRT)

$$HRT = \frac{V}{Q_{dop}} \ [\mathrm{d}] \tag{1.6}$$

gdzie:

V – objętość czynna reaktora [m^3]

Q_{dop} – objętość wsadu wprowadzanego dobowo do reaktora [m^3 d^{-1}]

Obciążenie objętości reaktora ładunkiem substancji organicznych (OLR)

$$OLR = \frac{S_{dop} \cdot Q_{dop}}{V} \ \left[\mathrm{kg}_{smo}\,\mathrm{m}^{-3}\,\mathrm{d}^{-1}\right] \tag{1.7}$$

gdzie:

S_{dop} – stężenie substancji organicznych we wsadzie [kg$_{smo}$ m^{-3}]

V – objętość czynna reaktora [m^3]

Q_{dop} – objętość wsadu wprowadzanego dobowo do reaktora [m^3 d^{-1}]

Współczynnik wydajności produkcji biogazu (Y_b)

$$Y_b = \frac{V_b}{(S_{dop} \cdot \rho_{dop} \cdot Q_{dop} - S_{odp} \cdot \rho_{odp} \cdot Q_{odp})/1000} \ \left[\mathrm{m}^3\,\mathrm{kg}^{-1}\right] \tag{1.8}$$

gdzie:

V_b – dobowa objętość wytworzonego biogazu [m^3 d^{-1}]

S_{dop} – stężenie suchej masy lub suchej masy organicznej we wsadzie [g kg^{-1}]

S_{odp} – stężenie suchej masy lub suchej masy organicznej w mieszaninie przefermentowanej [g kg^{-1}]

Q_{dop} – dobowa objętość wsadu [m^3 d^{-1}]

Q_{odp} – dobowa objętość mieszaniny przefermentowanej [m^3 d^{-1}]

ρ_{dop} – gęstość wsadu [kg m^{-3}]
ρ_{odp} – gęstość mieszaniny przefermentowanej [kg m^{-3}]

Współczynnik wydajności produkcji metanu (Y_m)

$$Y_m^{smo} = \frac{V_m}{(S_{dop} \cdot \rho_{dop} \cdot Q_{dop} - S_{odp} \cdot \rho_{odp} \cdot Q_{odp})/1000} \left[\mathrm{m^3\,kg^{-1}}\right] \qquad (1.9)$$

gdzie:
V_m – dobowa objętość wytworzonego metanu [m^3 d^{-1}]
S_{dop} – stężenie suchej masy lub suchej masy organicznej we wsadzie [g kg^1]
S_{odp} – stężenie suchej masy lub suchej masy organicznej w mieszaninie przefermentowanej [g kg^{-1}]
Q_{dop} – dobowa objętość wsadu [m^3 d^{-1}]
Q_{odp} – dobowa objętość mieszaniny przefermentowanej [m^3 d^{-1}]
ρ_{dop} – gęstość wsadu [kg m^{-3}]
ρ_{odp} – gęstość mieszaniny przefermentowanej [kg m^{-3}]

Sprawność procesu usuwania materii organicznej (stopień przefermentowania)

$$\eta_f = \frac{smo_{dop} \cdot \rho_{dop} \cdot Q_{dop} - smo_{odp} \cdot \rho_{odp} \cdot Q_{odp}}{smo_{dop} \cdot \rho_{dop} \cdot Q_{dop}} \cdot 100\ \% \qquad (1.10)$$

gdzie:
η_f – stopień przefermentowania [%]
smo_{dop} – stężenie substancji organicznych we wsadzie [g kg^{-1}]
smo_{odp} – stężenie substancji organicznych w mieszaninie przefermentowanej [g kg^{-1}]
Q_{dop} – dobowa objętość wsadu [m^3 d^{-1}]
Q_{odp} – dobowa objętość mieszaniny przefermentowanej [m^3 d^{-1}]
ρ_{dop} – gęstość wsadu [kg m^{-3}]
ρ_{odp} – gęstość mieszaniny przefermentowanej [kg m^{-3}]

Współczynnik amonifikacji ($f_{N\text{-}NH4}$) i współczynnik uwalniania fosforanów ($f_{P\text{-}PO4}$) podczas współfermentacji w układzie półprzepływowym

$$f_{N-NH4} = \frac{S_{odp}^{N-NH4} \cdot Q_{odp}}{S_{dop}^{N-NH4} \cdot Q_{dop}} \tag{1.11}$$

gdzie:

S_{dop}^{N-NH4} – stężenie azotu amonowego w wodzie nadosadowej wsadu [g m^{-3}]
S_{odp}^{N-NH4} – stężenie azotu amonowego w wodzie nadosadowej mieszaniny przefermentowanej [g m^{-3}]
Q_{dop} – dobowa objętość wsadu surowca [m^3 d^{-1}]
Q_{odp} – dobowa objętość mieszaniny przefermentowanej [m^3 d^{-1}]

$$f_{P-PO4} = \frac{S_{odp}^{P-PO4} \cdot Q_{odp}}{S_{dop}^{P-PO4} \cdot Q_{dop}} \tag{1.12}$$

gdzie:

S_{dop}^{P-PO4} – stężenie fosfranów w wodzie nadosadowej wsadu [g m^{-3}]
S_{odp}^{P-PO4} – stężenie fosforu fosforanowego w wodzie nadosadowej odpadów pofermentacyjnych [g m^{-3}]
Q_{dop} – dobowa objętość wsadu surowca [m^3 d^{-1}]
Q_{odp} – dobowa objętość mieszaniny przefermentowanej [m^3 d^{-1}]

Kinetyka procesu

Ocena kinetyki produkcji metanu w układzie porcjowym została przeprowadzona przy użyciu trzech różnych modeli: hiperbolicznego, zmodyfikowanego Gompertza oraz logistycznego wzrostu. Modele te wykazały najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych, co potwierdziły wysokie wartości współczynnika determinacji (R^2). Opisują je następujące równania:

Model hiperboliczny

$$P_{(t)} = P_m \cdot \left(\frac{k \cdot t}{1 + k \cdot t}\right) \tag{1.13}$$

Zmodyfikowany model Gompertza

$$P_{(t)} = P_m \cdot \exp\left(-\exp\left(\frac{R_m \cdot e}{P_m} \cdot \exp\left(\lambda - t\right)\right) + 1\right) \quad (1.14)$$

Logistyczny model wzrostu

$$P_{(t)} = \frac{P_m}{1+\exp\left(4 \cdot R_m \cdot \left(\frac{\lambda - t}{P_m}\right)+2\right)} \quad (1.15)$$

gdzie:

$P_{(t)}$ – skumulowana produkcja metanu [ml CH_4 g^{-1} smo]
P_m – maksymalna produkcja metanu [ml CH_4 g^{-1} smo]
R_m – maksymalna szybkość produkcji metanu [ml CH_4 g^{-1} smo d^{-1}]
e – stała Eulera (2,71828)
λ – faza opóźnienia [d]
n – bezwymiarowy współczynnik kształtu
k – stała szybkości [d^{-1}]

Aby ocenić dopasowanie modelu do wartości uzyskanych eksperymentalnie, zastosowano pierwiastek średniokwadratowy błędu (RMSE), który obliczono według następującego wzoru

$$RSME = \sqrt{\frac{\left(P_{exp} - P_{mod}\right)^2}{N}} \quad (1.16)$$

gdzie:

P_{exp} – produkcja metanu uzyskana w eksperymencie [ml CH_4 g^{-1} smo]
P_{mod} – produkcja metanu uzyskana w ocenie kinetycznej [ml CH_4 g^{-1} smo]
N – liczba pomiarów

W przypadku badań w układzie półprzepływowym objętość biogazu wydzielanego między okresem doprowadzenia wsadu do reaktora i odprowadzenia odpadów pofermentacyjnych analizowano w oparciu o założenie, że szybkość wytwarzania biogazu była zgodna z reakcją pierwszego rzędu. Równanie krzywej produkcji, przedstawiające zależność pomiędzy objętością wydzielanego biogazu i czasu miało postać:

$$V = V_{max} \cdot (1 - \exp(-k \cdot t)) \tag{1.17}$$

gdzie:

V – dobowa objętość biogazu [dm^3]
V_{max} – stała odpowiadająca maksymalnej produkcji biogazu [dm^3]
k – stała szybkości produkcji biogazu [d^{-1}]
t – czas [godz.], w przypadku układu przepływowego t = 24 godz.

Wielkości k oraz V_{max} wyznaczano metodą regresji nieliniowej, stosując program Statistica 9.

Krzywe produkcji biogazu sporządzono w oparciu o dane eksperymentalne. Średnią dobową objętość biogazu (po czasie 24 godz.) wyznaczano, uwzględniając 60 dni pomiarowych kończących fazę badawczą każdej serii.

Przy porównywaniu wyników uzyskanych w poszczególnych etapach badań obliczano średnie arytmetyczne, odchylenia standardowe oraz wariancje z prób o liczebności odpowiadającej ilości serii dokonanych pomiarów. W dalszej kolejności przeprowadzono test istotności różnic wariancji przy przyjętym poziomie istotności $\alpha = 0{,}05$, w oparciu o rozkład Fischera–Snedecora. W przypadku braku istotnych różnic wariancji przeprowadzano test t-Studenta ($\alpha = 0{,}05$). Ponadto obliczono półprzedziały ufności dla średnich, przy przyjętym poziomie istotności $\alpha = 0{,}05$. Przy obliczeniach posługiwano się programem komputerowym Microsoft Excel 2010 (licencja WIŚiE, PL).

4. Wyniki badań i ich dyskusja

4.1. Kawitacja hydrodynamiczna odpadów zielarskich

4.1.1. Charakterystyka mieszaniny kawitowanej

Wpływ kawitacji przy różnych ciśnieniach wlotowych, a także opcję najkorzystniejszą pod względem zużycia energii, oceniano poprzez analizowanie charakterystyki mieszaniny poddawanej kawitacji zgodnie z harmonogramem, który obejmował następujące czasy kawitacji: 0, 2, 5, 10, 30, 45 i 60 min. Zastosowano następujące ciśnienia wlotowe: 3,5, 5,0 i 7,0 barów; dla każdego z zastosowanych ciśnień eksperymenty kawitacyjne powtórzono trzykrotnie. Liczbę kawitacji (c_v), opisującą proces przy każdym z ciśnień wlotowych, przedstawiono w Tabeli 4.1.

Tab. 4.1. Wartość liczby kawitacji dla zastosowanych ciśnień wlotowych

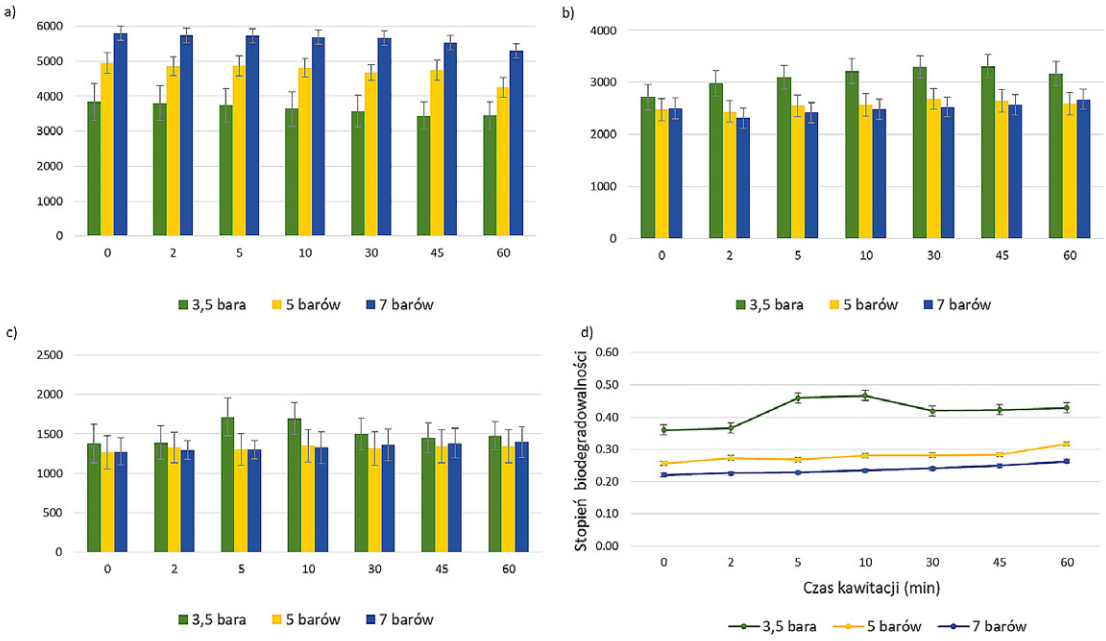
Parametr	Jednostka	Ciśnienie wlotowe (bar)		
		3,5	5,0	7,0
p_2	Pa	96,286	95,132	95,879
p_v	Pa	2063	2063	2063
v_o	m s^{-1}	41,59	54,75	77,38
c_v	–	0,11	0,06	0,03

Liczba kawitacji określa ilość wysoko reaktywnych rodników w reaktorach kawitacyjnych i jest powszechnie używana jako kryterium porównywania wydajności procesu przy różnych warunkach procesowych. Zjawisko kawitacji występuje, gdy wartość c_v spada poniżej 1,0 (Chen i in., 2015). Liczba kawitacji jest bezpośrednio związana z prędkością przepływu przez reaktor, która z kolei jest determinowana przez ciśnienie wlotowe i geometrię przegrody kawitacyjnej (Roy i Moholkar, 2020). Agarkoti i in. (2021) wykazali, że większa wydajność kawitacji występuje przy niższej liczbie kawitacyjnej. W idealnych warunkach pęcherzyki kawitacyjne powstają przy $c_v \leq 1$, jednak ze względu na znaczną ilość rozpuszczonych gazów lub obecność zawieszonych cząstek w mieszaninie kawitowanej, mogą również powstawać przy $c_v > 1$. Bagal i Gogate (2014) donoszą, że liczba kawitacji w zakresie od 0,1 do 1 została uznana za optymalną, ponieważ bardzo niska liczba kawitacji ($c_v < 0,1$) może prowadzić do powstania zjawiska superkawitacji, skutkującej tworzeniem się chmury pary kawitacyjnej, a także brakiem implozji pęcherzyków kawitacyjnych. Dla zastosowanych ciśnień wlotowych liczbą kawitacji należącą do rekomendowanego zakresu jest c_v wynoszące 0,11 przy ciśnieniu 3,5 bara. Pozostałe liczby kawitacji są poniżej wartości granicznej 0,1.

Korzyści płynące z zastosowania procesu kawitacji hydrodynamicznej jako metody wstępnej obróbki odpadów zielarskich można ocenić na postawie zmian w składzie fizykochemicznym mieszaniny poddawanej procesowi. W Tabeli 4.2 przedstawiono charakterystykę substratów wykorzystywanych w procesie kawitacji. Wpływ kawitacji hydrodynamicznej oraz zastosowanego ciśnienia wlotowego na skład oraz stopień biodegradowalności mieszaniny odpadów zielarskich i ścieków (OZ+Ś) analizowano na podstawie różnic jej charakterystyki w trakcie trwania procesu (Ryc. 4.1, Tab. 4.3–4.5).

Tab. 4.2. Charakterystyka substratów wykorzystywanych do procesu kawitacji hydrodynamicznej (wartości średnie dla całego eksperymentu oraz odchylenie standardowe)

Parametr	Jednostka	Ścieki	Odpady zielarskie
BZT_5	mg dm^{-3}	255±123,6	1154 ± 194,4
ChZT	mg dm^{-3}	482 ± 35,1	6280 ±249,4
$ChZT_{rozp}$	mg dm^{-3}	409 ± 38,6	-
LKT	mg dm^{-3}	139 ± 42,1	-
Fenole	mg dm^{-3}	2,85± 0,38	-
Zasadowość	mg dm^{-3}	459 ± 51,4	-
pH	-	6,66 ± 0,12	-
sm	g kg^{-1}	0,99 ± 0,03	941±108
smo	g kg^{-1}	0,35 ± 0,03	828 ±102
WO	mg dm^{-3}	239 ± 27,7	-
OWO	mg dm^{-3}	59 ± 5,5	-



Ryc. 4.1. Zmiany (a) ChZT, (b) $ChZT_{rozp}$, (c) BZT_5 oraz (d) stopnia biodegradowalności w trakcie kawitacji hydrodynamicznej dla analizowanych ciśnień wlotowych

Tab. 4.3. Zmiany wybranych parametrów mieszaniny kawitowanej dla ciśnienia wlotowego 3,5 bara

Czas min	sm g kg^{-1}	smo g kg^{-1}	OWO mg dm^{-3}	pH -	Zasadowość mg dm^{-3}	LKT mg dm^{-3}	Fenole mg dm^{-3}
0	6,36 ± 0,11	4,89 ± 0,09	746 ± 25,5	6,16 ± 0,07	452±19,9	1133 ± 50,1	40,8 ± 1,57
2	6,26 ± 0,09	4,31 ± 0,08	741 ± 24,9	6,67 ± 0,09	546±20,1	1145 ± 49,7	41,0 ± 1,68
5	5,36 ± 0,11	3,96 ± 0,09	737 ± 28,7	6,8 ± 0,08	478±18,7	1174 ± 60,2	42,4 ± 1,58
10	5,69 ± 0,10	3,22 ± 0,10	715 ± 30,5	6,85 ± 0,09	558±20,5	1250 ± 70,5	43,5 ± 1,79
30	5,66 ± 0,08	3,37 ± 0,11	712 ± 26,7	6,97 ± 0,10	613±21,9	1290 ± 55,9	43,9 ± 1,80
45	5,28 ± 0,12	3,09 ± 0,09	711 ± 27,8	7,07 ± 0,11	478±20,5	1299 ± 56,7	46,2 ± 1,75
60	4,80 ± 0,09	2,48 ± 0,08	713 ± 30,9	7,20 ± 0,10	453±20,7	1372 ± 42,9	46,7 ± 1,87

Tab. 4.4. Zmiany wybranych parametrów mieszaniny kawitowanej dla ciśnienia wlotowego 5 barów

Czas min	sm g kg^{-1}	smo g kg^{-1}	OWO mg dm^{-3}	pH -	Zasadowość mg dm^{-3}	LKT mg dm^{-3}	Fenole mg dm^{-3}
0	8,62 ± 0,12	6,43 ± 0,09	824 ± 31,8	6,42 ± 0,11	502±25,6	937 ± 32,2	37,5 ±1,45
2	8,66 ± 0,10	6,87 ± 0,07	760 ± 33,1	6,58 ± 0,09	537±24,4	945 ± 29,7	37,8 ± 1,50
5	7,80 ± 0,08	5,33 ± 0,08	797 ± 29,7	6,60 ± 0,10	545±22,5	964 ± 30,3	39,9 ± 1,52
10	7,77 ± 0,09	5,36 ± 0,04	778 ± 30,5	6,69 ± 0,09	526±20,9	994 ± 35,6	41,9 ± 1,49
30	7,37 ± 0,12	5,20 ± 0,07	743 ± 28,4	6,82 ± 0,08	571±29,7	909 ± 37,8	43,8 ± 1,47
45	7,17 ± 0,11	5,56 ± 0,05	730 ± 24,4	6,88 ± 0,08	598±28,5	1043 ± 40,1	44,6 ± 1,39
60	6,97 ± 0,07	4,45 ± 0,07	711 ± 28,7	6,99 ± 0,10	574±24,6	1110 ± 41,1	45,1 ± 1,42

Tab. 4.5. Zmiany wybranych parametrów mieszaniny kawitowanej dla ciśnienia wlotowego 7 barów

Czas min	sm g kg^{-1}	smo g kg^{-1}	OWO mg dm^{-3}	pH -	Zasadowość mg dm^{-3}	LKT mg dm^{-3}	Fenole mg dm^{-3}
0	9,48 ± 0,12	7,67 ± 0,09	720 ± 21,1	6,57 ± 0,09	601±30,1	890 ± 30,5	35,5 ± 1,38
2	9,28 ± 0,13	7,38 ± 0,11	645 ± 19,8	6,76 ± 0,11	605±28,8	892 ± 29,9	36,3 ± 1,35
5	9,13 ± 0,14	7,61 ± 0,12	645 ± 20,1	6,83 ± 0,12	624±29,7	896 ± 31,7	36,5 ± 1,40
10	8,79 ± 0,10	7,08 ± 0,10	635 ± 22,9	6,91 ± 0,09	609±28,7	921 ± 32,5	40,2 ± 1,65
30	8,60 ± 0,09	7,09 ± 0,09	635 ± 23,7	7,07 ± 0,11	641±25,6	938 ± 33,5	41,5 ± 1,35
45	8,53 ± 0,11	7,08 ± 0,11	637 ± 25,4	7,20 ± 0,10	621±29,2	992 ± 35,8	42,7 ± 1,39
60	8,48 ± 0,11	7,07 ± 0,12	623 ± 20,7	7,26 ± 0,11	607±30,7	1016 ± 36,9	44,5 ± 1,42

Dla każdego z analizowanych ciśnień wlotowych zaobserwowano spadek wartości ChZT, sm, smo i OWO w trakcie trwania procesu, świadczący o rozkładzie związków organicznych. Równocześnie odnotowano wzrost stężenia rozpuszczonej frakcji ChZT ($ChZT_{rozp}$), wskazujący na solubilizację materii lignocelulozowej. Największe zmiany zaobserwowano w początkowych minutach prowadzenia eksperymentu przy ciśnieniu wlotowym 3,5 bara (5 i 10 min). Dla ciśnień wlotowych 5,0 i 7,0 barów solubilizacja materii lignocelulozowej była znacznie mniejsza. Najwyższy stopień biodegradowalności (BI) uzyskano przy ciśnieniu 3,5 bara po 10 min prowadzenia eksperymentu, co odpowiadało ok. 6-krotnemu przejściu mieszaniny przez strefę kawitacji. Osiągnął on wartość 0,47 i był o 30% większy w porównaniu z mieszaniną niepoddawaną kawitacji (Ryc. 4.1d). W przypadku pozostałych ciśnień wlotowych stopień BI wzrósł z 0,26 do 0,32 i z 0,23 do 0,26 po 60 min prowadzenia procesu, odpowiednio dla 5 i 7 barów. Uzyskane wyniki wskazują, że zastosowanie kawitacji hydrodynamicznej jako wstępnej obróbki odpadów zielarskich powoduje zmiany w strukturze molekularnej materii organicznej i może przekształcać oporne substancje organiczne w związki charakteryzujące się większą podatnością na biodegradację. Wpływ kawitacji na zwiększenie stopnia biodegradowalności opisano w publikacji Lebiockiej i in. (2024). Innym parametrem służącym

do określenia skuteczności procesu kawitacji hydrodynamicznej jest stopień dezintegracji zaproponowany przez Kunza i Wagnera (1994). Stopień dezintegracji opisuje wzrost ilości materiału organicznego w fazie rozpuszczonej w wyniku oczyszczania lub wstępnej obróbki w porównaniu z maksymalną możliwą dezintegracją. W kolejnych latach został on zmodyfikowany przez innych badaczy (Langone i in., 2015; Zieliński i in., 2024). Najwyższy stopień dezintegracji zaobserwowano dla ciśnienia wlotowego wynoszącego 3,5 bara. W tym przypadku stopień dezintegracji zwiększał się wraz z czasem trwania kawitacji hydrodynamicznej, ale największe przyrosty odnotowano przy krótkich czasach kawitacji. Po 5 min DD_{ChZT} wynosił 37,6%, po 10 min 53,9%, a po 60 min wzrósł do 62,3%. Dla ciśnień wlotowych 5,0 i 7,0 barów stopień dezintegracji był znacznie niższy i nie przekroczył 10% w obu przypadkach. Na podstawie przedstawionych wyników można także zauważyć wzrost stężenia fenoli, pH i zasadowości w trakcie trwania eksperymentu dla każdego z analizowanych ciśnień wlotowych. Wzrost pH i zasadowości może świadczyć o występowaniu mechanizmu utleniania rodnikowego, którego efekty widoczne są szczególnie przy ciśnieniu 3,5 bara po 30 minutach eksperymentu, gdy wartość BI zaczyna się obniżać (Ryc. 4.1). Najwyższy wzrost stężenia fenoli odnotowano dla ciśnienia wlotowego 7,0 barów (z 35,5 do 44,5 mg dm^{-3} po 60 min). Dla niższych ciśnień wlotowych wzrost stężenia fenoli po 60 min procesu wyniósł 15% i 20%, odpowiednio dla 3,5 i 5,0 bara. Kawitacja hydrodynamiczna stosowana jako metoda wstępnej obróbki odpadów przed ich biologicznym przetwarzaniem może generować produkty uboczne oddziałujące inhibicyjnie lub toksycznie na mikroorganizmy prowadzące proces fermentacji. Z punktu widzenia biologicznego przetwarzania odpadów zielarskich obecność fenoli w substracie przeznaczonym do fermentacji metanowej może istotnie wpływać na przebieg rozkładu beztlenowego. Fenole wykazują toksyczne działanie wobec mikroorganizmów odpowiedzialnych za poszczególne etapy fermentacji – szczególnie metanogenów. Nawet w niskich stężeniach mogą hamować aktywność enzymatyczną i zmniejszać produkcję biogazu, wpływają na także na zmianę struktury mikrobiomu (He i in., 2022). Ponadto, mogą prowadzić do akumulacji produktów pośrednich (np. LKT), ponieważ spowalniają procesy hydrolizy, kwasogenezy i acetogenezy (Prem i in., 2023).

Uwzględniając powyższe, ciśnienie wlotowe 3,5 bara jest bardziej korzystne niż analizowane ciśnienia wyższe.

4.1.2. Bilans energetyczny procesu kawitacji hydrodynamicznej

Aby ocenić korzyści wynikające z zastosowania kawitacji hydrodynamicznej jako metody wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej konieczne jest uwzględnienie nakładu energii i uzyskanego efektu. W oparciu o obliczoną wydajność kawitacji można ocenić efektywność energetyczną procesu (Tab. 4.6–4.8). Wielkość ta została określona na podstawie usuniętej ilości związków organicznych wyrażonych jako ChZT ($ChZT_{usun}$) w odniesieniu do całkowitej energii dostarczonej do systemu kawitacyjnego. Zgodnie z danymi, najniższe zużycie energii zaobserwowano przy ciśnieniu wlotowym 3,5 bara. Dla pozostałych analizowanych ciśnień zużycie energii było wyższe, co wynikało ze znacznie wyższej wartości ciśnienia wlotowego oraz większych oporów związanych z rosnącą prędkością przepływu badanego medium przez wzbudnik kawitacji (Tab. 4.1). Dla wszystkich zastosowanych ciśnień wlotowych wydajność kawitacji była najwyższa w początkowych minutach prowadzenia procesu.

Tab. 4.6. Energetyczna wydajność procesu kawitacji hydrodynamicznej dla ciśnienia wlotowego 3,5 bara

Czas min	Moc elektryczna Js^{-1}	Całkowita energia dostarczona kJ	Gęstość energetyczna $kJ\ ml^{-1}$	$ChZT_{usun}$ $mg\ ml^{-1}$	Wydajność kawitacji $mg\ kJ^{-1}$
2	20	2,4	0,00008	0,067	837,5
5	44	13,2	0,00044	0,097	220,5
10	81,5	48,9	0,00163	0,197	120,9
30	259	466,2	0,01554	0,267	17,2
45	389	1050,3	0,03050	0,4	11,4
60	519	1868,4	0,06228	0,39	6,3

Tab. 4.7. Energetyczna wydajność procesu kawitacji hydrodynamicznej dla ciśnienia wlotowego 5 barów

Czas min	Moc elektryczna Js^{-1}	Całkowita energia dostarczona kJ	Gęstość energetyczna kJ ml^{-1}	$ChZT_{usun}$ mg ml^{-1}	Wydajność kawitacji mg kJ^{-1}
2	25	3	0,0001	0,093	930,0
5	57	17,1	0,00057	0,088	154,4
10	114	68,4	0,0028	0,138	60,5
30	343	617,4	0,02058	0,184	8,9
45	515	1390,4	0,04635	0,207	4,5
60	687	2473,2	0,08244	0,694	8,4

Tab. 4.8. Energetyczna wydajność procesu kawitacji hydrodynamicznej dla ciśnienia wlotowego 7 barów

Czas min	Moc elektryczna Js^{-1}	Całkowita energia dostarczona kJ	Gęstość energetyczna kJ ml^{-1}	$ChZT_{usun}$ mg ml^{-1}	Wydajność kawitacji mg kJ^{-1}
2	35	4,2	0,00014	0,067	478,6
5	77	23,1	0,00077	0,076	98,7
10	154	92,4	0,00308	0,116	37,7
30	463	833,4	0,02778	0,139	5,0
45	694	1873,8	0,06246	0,269	4,3
60	925	3330	0,11100	0,503	4,5

Dla wszystkich analizowanych ciśnień zaobserwowano systematyczny wzrost zużycia energii oraz gęstości energetycznej wraz z czasem trwania procesu. Wartości gęstości energetycznej wzrastały od 0,00008 $kJ \cdot ml^{-1}$ (dla 2 min przy ciśnieniu 3,5 bara) do wartości 0,11100 $kJ \cdot ml^{-1}$ (dla 60 min przy 7 barach), co odzwierciedla skumulowaną intensywność kawitacyjnego oddziaływania na materiał. Biorąc pod uwagę wartości $ChZT_{usun}$ w procesie, najbardziej korzystnie kształtowała się wydajność kawitacji przy ciśnieniu wlotowym 3,5 bara. Najwyższą wydajność energetyczną uzyskano jednak w początkowych 10 minutach trwania kawitacji. Dla ciśnienia wlotowego 3,5 bara i czasu 2 min, wskaźnik wydajności wyniósł 837,5 $mg \cdot kJ^{-1}$, natomiast przy 5 i 10 min wynosił odpowiednio 220,5 oraz 120,9 $mg \cdot kJ^{-1}$. Wskazuje to, że największe korzyści

energetyczne osiąga się w pierwszych minutach kawitacji, kiedy struktura materiału jest jeszcze nienaruszona i ulega szybkiemu rozbiciu. Wraz z kolejnymi minutami, mimo dalszego wzrostu ilości $ChZT_{usun}$, wydajność kawitacji znacząco maleje z uwagi na rosnące zużycie energii.

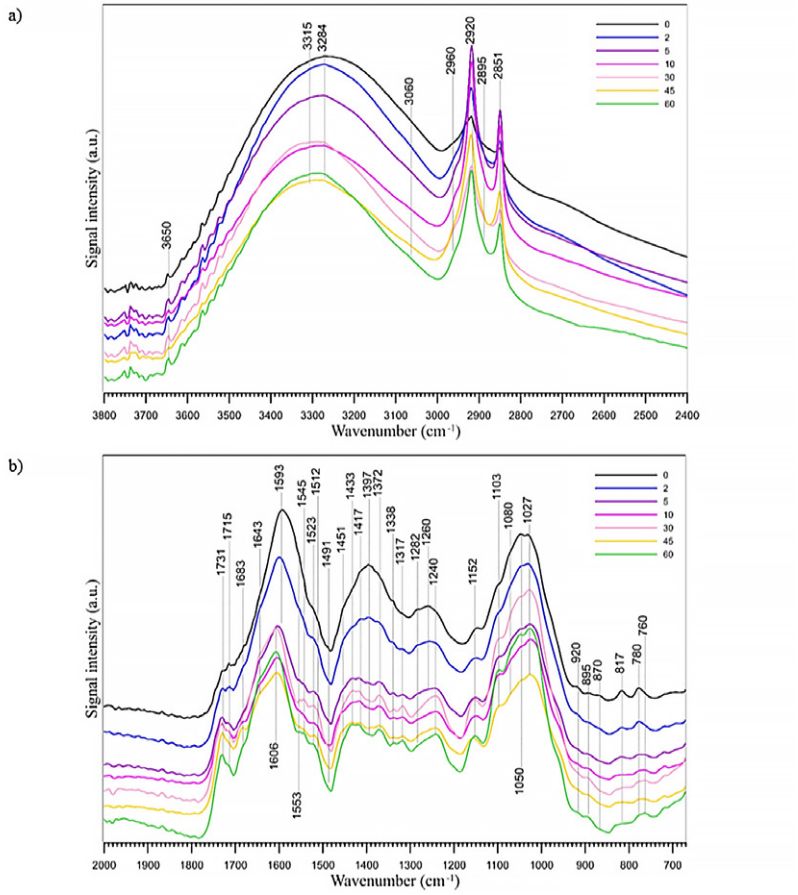
Na podstawie zmian w składzie mieszaniny poddawanej procesowi kawitacji, stopnia biodegradowalności oraz analizy energetycznej wydajności procesu, do pogłębionej analizy oraz dalszych badań jako optymalne ciśnienie wlotowe wybrano 3,5 bara i czas kawitacji wynoszący 10 min.

4.1.3. Analiza FT-IR/ATR oraz termograwimetryczna mieszaniny kawitowanej w warunkach optymalnego ciśnienia wlotowego

Analizę FT-IR/ATR przeprowadzono w celu oceny zmian w składzie chemicznym odpadów zielarskich w wyniku kawitacji i powstawania potencjalnie toksycznych produktów ubocznych. Położenie pasm widma IR odpadów zielarskich w trakcie procesu kawitacji hydrodynamicznej przy ciśnieniu wlotowym 3,5 bara pokazano na Rycinie 4.2. Pogłębione analizy, FT-IR/ATR oraz termograwimetryczną, dla wybranego ciśnienia wlotowego zostały opisane szczegółowo w publikacji Lebiockiej i in. (2023).

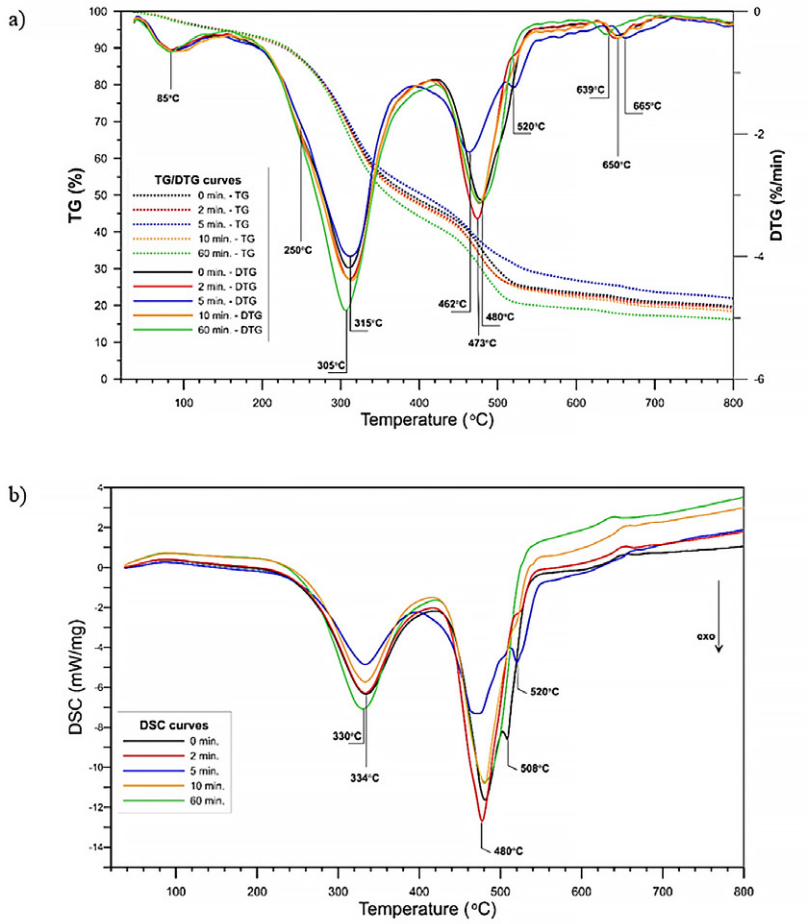
Widma FT-IR/ATR materiału lignocelulozowego analizowane w określonych przedziałach czasowych kawitacji hydrodynamicznej wykazały wyraźne zmiany w strukturze chemicznej odpadów zielarskich, świadczące o degradacji i modyfikacji jej głównych komponentów: celulozy, hemicelulozy oraz ligniny. We wszystkich widmach w zakresie 3800–2400 cm^{-1} (Ryc. 4.2a) widoczne są maksima przy ~3300 cm^{-1} (drgania rozciągające grup O-H połączonych wiązaniami wodorowymi), 3315 cm^{-1} i 3284 cm^{-1} (drgania rozciągające grup O-H lub N-H), a także 3060 cm^{-1} (grupy =C-H w strukturach aromatycznych). Widoczne są również pasma absorpcji w zakresie 2950–2850 cm^{-1} (drgania C-H w łańcuchach alifatycznych) związane z obecnością grup metylowych i metylidenowych występujących głównie w ligninie, co sugeruje jej stopniową degradację. W zakresie 2000–680 cm^{-1} (Ryc. 4.2b) widoczne są pasma wskazujące na występowanie grup karboksylowych, a także aminokwasów: 1731, 1715, 1683 cm^{-1} (drgania rozciągające grup C=O w aldehydach, estrach i ketonach), 1643 cm^{-1} (drgania rozciągające C=O w pierwszorzędowych grupach amidowych, C=O w grupach

chinonowych, C-O w polisacharydach i/lub C=C w grupach aromatycznych), pasma w zakresie 1620–1580 cm^{-1} (drgania aromatycznych grup C=C i grup amidowych sprzężone z drganiami C=O w grupach COO^-). Najbardziej intensywne pasma grup C-H (2920–2851 cm^{-1}) dla próbki występują po 5 min prowadzenia procesu kawitacji. W zakresie 2000–650 cm^{-1} różnice pojawiają się również po 5 min kawitacji. Pasmo przy 1397 cm^{-1}, wskazujące na występowanie zdysocjowanych grup COO-kwasowych, widoczne w widmie surowego materiału zielarskiego, zmniejsza się i praktycznie zanika w widmach po 5 min procesu kawitacji. Zanikają również pasma drgań zginających grup C-H przy ~817 i 780 cm^{-1}, co wskazuje na skrócenie łańcuchów węglowodorowych i silną fragmentację materii organicznej. W 10 minucie procesu drgania grup aromatycznych i/lub amidowych (1560–1510 cm^{-1}) również zaczynają zanikać. Oznacza to, że pomiędzy 5 a 10 minutą procesu kawitacji zachodzą intensywne procesy, które w znacznym stopniu zmieniają materię organiczną w badanym materiale. Spadek intensywności pików ligniny i hemicelulozy wraz z czasem trwania procesu wskazuje, że kawitacja oddziaływała na te frakcje odpadów zielarskich. W widmach IR po kawitacji nie pojawiły się żadne nowe pasma, co wskazuje, że nie powstały żadne potencjalnie toksyczne związki, które mogłyby stanowić zagrożenie dla dalszych procesów biologicznych.



Ryc. 4.2. Widma IR odpadów zielarskich w trakcie procesu kawitacji hydrodynamicznej dla ciśnienia wlotowego 3,5 bara (analiza wykonana przez dr hab. Sylwię Pasieczną-Patkowską, UMCS)

Ze względu na złożony skład mieszaniny oraz w celu potwierdzenia wyników uzyskanych za pomocą FT-IR/ATR, przeprowadzono analizę termograwimetryczną (TGA/DTG) kawitowanej mieszaniny. Krzywe TG/DTG dla mieszaniny przed i po procesie kawitacji przedstawiono na Rycinie 4.3. Dla lepszej widoczności pokazano tylko dane dla próbek po 2, 5, 10 i 60 min kawitacji.



Ryc. 4.3. Krzywe TG/DTG oraz DSC dla mieszaniny odpadów zielarskich przed i po kawitacji (analiza wykonana przez dr. Dariusza Sternika, UMCS)

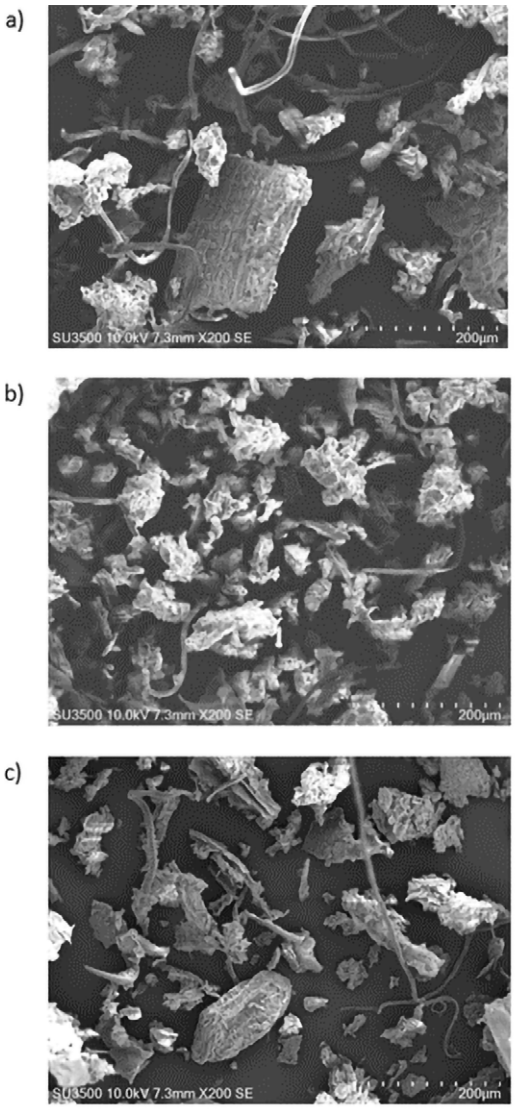
Ubytek masy (TG%) w zakresie temperatur 40–140°C wskazuje na termodesorpcję wilgoci (około 5%). Degradacja termiczna materiałów zachodzi w dwóch etapach. Pierwszy etap przebiega do temperatury ok. 400°C (koniec pierwszego

piku DTG). Niestrukturalne frakcje węglowe ulegają degradacji termicznej w tym obszarze. Drugi etap utraty masy jest mniej intensywny i przebiega od 440°C do 540°C (zakres pików DTG wynosi 460–480°). Dla próbek po 2 i 5 min kawitacji występuje również pik w temperaturze około 520°C (Ryc. 4.3a). Utrata masy jest powoli kontynuowana powyżej 540°C, pokazując typowo spłaszczone krzywe TG/DTG z powodu kondensacji aromatycznej. Krzywe TG i DTG wszystkich próbek miały podobne wzory. Maksymalna szybkość degradacji wystąpiła przy temperaturze około 310°C (pierwszy etap), a całkowita utrata masy wzrastała dla próbek wraz ze wzrostem czasu kawitacji z 48% (surowa próbka) do 53% (60 min kawitacji). Całkowita utrata masy w drugim etapie wykazywała odwrotną tendencję (spadek od ~26% w próbce surowej do 24% w próbce po 60 min). Może to wskazywać na rosnącą zawartość lekkich i bardziej podatnych na rozkład termiczny struktur w materiale wraz ze wzrostem czasu kawitacji. Jednocześnie maksimum temperatury pierwszego piku DTG jest o 10°C niższe niż dla surowej mieszaniny, podczas gdy pik przy ~480°C rozdziela się na dwa piki przy 426°C i 520°C, co może wskazywać na tworzenie zróżnicowanych struktur węglowych. Przebieg krzywych DSC (Ryc. 4.3b) potwierdza 2-etapową, egzotermiczną degradację badanych materiałów. Piki DTG w temperaturach powyżej 600°C są najprawdopodobniej wynikiem rozkładu substancji nieorganicznych (tj. węglanów).

Wyniki spektroskopii FT-IR/ATR potwierdzają skuteczność kawitacji hydrodynamicznej w modyfikacji struktury biomasy lignocelulozy. Proces ten prowadzi do degradacji ligniny i hemicelulozy oraz modyfikacji frakcji celulozowej. Może to zwiększać reaktywność chemiczną materiału i poprawiać jego właściwości w kontekście dalszych procesów biologicznego przetwarzania odpadów zielarskich. Z kolei analiza TG/DTG i DSC wykazała, że zastosowanie kawitacji hydrodynamicznej jako wstępnej obróbki odpadów zielarskich prowadzi do istotnych zmian w strukturze lignocelulozy, obniżając jej termiczną stabilność i ułatwiając rozkład hemicelulozy, celulozy i ligniny. W efekcie uzyskuje się materiał bardziej podatny na przetwarzanie w procesie fermentacji metanowej.

4.1.4. Struktura morfologiczna kawitowanej mieszaniny

Zmiany w strukturze morfologicznej mieszaniny OZ+Ś w trakcie procesu kawitacji hydrodynamicznej w porównaniu z próbką niepoddaną obróbce analizowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (Ryc. 4.4).



Ryc. 4.4. Zdjęcia SEM mieszaniny kawitowanej: (a) próbka mieszaniny przed kawitacją; (b) mieszanina po 10 min kawitacji; (c) mieszanina po 60 min kawitacji (zdjęcia wykonane przez dr. Sławomira Gułkowskiego, PL)

Na zdjęciach SEM przedstawiono zmiany mikrostrukturalne odpadów zielarskich zachodzące podczas procesu kawitacji hydrodynamicznej. Analiza SEM wskazuje, że kawitacja hydrodynamiczna zastosowana jako metoda wstępnej obróbki odpadów zielarskich może przyczynić się do degradacji hemicelulozy i ligniny, a także spowodować ubytki w strukturze odpadów. Na zdjęciu przedstawiającym próbkę przed procesem kawitacji (Ryc. 4.4a) widoczne są duże, zwarte aglomeraty cząstek, o wyraźnie zachowanej strukturze, w której ściany komórkowe materiału roślinnego są nienaruszone. Brak jest widocznych uszkodzeń mechanicznych, co jest typowe dla surowca niepoddawanego obróbce wstępnej. Po 10 min kawitacji (Ryc. 4.4b) struktura odpadów zielarskich ulegała znaczącemu rozdrobnieniu. Widoczna jest fragmentacja większych struktur. Z pierwotnych dużych aglomeratów uwalniają się mniejsze fragmenty i pojedyncze włókna, a powierzchnia cząstek jest nieregularna i postrzępiona. Stwierdzić można, że proces kawitacji prowadzi do mechanicznego rozrywania ścian komórkowych na skutek implozji mikropęcherzyków. Po 60 min kawitacji (Ryc. 4.4c) odpady zielarskie są niemal całkowicie zdezintegrowane. Widoczne są drobne cząstki, porozrywane włókna celulozowe oraz resztki zniszczonych struktur komórkowych, co może świadczyć o bardzo intensywnym oddziaływaniu kawitacji hydrodynamicznej. Zaobserwowane zmiany struktury odpadów zielarskich potwierdzają wysoką skuteczność procesu kawitacji w dezintegracji biomasy lignocelulozowej.

4.1.5. Analiza włókna mieszaniny kawitowanej

Dane przedstawiające zmiany składu frakcji włókna surowego oraz zawartości monosacharydów w mieszaninie poddanej kawitacji hydrodynamicznej przedstawiono w Tabeli 4.9.

Tab. 4.9. Analiza włókna oraz monosacharydów kawitowanej mieszaniny

Czas min	NDF %sm	ADF %sm	ADL %sm	Celuloza %sm	Hemiceluloza %sm	Monosacharydy %sm
0	31,19±0,12	25,77±0,1	9,9±0,37	15,87±0,21	5,42±0,29	10,61±1,21
2	26,17±0,28	21,96±0,3	8,9±1,35	13,06±2,66	4,21±0,02	10,99±0,76
5	25,31±1,49	21,11±1,07	8,1±0,03	13,01±0,07	4,20±0,33	11,62±0,98
10	23,49±1,1	19, 47±1,63	7,9±1,1	11,57±0,52	4,02±0,53	11,79±0,89

Tab. 4.9. cd. Analiza włókna oraz monosacharydów kawitowanej mieszaniny

Czas min	NDF %sm	ADF %sm	ADL %sm	Celuloza %sm	Hemiceluloza %sm	Monosacharydy %sm
30	22,98±0,44	19,04±0,35	8,0±2,16	11,04±1,83	3,94±0,09	12,31±1,01
45	22,59±1,49	18,91±1,24	8,1±0,47	10,81±0,77	3,68±0,05	12,39±0,85
60	21,35±0,39	17,72±0,6	8,0±1,32	9,72±2,53	3,63±0,22	12,81±0,98

Na podstawie przedstawionych wyników można zauważyć, że zawartość celulozy systematycznie spadała w trakcie kawitacji – z początkowej wartości 15,87% sm do 9,72% sm po 60 min. Spadek ten świadczy o skutecznej degradacji włókien celulozowych, co może mieć istotne znaczenie w kontekście dalszego wykorzystania materiału w procesie fermentacji. Hemiceluloza również ulegała stopniowej degradacji, a jej udział w materiale obniżył się – z 5,42% sm do 3,63% sm. Choć zmiany te były mniejsze niż w przypadku celulozy, to również wskazują na częściowy rozpad tej frakcji, przebiegający prawdopodobnie nieco wolniej. Prowadzenie kawitacji przez 5 min pozwoliło na zmniejszenie zawartości hemicelulozy i celulozy odpowiednio o 23 i 18%, po 10 min było to 26 i 27%, podczas gdy dla 60 min 33 i 39%. W przypadku ADL największy spadek odnotowano w 10 min procesu (o 19%), w kolejnych minutach kawitacji zawartość ADL nieznacznie wzrosła i utrzymywała się na stałym poziomie. Lignina, jako składnik trudno podatny na rozkład, najczęściej pozostaje w materiale lignocelulozowym po obróbce wstępnej. Jednak w przypadku odpadów zielarskich, wraz z wydłużaniem czasu kawitacji następował systematyczny spadek NDF, osiągając po 60 min wartość 21,35% sm, co oznacza, że część włókien uległa rozkładowi. Podobną tendencję wykazała też frakcja kwaśno-detergentowa (ADF), złożona z celulozy i ligniny, której zawartość obniżyła się z 25,77% do 17,72% sm. Wraz z degradacją frakcji włókien obserwuje się wzrost zawartości monosacharydów, związany z rozkładem hemicelulozy, z początkowego poziomu 10,61% do 12,81% sm po 60 min. Wzrost ten świadczy o uwalnianiu cukrów prostych z rozkładających się polisacharydów. Potwierdza to skuteczność obróbki wstępnej metodą kawitacji hydrodynamicznej w celu zwiększenia biodostępności biomasy lignocelulozowej.

Analizowane wyniki jednoznacznie wskazują, że kawitacja hydrodynamiczna prowadzi do stopniowego rozkładu frakcji włóknistych w odpadach

zielarskich, głównie celulozy i hemicelulozy, przy jednoczesnym uwalnianiu cukrów prostych. Potwierdza jej przydatność do obróbki wstępnej OZ poprzedzającej biologiczne przetwarzanie tego typu odpadów.

4.1.6. Dyskusja wyników badań kawitacji hydrodynamicznej odpadów zielarskich

Zaobserwowane zmiany składu fizykochemicznego mieszaniny zawierającej odpady zielarskie poddawanej procesowi kawitacji hydrodynamicznej znajdują potwierdzenie w pracach wielu autorów analizujących inne substraty. Padoley i in. (2012) zaobserwowali, że kawitacja hydrodynamiczna zwiększa biodegradowalność ścieków z destylarni. Obróbka w zoptymalizowanych warunkach (przy ciśnieniu wlotowym 13 barów) doprowadziła do wzrostu BI z 0,13 do 0,32 oraz obniżenia ChZT i OWO odpowiednio o 32,24% i 31,43%. Bis i in. (2015) analizowali możliwość wykorzystania kawitacji hydrodynamicznej do poprawy biodegradowalności odcieków ze składowisk odpadów starszych niż 15 lat. Najwyższy wzrost BI wynoszący około 22% (z wartości 0,046 do 0,056) zaobserwowano dla ciśnienia wlotowego wynoszącego 7 barów. Badania Dhankego i in. (2019) dotyczyły wpływu kawitacji hydrodynamicznej na wzrost biodegradowalności ścieków z zakładu przetwórstwa ryb. Analizowano wpływ ciśnienia wlotowego (6 oraz 8 barów) na podstawie zmian wartości ChZT, BZT_5 i stopnia BI. Przy zastosowaniu ciśnienia wlotowego 8 barów wartość ChZT obniżała się w czasie trwania eksperymentu, a najwyższy (50%) ubytek odnotowano po 120 min, przy czym BZT_5 wzrosło z 3250 mg dm^{-3} do 3510 mg dm^{-3}. Wartość stopnia biodegradowalności wzrosła z 0,25 do 0,35 w pierwszych 40 min i ostatecznie osiągnęła wartość 0,55 po 160 min prowadzenia procesu. W kolejnych badaniach Dhanke i Wagh (2020) analizowali możliwość zastosowania kawitacji hydrodynamicznej do zwiększania stopnia biodegradowalności ścieków pochodzących z rafinerii olejów roślinnych. Analizowano możliwość zastosowania dwóch ciśnień wlotowych: 6 i 8 barów. Zastosowanie ciśnienia wlotowego na poziomie 8 barów pozwoliło na wzrost stopnia biodegradowalności z wartości 0,17 (dla ścieków niekawitowanych) do 0,31 po 160 min prowadzenia procesu. Gutiérrez-Mosquera i in. (2022) analizowali kawitację hydrodynamiczną jako metodę wstępnej obróbki odcieków ze składowisk odpadów przy ciśnieniu

wlotowym wynoszącym 3 bary i czasów kawitacji 30, 60 oraz 90 min. Stopień biodegradowalności odcieków kawitowanych wynosił od 0,16 do 0,25, podczas gdy dla odcieków surowych wartość BI była mniejsza niż 0,1. Należy zauważyć, że wysoki stopień biodegradowalności uzyskany podczas kawitacji hydrodynamicznej odpadów zielarskich pozwala na efektywne ich wykorzystanie w procesie fermentacji beztlenowej. Petkovšek i in. (2015) zastosowali kawitację hydrodynamiczną do dezintegracji osadu nadmiernego. Wykorzystywali do tego kawitator rotacyjny, analizowali wpływ prędkości obrotowej (1740 obr min^{-1}, 2290 obr min^{-1} i 2850 obr min^{-1}) oraz wielkości szczeliny pomiędzy rotorem, statorem/wirnikiem i stojanem (3,5 mm, 1,5 mm i 0,8 mm). Najwyższy stopień dezintegracji wynoszący ok. 60% osiągnięto dla prędkości obrotowej 2850 obr min^{-1} i wielkości szczeliny 0,8 mm. Zieliński i in. (2024) wykorzystali kawitację hydrodynamiczną do dezintegracji osadu granulowanego. Najwyższy stopień dezintegracji wynoszący 37% w odniesieniu do ChZT uzyskano po 20 min procesu. Stężenie LKT przy ciśnieniu wlotowym 3,5 bara wzrosło o 21% i 10% odpowiednio po 60 i 10 min kawitacji, co mogło wskazywać na degradację lipidów. W przypadku ciśnień wynoszących 5,0 i 7,0 barów również zaobserwowano wzrost stężenia LKT w trakcie kawitacji. Najwyższe wzrosty uzyskano po 60 min procesu i wynosiły one odpowiednio 18% i 14% dla 5,0 i 7,0 barów. Wyniki uzyskane w niniejszej pracy przy ciśnieniu wlotowym 3,5 bara wskazują na poprawę biodegradowalności odpadów zielarskich; ponadto sugerują, że kawitacja hydrodynamiczna umożliwia przekształcenie pewnych związków trudno podatnych na degradację w formy łatwiej biodegradowalne. Lanfranchi in. (2022) badali możliwość zastosowania kawitacji hydrodynamicznej do wstępnej obróbki mieszaniny osadu zagęszczonego oraz odpadów roślinnych. Największy wzrost stężenia LKT (z 1,93 do 17,29 g dm^{-3}) uzyskano po 50 min kawitacji. Wzrost stężenia fenoli w trakcie kawitacji może wskazywać na rozkład ligniny, co ma istotne znaczenie dla jej dalszego przekształcania. W przypadku procesu fermentacji metanowej fenole mogą powodować inhibicję metanogenów wykorzystujących octany (Levén i in., 2012). Z drugiej strony fenole, jako ważne surowce chemiczne czy dodatki do żywności, przyciągają powszechną uwagę naukowców. Obecnie dużym zainteresowaniem cieszą się badania poświęcone pozyskiwaniu fenoli z biomasy lignocelulozowej (Bu i in., 2011; Yoshikawa i in., 2013; Zhu i in., 2021). Wzrost wartości pH i zasadowości może wskazywać na poprawę

warunków buforowych, co jest korzystne z punktu widzenia przekształcania biologicznego takiej biomasy. Wstępna obróbka ma kluczowe znaczenie dla zmiany struktury biomasy lignocelulozowej z wyższego stanu krystalicznego na strukturę bardziej amorficzną, co jest szczególnie korzystne dla przemysłu bioenergetycznego i biopaliwowego. Optymalizacja procesu wstępnej obróbki może zmniejszyć nakłady energetyczne związane z dostosowaniem poszczególnych parametrów procesowych. Do tego celu można wykorzystać analizę FT-IR lub termograwimetryczną, która może zobrazować wpływ wstępnej obróbki na zawartość procentową celulozy, hemicelulozy lub ligniny (Sills i Gossett 2012). Wittner i in. (2023) w swoich badaniach wykorzystali analizę FT-IR/ATR w celu określenia skuteczności zastosowania biologicznej wstępnej obróbki trocin z drewna topoli. Zastosowanie analizy FT-IR/ATR w zakresie spektralnym 1700–1145 cm^{-1} umożliwiło przewidywanie zawartości ligniny nierozpuszczalnej w kwasie w drewnie topoli poddanym wstępnej obróbce przez grzyby białej zgnilizny *P. chrysosporium*. Wstępna obróbka biomasy lignocelulozowej (liści oraz pnia palmy olejowej, pustych owoców palmy oraz celulozy mikrokrystalicznej) z wykorzystaniem cieczy jonowych (1-etylo-3-metyloimidazolowym [EMIM]Ac) i promieniowania wiązką elektronów (EBI) była przedmiotem badań Azizana i in. (2022). Skuteczność wstępnej obróbki oceniono za pomocą analizy FT-IR. Zaobserwowano spadek wartości powierzchni pod krzywą, który jest związany z efektami obróbki wstępnej dla trzech grup funkcyjnych spektroskopii FT-IR reprezentujących rozciąganie i drgania kombinacji tlenu, wodoru i węgla w zakresie od 3125 do 3600, od 2850 do 2950 i od 890 do 1200 cm^{-1}. Z kolei Zhang i in. (2014) wykorzystali termograwimetrię do zbadania interakcji między cieczami jonowymi (IL), a składnikami biomasy lignocelulozowej. Za pomocą TG zbadano profile rozkładu termicznego kilku próbek biomasy poddanych wstępnej obróbce IL w różnych temperaturach. Próbki drewna bukowego oraz trawy pręgowej i łodyg kukurydzy poddano wstępnej obróbce przy użyciu octanu 1-butylo-3-metyloimidazolowego ([C4mim][OAc]) w temperaturach 50–130°C przez 6 godz. Analiza danych TG dostarczyła informacji na temat sposobu degradacji lignin. Próbki drewna bukowego wykazały wyższe temperatury rozkładu w wyniku przemiany celulozy, natomiast próbki trawy pręgowej i łodyg kukurydzy wykazały poprawę stabilności termicznej w wyniku zastosowania [C4mim][OAc]. Obróbka wstępna spowodowała obniżenie odporności

termicznej w wyniku degradacji składników biomasy lignocelulozowej i dekrystalizacji. Podobne wnioski uzyskali Ma i in. (2013), którzy przeprowadzili analizę TG/DTG przy różnych prędkościach ogrzewania z wykorzystaniem słomy kukurydzianej poddanej wstępnej obróbce monokulturami *Irpex lacteus CD2* i *Auricularia polytricha AP* oraz ich współkulturami. Naukowcy wykazali, że maksymalna utrata masy próbek poddanych obróbce biologicznej była 1,25 razy większa niż w przypadku próbek kontrolnych. Analizy FT-IR/ATR i TG/DTG oraz ich połącznie stanowią skuteczny zestaw narzędzi do kompleksowej oceny wpływu metod wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej. Pozwalają zarówno na chemiczną, jak i fizykochemiczną charakterystykę zmian, wspierając optymalizację procesów wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej.

Analiza obrazowa struktury materii lignocelulozowej w badaniach wpływu różnych metod obróbki wstępnej na jej morfologię jest często wykorzystywana w pracach naukowych (Rahmani i in., 2023). Badania prowadzone przez Brahima i in. (2016a) dotyczyły wstępnej obróbki słomy rzepakowej z wykorzystaniem m.in. ultradźwięków. Badania SEM wykazały, że w materiale lignocelulozowym poddanym wstępnej obróbce pojawiło się więcej pęknięć i pojedynczych poszarpanych włókien niż w surowcu, gdzie struktura słomy posiadała gładką i jednolitą powierzchnię. Podobne obserwacje raportowano także w innych doniesieniach literaturowych, w których ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami powodowała uszkodzenia struktury na skutek oddziaływania kilku mechanizmów: fragmentacji, erozji, efektu sonokapilarnego, sonoporacji i lokalnego naprężenia ścinającego (Chemat i in., 2017). Brahim i in. (2016b) powiązali zwiększenie dostępności materiału lignocelulozowego z wyższym stopniem porowatości wywołanym przez fale uderzeniowe i eksplozję pęcherzyków kawitacyjnych podczas wstępnej obróbki wykorzystującej wyładowania elektryczne wysokiego napięcia. Potwierdzają to badania Thangavelu i in. (2018), którzy zastosowali kawitację hydrodynamiczną i enzymatyczną obróbkę wstępną do delignifikacji kolb kukurydzy. Podobne zmiany zaobserwowano w wytłokach z trzciny cukrowej poddawanych obróbce z wykorzystaniem kawitacji hydrodynamicznej i opisano w pracy Terana Hilaresa i in. (2016). Wytłoki po obróbce wstępnej wykazywały charakterystyczną rozluźnioną strukturę na skutek niszczących efektów kawitacji (tj. mikrostrumieni o dużej prędkości fal uderzeniowych). Grimaldi i in. (2015) wykazali, że wstępna

obróbka biomasy lignocelulozowej przyczynia się do usuwania ligniny poprzez dwustopniowe niszczenie ściany komórkowej, rozluźniając wiązania między sąsiednimi ścianami komórkowymi, a także powodując degradację wewnątrz ściany komórkowej poprzez złuszczanie i tworzenie ubytków. Mechanizmy te zostały potwierdzone przez Taherdaneka i in. (2016), którzy zastosowali ozonowanie jako metodę obróbki wstępnej słomy pszenicznej. Korai i Li (2020) zastosowali ultradźwięki oraz dodatkowo różne stężenia KOH do wstępnej obróbki słomy pszenicznej. Analiza SEM wykazała, że obróbka wstępna spowodowała oderwanie włókien, ubytki i nieregularności w powierzchni biomasy lignocelulozowej. W pracy Szwarca i in. (2022) opisano wpływ wstępnej obróbki kiszonki traw z wykorzystaniem pulsacyjnego pola elektrycznego. Analiza SEM kiszonki traw wykazała wyraźną deformację ścian komórkowych. Podobne efekty uzyskali Wang i in. (2021) dla słomy kukurydzianej po wstępnej obróbce promieniowaniem mikrofalowym. Wykazano, że zastosowanie dezintegracji mikrofalowej spowodowało, uszkodzenie ścian komórkowych oraz zwiększenie chropowatości powierzchni materiału lignocelulozowego.

Analogiczne efekty osiągnięto w niniejszych badaniach, co ma kluczowe znaczenie dla późniejszego biologicznego przetwarzania odpadów zielarskich. Zaobserwowane w niniejszej pracy zmiany w strukturze i składzie włókna potwierdzają wyniki uzyskane przez Zielińskiego i in. (2019b), którzy zastosowali kawitację hydrodynamiczną jako obróbkę wstępną obornika bydlęcego zmieszanego z kiszonką *Sida hermaphrodita*. Kawitując mieszaninę przez 20 min uzyskali wzrost temperatury do 20°C oraz zauważyli niewielką zmianę składu elementarnego materii lignocelulozowej. Według Terána Hilaresa i in. (2018), efektywność kawitacji hydrodynamicznej rośnie wraz ze wzrostem temperatury kawitowanego medium. Tezę tę potwierdzają wyniki badań Madison i in. (2017), którzy analizowali możliwość zastosowania kawitacji hydrodymaniczej jako wstępnej obróbki wytłoków z trzciny cukrowej. Badania kawitacji prowadzono przez 120 min, zachowując przy tym stałą temperaturę na poziomie 22°C (dzięki chłodzeniu systemu). Autorzy wykazali, że długi czas kawitacji hydrodynamicznej nie zmienił znacząco krystaliczności wytłoków z trzciny cukrowej. Analiza włókna wykazała, że wraz ze spadkiem stężenia hemicelulozy, zawartość monosacharydów wzrosła z wartości 10,61% sm w mieszaninie bez kawitacji do 12,81% sm po 60 min procesu. Wynika to

z faktu, że w przeciwieństwie do celulozy, hemiceluloza jest łatwo degradowana do monosacharydów, co wynika z niskiego stopnia polimeryzacji, a także jej niekrystalicznej struktury (Baruah i in., 2018). Odnotowany wzrost stężenia fenoli podczas procesu kawitacji hydrodynamicznej (7% po 5 min i 15% wzrost po 60 min dla ciśnienia wlotowego 3,5 bara), jest proporcjonalny do spadku zawartości ligniny. Potwierdzają to wcześniejsze badania własne autorów (Montusiewicz i in., 2017), gdzie kawitację hydrodynamiczną wykorzystano jako wstępną obróbkę młóta browarnianego. Proces prowadzono przy użyciu tej samej kryzy jak w niniejszej pracy, ale stosując ciśnienie wlotowe 7 barów. Wykazano zarówno zwiększenie biodegradowalności (wzrost BI o 23%), jak i solubilizację węglowodanów (usunięcie hemicelulozy na poziomie 25,5% i uwolnienie monosacharydów wynoszące 87%).

Podsumowując, można stwierdzić, że kawitacja hydrodynamiczna skutecznie zwiększa stopień biodegradowalności biomasy lignocelulozowej w postaci odpadów zielarskich przy zachowaniu optymalnych warunków procesowych. Ponadto prowadzi do dezintegracji struktur komórkowych i rozkładu celulozy, ligniny i hemicelulozy, a także uwalniania LKT i zwiększenia dostępności związków organicznych dla mikroorganizmów. Obserwowane zmiany morfologiczne i fizykochemiczne mogą sprzyjać dalszemu rozkładowi biologicznemu odpadów zielarskich, problemem może być jednak obserwowany wzrost stężenia fenoli.

4.2. Badania współfermentacji osadów ściekowych oraz odpadów zielarskich

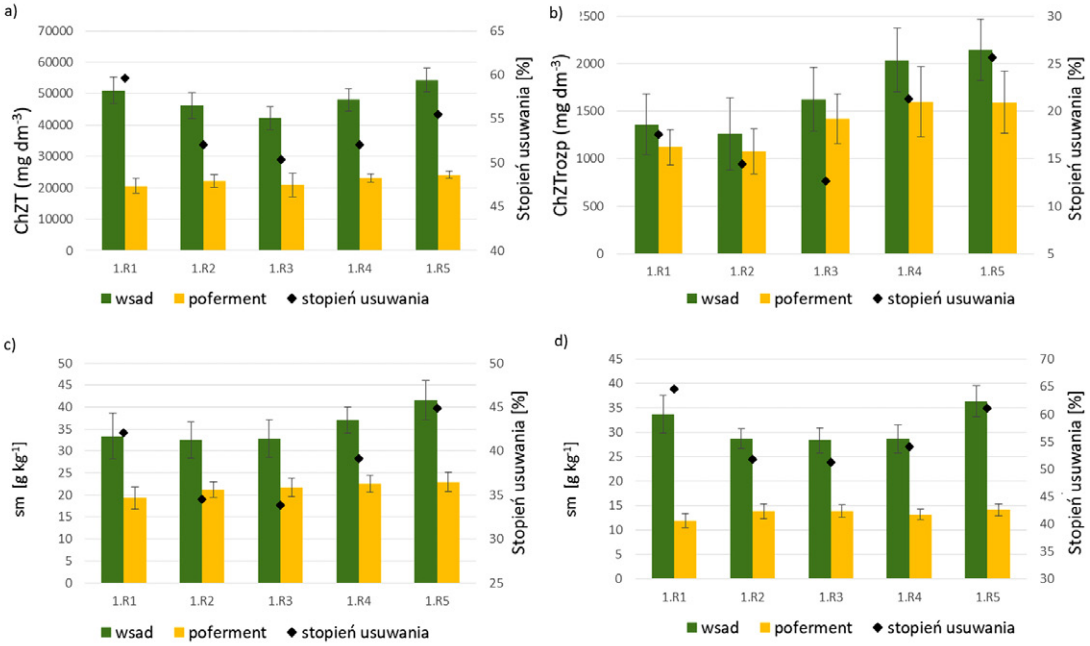
4.2.1. Badania współfermentacji w układzie porcjowym

Analizę wpływu odpadów zielarskich na fermentację metanową osadów ściekowych w układzie porcjowym prowadzono, wykorzystując jako kosubstrat OZ surowe oraz kawitowane przy optymalnym ciśnieniu wlotowym 3,5 bara i czasie kawitacji 10 min. Próbę kontrolną stanowiły osady ściekowe. Przeprowadzone badania miały na celu określenie potencjału biogazowego

i metanowego oraz wpływu dodatku odpadów zielarskich na efektywność procesu współfermentacji określaną przez stopień usuwania materii organicznej i stabilność procesu, a także kinetykę procesu produkcji metanu.

4.2.1.1. Usuwanie związków organicznych i stabilność procesu

Charakterystykę wsadów do reaktorów porcjowych oraz odpadów pofermentacyjnych przedstawiono na Rycinie 4.5. oraz w Tabeli 4.10 i 4.11.



Ryc. 4.5. Stężenie (a) ChZT, (b) $ChZT_{rozp}$, (c) smo oraz (d) smo we wsadzie i pofermencie oraz stopień usuwania

Tab. 4.10. Charakterystyka wsadów do reaktorów w układzie porcjowym (wartości średnie i odchylenie standardowe)

Parametr	Jednostka	1.R1	1.R2	1.R3	1.R4	1.R5
LKT	mg dm^{-3}	485±25	560±32	652±29	625±34	713±39
zasadowość	mg dm^{-3}	718±42	742±39	830±65	798±59	861±58
fenole	mg dm^{-3}	66±12	69±9,8	75±9,9	89±21,5	108±25
pH	-	6,64±0,4	6,35±0,2	6,36±0,3	6,35±0,3	6,18±0,2

Tab. 4.11. Charakterystyka odpadów pofermentacyjnych w układzie porcjowym (wartości średnie i odchylenie standardowe

Parametr	Jednostka	1.R1	1.R2	1.R3	1.R4	1.R5
LKT	mg dm^{-3}	210±19	220±12	212±18	221±20	224±19
zasadowość	mg dm^{-3}	5187±112	4997±123	5083±165	4877±141	5184±187
fenole	mg dm^{-3}	75±11	106±10,5	93±18	113±15	128±19
pH	-	7,47±0,2	7,43±0,0	7,42±0,2	7,43±0,1	7,42±0,2

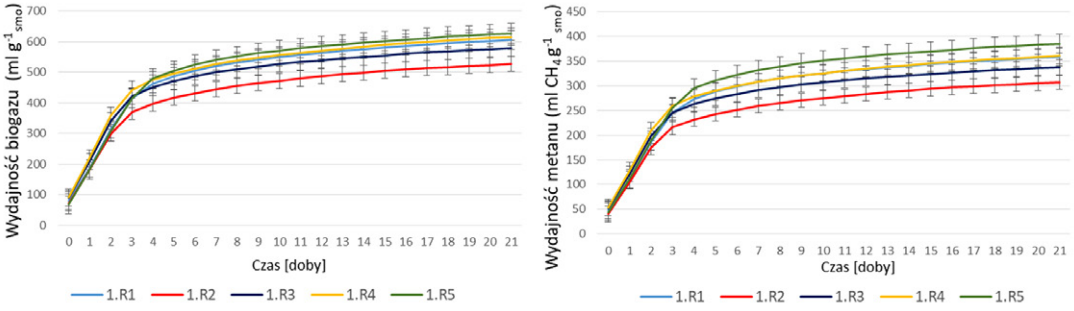
Spadek wartości ChZT oraz $ChZT_{rozp}$, jaki wystąpił w trakcie trwania fermentacji metanowej, był związany z rozkładem materii organicznej oraz efektywnym jej wykorzystaniem przez mikroorganizmy prowadzące proces. ChZT odzwierciedla całkowitą zawartość materii organicznej, natomiast $ChZT_{rozp}$ wskazuje na frakcję, która jest łatwo dostępna i możliwa do przekształcenia w biogaz przez mikroorganizmy prowadzące proces fermentacji. Podczas początkowej fazy hydrolizy złożona materia organiczna jest rozkładana do rozpuszczalnych produktów pośrednich, co prowadzi do tymczasowego wzrostu $ChZT_{rozp}$. Następnie ma miejsce gwałtowny spadek związków organicznych wyrażonych jako ChZT, ponieważ są one wykorzystywane przez mikroorganizmy podczas kwasogenezy i metanogenezy (Meegoda i in., 2018). Najwyższy spadek wartości ChZT odnotowano dla serii 1.R5 (55%), następie 1.R2 oraz 1.R4 (w obu przypadkach 52%), najniższy zaś w serii 1.R3 (50%). W przypadku $ChZT_{rozp}$ najwyższy ubytek wynoszący 25,6% oraz 21,3% uzyskano odpowiednio w serii 1.R5 oraz 1.R4, gdzie jako dodatek zastosowano kawitowane odpady zielarskie, natomiast najniższy (12,6%) odnotowano w serii 1.R3, gdzie jako kosubstrat zastosowano kawitowane odpady zielarskie zawieszone w ściekach. Niskie wartości mogą wynikać z rozcieńczenia ściekami wsadu do reaktora. Najwyższy stopień usuwania smo wynoszący 64,6% uzyskano dla serii 1.R1, czyli dla próby kontrolnej, gdzie procesowi fermentacji metanowej poddano tylko mieszane osady ściekowe. W przypadku współfermentacji najwyższy stopień usuwania smo wynoszący 61% zaobserwowano dla serii 1.R5, gdy do osadów ściekowych dodano 1,5 g kawitowanych OZ; najniższy (51,1%), zaś dla serii 1.R3, gdzie procesowi współfermentacji poddano osady ściekowe z dodatkiem 0,1 dm^3 mieszaniny ścieków i OZ po kawitacji. Zmniejszenie stopnia usuwania smo w seriach, gdzie jako dodatek wprowadzono OZ może wynikać ze złożoności struktury materii lignocelulozowej, ponieważ proces wstępnej

obróbki nie prowadzi do całkowitego rozkładu materii złożonych związków organicznych. Dodatkowo w serii 1.R3 zastosowano kawitowane OZ zawieszone w ściekach, co mogło wpłynąć na rozcieńczenie wsadu zasilającego reaktor. Stabilność procesu to istotny wskaźnik fermentacji metanowej. W celu jego oceny analizowano wartość pH, zasadowość ogólną, stężenie LKT oraz stosunek LKT/zasadowość. Dane zamieszczone w Tabeli 4.10 wskazują, że dodatek OZ wpłynął na skład wsadu w seriach 1.R2–1.R5, prowadząc do obniżenia pH, przy jednoczesnym wzroście zasadowości i stężenia LKT. W przypadku parametru LKT/zasadowość jego wartość w odpadach pofermentacyjnych wynosiła ok. 0,04–0,05 dla wszystkich analizowanych serii, to jest znacznie poniżej wartości 0,3 uznawanej za zapewniającą stabilność procesu (Palacios-Ruiz i in., 2008). Inhibicja fenolami jest głównym problemem podczas fermentacji biomasy lignocelulozowej, do której zaliczają się OZ. Co więcej, proces kawitacji hydrodynamicznej pomimo destrukcji struktury materii lignocelulozowej i zwiększenia jej dostępności dla mikroorganizmów prowadzących proces rozkładu beztlenowego, uwalnia również fenole, zwiększając ich stężenie w reaktorze. Najniższe stężenie fenoli we wsadzie do reaktorów wynoszące 66,1 mg dm^{-3} zaobserwowano w serii 1.R1, najwyższe zaś w serii 1.R5 (108 mg dm^{-3}). Stężenie fenoli zwiększało się nie tylko w obecności OZ, ale także ze zwiększeniem ich dawki. W odpadach pofermentacyjnych odnotowano akumulację fenoli. Należy jednak zaznaczyć, że najwyższy przyrost wynoszący 53% zaobserwowano w serii 1.R2, gdzie jako kosubstrat zastosowano niekawitowane OZ. Prawdopodobnie w czasie procesu kawitacji cześć fenoli została uwolniona, a część utleniona przez rodniki hydroksylowe, dlatego ich wzrost był znacznie mniejszy niż w kontroli. Dodatek kawitowanych OZ jako kosubstratu procesu współfermentacji z osadami ściekowymi nie wpłynął znacząco na jakości mieszaniny zasilającej reaktor oraz odpadów pofermentacyjnych; a także nie miał znacznego wpływu na stabilność procesu prowadzonego w warunkach porcjowych.

4.2.1.2. Wydajność biogazu i kinetyka procesu

Wpływ zastosowania OZ jako kosubstratów do procesu współfermentacji z osadami ściekowymi analizowano również w odniesieniu do wydajności biogazu i metanu (Ryc. 4.6). W przypadku składu biogazu najwyższy procentowy udział

metanu zaobserwowano w serii 1.R5 (61,4%) oraz 1.R1 (59,2%), a w przypadku pozostałych serii procentowy udział metanu był na porównywalnym poziomie i oscylował w zakresie od 58,2% do 58,5%.



Ryc. 4.6. Krzywe kumulacyjne wydajności biogazu oraz metanu w trakcie procesu w układzie porcjowym

Na Rycinie 4.6 można zaobserwować gwałtowny wzrost wydajności biogazu oraz metanu w ciągu pierwszych 5 dób trwania procesu we wszystkich analizowanych seriach. Jest to typowe dla początkowej fazy rozkładu beztlenowego, ponieważ szybkiej hydrolizie ulega łatwo dostępna materia organiczna. Zarówno w przypadku biogazu, jak i metanu, najniższą wydajność otrzymano w serii 1.R2. Wynikać to może z faktu, że jako kosubstrat osadów ściekowych zastosowano OZ niepoddane wstępnej obróbce i zawarta w nich materia organiczna jest trudno dostępna dla mikroorganizmów prowadzących proces. W seriach 1.R4 oraz 1.R5 (współfermentacja z kawitowanymi OZ w dawce odpowiednio 1 g oraz 1,5 g) otrzymano najwyższą wydajności biogazu i metanu. Potwierdza to korzystny wpływ zastosowanych kosubstratów oraz zwiększenia ich podatności na rozkład beztlenowy dzięki zastosowanej wstępnej obróbce kawitacją hydrodynamiczną. Wydajność biogazu w serii 1.R3, gdzie jako dodatek do osadów ściekowych zastosowano nieliofilizowaną mieszaninę kawitowanych OZ oraz ścieków, oscyluje pomiędzy wartościami otrzymanymi w seriach 1.R1 (kontrola) a 1.R5. Po około 14 dniach procesu wzrost wydajności we wszystkich seriach staje się mniej intensywny, wskazując na stabilizację procesu i zużycie łatwo biodegradowalnych frakcji organicznych. Najwyższą wydajność biogazu oraz metanu (odpowiadającą potencjałowi biogazowemu i metanowemu) wynoszącą odpowiednio 627,5 ml g^{-1}smo oraz 385,4 mlCH_4 g^{-1}smo zanotowano w serii 1.R5.

Najniższe wartości zarówno w przypadku wydajności biogazu, jak i metanu odnotowano w serii 1.R2, odpowiednio: 526,6 ml g^{-1}smo oraz 306,6 mlCH_4 g^{-1}smo. Wnioskować zatem można, iż wstępna obróbka z wykorzystaniem kawitacji hydrodynamicznej dzięki zwiększeniu dostępności materii organicznej i poprawie warunków buforowania, z uwagi na wzrost zasadowości skutkowała większą wydajnością biogazu i metanu niż w przypadku procesu, gdzie zastosowano OZ niepoddane wstępnej obróbce.

Do matematycznego scharakteryzowania fermentacji metanowej można wykorzystać modele kinetyczne. Modele mogą dostarczyć opisu charakterystyki procesu i pomóc w określeniu kluczowych parametrów projektowania reaktorów biochemicznych oraz przewidywaniu efektywności działania, w tym wydajności biogazu lub metanu (Pečar i in., 2020). W niniejszym badaniu wykorzystano trzy modele kinetyczne: zmodyfikowany model Gompertza, logistyczny i hiperboliczny (Tab. 4.12). Zgodność modeli kinetycznych z uzyskanymi danymi eksperymentalnymi oceniono, wyznaczając średni błąd kwadratowy (RMSE) oraz współczynnik determinacji R^2.

Tab. 4.12. Wyniki badań kinetycznych produkcji biogazu w układzie porcjowym w zależności od składu mieszanin poddawanych fermentacji metanowej

Model	Parametr	Jednostka	1.R1	1.R2	1.R3	1.R4	1.R5
Zmodyfikowany Gompertza	*Pm*	ml g^{-1} smo	341,87	290,71	320,93	341,89	367,97
	Rm	ml g^{-1} smo d^{-1}	61,02	50,54	60,66	62,59	67,29
	λ	d	-0,91	-1,14	-1,06	-1,1	-0,72
	R^2	-	0,9909	0,9846	0,9871	0,9856	0,9924
	RMSE		11,57	11,25	11,66	13,28	12,35
Hiperboliczny	*Pm*	ml g^{-1} smo	393,05	329,83	361,11	385,73	427,03
	K	d^{-1}	0,493	0,545	0,607	0,586	0,461
	R^2	-	0,9886	0,9892	0,9857	0,9865	0,9903
	RMSE		24,62	16,41	16,75	17,71	29,41
Logistyczne	*Pm*	ml g^{-1} smo	338,95	288,32	318,51	339,19	364,77
	Rm	ml g^{-1} smo d^{-1}	57,007	46,152	55,914	57,572	63,672
	λ	d	-0,998	-1,323	-1,194	-1,251	-0,763
	R^2	-	0,985	0,977	0,98	0,979	0,987
	RMSE		13,63	12,94	13,38	15,19	14,62

Tab. 4.12. cd. Wyniki badań kinetycznych produkcji biogazu w układzie porcjowym w zależności od składu mieszanin poddawanych fermentacji metanowej

Model	Parametr	Jednostka	1.R1	1.R2	1.R3	1.R4	1.R5
Dane eksperymentalne	*Pm*	ml CH_4 g^{-1} smo	358,2 ± 12,9	306,6± 8,9	337,4 ± 10,5	360,7±9,8	385,4 ± 15,2
	GPR	ml g^{-1} smo d^{-1}	28,8 ± 2,0	25,1 ± 3,2	27,6 ± 3,2	29,3±2,9	29,9±2,6
	MPR	ml CH_4 g^{-1} smo d^{-1}	17,1 ± 1,1	14,6 ± 1,9	16,1 ± 2,1	17,2±1,2	18,4 ± 2,2
	zawartość metanu	%	59,2 ± 1,07	58,23 ± 0,98	58,32 ± 1,28	58,52±1,08	61,42 ± 0,98

GPR – Gas Production Rate – szybkość produkcji biogazu
MPR – Methane Production Rate – szybkość produkcji metanu

Analiza kinetyki fermentacji metanowej w systemie porcjowym została przeprowadzona dla pięciu serii (1.R1–1.R5). Zmodyfikowany model Gompertza wykazał najlepsze dopasowanie z danymi eksperymentalnymi. Wartości współczynnika determinacji w tym modelu przekraczały 0,98, co świadczy o bardzo precyzyjnym odwzorowaniu rzeczywistego przebiegu procesu fermentacji. Ponadto, niskie wartości błędu średniokwadratowego potwierdzają wysoką jakość dopasowania. W przeciwieństwie do modelu Gompertza, model hiperboliczny przewidywał wyższe maksymalne wartości produkcji metanu (Pm), które sięgały ponad 427 ml g^{-1} smo w serii 1.R5. Jego dokładność była jednak nieco niższa, mimo wysokiego współczynnika R^2, wartości RMSE były wyższe i wskazują na większe różnice między danymi modelowymi a rzeczywistymi. Podobnie nieco gorsze dopasowanie wykazał model logistyczny, zarówno pod względem R^2, jak i RMSE. Z analizy danych eksperymentalnych można zauważyć, że seria 1.R5 miała najwyższą całkowitą produkcję biogazu (627,5 ml g^{-1} smo) oraz największy udział metanu w gazie (ponad 61%). Była to również seria z najwyższą szybkością produkcji gazu i metanu, co sugeruje największą aktywność mikroorganizmów oraz efektywność procesu fermentacji. We wszystkich modelach kinetycznych w serii 1.R5 otrzymano najlepsze wyniki kluczowych parametrów, co dodatkowo wskazuje na jej najwyższą efektywność. Podsumowując, spośród badanych modeli to zmodyfikowany model Gompertza najlepiej odwzorowuje dynamikę fermentacji metanowej w analizowanych warunkach. Model ten wskazuje nie tylko na wysoką precyzję dopasowania, ale też umożliwia realistyczną

prognozę przebiegu procesu. Bez względu na wybrany model, seria 1.R5, w której fermentacji poddano osady ściekowe oraz 1,5 g kawitowanych OZ wykazała najwyższy potencjał produkcyjny i efektywność tego procesu.

4.2.2. Badania współfermentacji w układzie półprzepływowym

Aby ocenić rzeczywisty wpływ dodatku OZ na proces fermentacji osadów ściekowych, wpływ parametrów operacyjnych oraz substancji inhibujących stale wprowadzanych do rekatora wraz z substratem, przeprowadzono badania współfermentacji w układzie półprzepływowym. Badania przeprowadzono, wykorzystując OZ surowe i kawitowane (ciśnienie wlotowe 3,5 bara, czas kawitacji 10 min). Próbę kontrolną (reaktor 2.R1) stanowiły osady ściekowe.

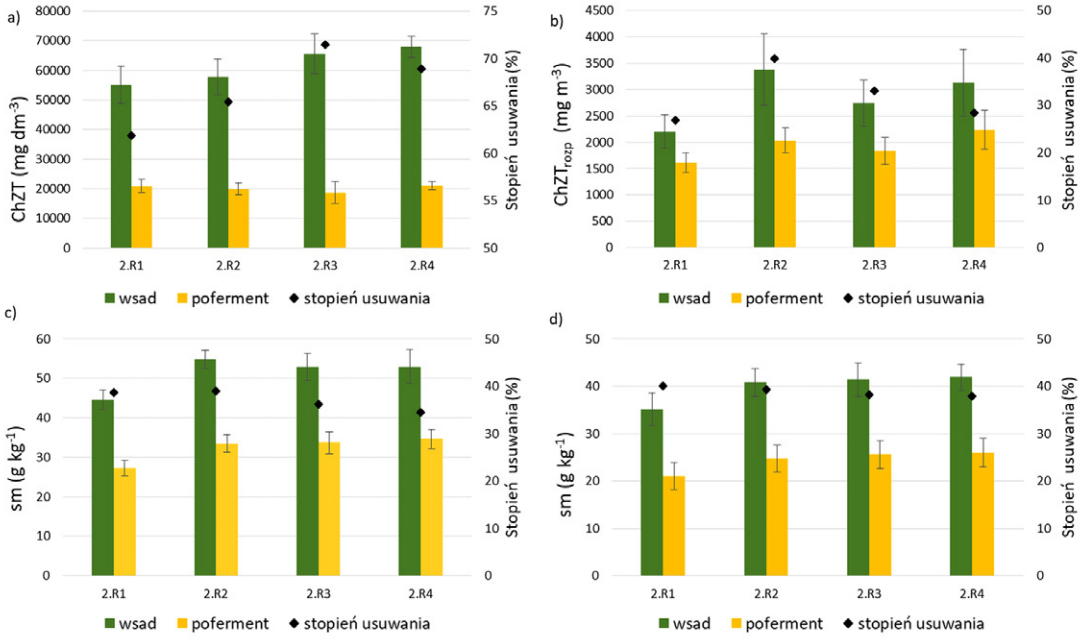
4.2.2.1. Obciążenie objętości reaktora ładunkiem związków organicznych oraz efektywność procesu współfermentacji

Wprowadzenie odpadów zielarskich jako kosubstratu do osadów ściekowych skutkowało zmianą obciążenia reaktorów ładunkiem związków organicznych (OLR) (Tab. 3.3). Wpłynęło także na zmiany w składzie wsadu wprowadzanego do reaktorów. W Tabeli 4.13 przedstawiono wartości OLR, natomiast na Rycinie 4.7 zaprezentowano stężenia analizowanych wskaźników we wsadzie i pofermentcie.

Tab. 4.13. Obciążenie reaktorów ładunkiem związków organicznych

Seria	Wartość	Obciążenie reaktora ładunkiem związków organicznych (OLR) kg m^{-3} d^{-1}		
		smo	ChZT	$ChZT_{rozp}$
2.R1	średnia	1,56	2,4	0,10
	przedział ufności, α=0,05	*1,49/1,63*	*2,12/2,68*	*0,09/1,1*
2.R2	średnia	1,93	2,6	0,15
	przedział ufności, α=0,05	*1,84/1,98*	*2,33/2,87*	*0,12/0,18*
2.R3	średnia	1,91	2,9	0,12
	przedział ufności, α=0,05	*1,86/2,0*	*2,61/3,19*	*0,1/0,14*
2.R4	średnia	1,98	3,0	0,14
	przedział ufności, α=0,05	*1,91/2,05*	*2,84/3,16*	*0,11/0,17*

We wszystkich analizowanych seriach zaobserwowano wzrost obciążenia reaktora ładunkiem związków organicznych wraz ze wzrostem dawki OZ. Dotyczyło to zarówno obciążenia w odniesieniu do smo (od 1,56 do 1,98 kg·m^{-3}·d^{-1}), jak i ChZT (od 2,4 do 3,0 kg·m^{-3}·d^{-1}). Wartości obciążenia w przeliczeniu na rozpuszczoną frakcję ChZT, pozostawały niskie (0,10–0,15 kg·m^{-3}·d^{-1}), co jest charakterystyczne dla biomasy lignocelulozowej jaką są OZ, w których dominuje trudno dostępna materia organiczna.



Ryc. 4.7. Stężenie analizowanych wskaźników we wsadzie i pofermencie (wartości średnie) oraz stopień ich usuwania (granice przedziału ufności α = 0,05)

Analiza składu chemicznego mieszaniny zasilającej reaktor podczas trwania poszczególnych serii, w których jako kosubstrat stosowano odpady zielarskie niekawitowane oraz po wstępnej obróbce z wykorzystaniem kawitacji hydrodynamicznej, wskazuje, że średnia wartość ChZT i suchej masy organicznej w mieszaninach zawierających dodatek OZ była wyższa niż w przypadku monofermentacji osadów ściekowych. W porównaniu z serią 2.R1, w której ChZT we wsadzie wynosiło średnio 55100 mg dm^{-3}, w seriach 2.R2 (mieszanina zwierająca 1 g OZ niekawitowanych), 2.R3 (mieszanina zawierająca 1 g OZ kawitowanych) oraz 2.R4 (gdzie dodatek OZ kawitowanych wynosił 1,5 g) zaobserwowano wzrost

ChZT odpowiednio o ok. 5%, 19% i 23%. Analizując stężenie suchej masy organicznej w mieszaninach zasilających reaktor w seriach 2.R2, 2.R3 oraz 2.R4, zaobserwowano wzrost odpowiednio o 16%, 18% i 19% w stosunku do wartości średniej uzyskanej w fazie 2.R1 (35,1 g kg^{-1}). W przypadku $ChZT_{rozp}$, wykazano, że dodatek kosubstratów zwiększa jego wartość we wsadzie. Najwyższą wartość $ChZT_{rozp}$ zaobserwowano dla serii 2.R2, gdzie $ChZT_{rozp}$ było o 53% większe od wartości uzyskanej w serii 2.R1, natomiast dla serii z dodatkiem OZ kawitowanych wyższe stężenie 3136 mg dm^{-3} odnotowano, dodając 1,5 g odpadów, uzyskana wartość była o 42% większa niż w przypadku monofermentacji osadów ściekowych. Podobna tendencja wystąpiła w przypadku zawartości suchej masy. Przyczyn obserwowanych zmian składu i właściwości chemicznych fermentowanych mieszanin można upatrywać w zjawiskach zatężania lub rozcieńczania roztworów, mających miejsce podczas mieszania się materiałów o różnej charakterystyce chemicznej. Aby ocenić wpływ wprowadzenia OZ na jakość fermentowanej mieszaniny, należy przeanalizować jej skład. W porównaniu z osadami ściekowych mieszaniny z OZ charakteryzowały się wyższymi wartościami omawianych parametrów. Najwyższe sprawności usuwania zanotowano w stosunku do ChZT (Ryc. 4.7a). W przypadku tego parametru obserwowano istotny wzrost stopnia usuwania związków organicznych w seriach badań przebiegających z dodatkiem OZ. W czasie fermentacji samych osadów ściekowych spadek wartości ChZT wynosił 61,9%, a po dodaniu OZ niekawitowanych wzrósł do 65,5%. W przypadku odpadów zielarskich kawitowanych stopień usuwania ChZT był wyższy i osiągnął wartość 71,5% oraz 69%, odpowiednio dla serii 2.R3 oraz 2.R4. Spadek wartości $ChZT_{rozp}$ wzrósł z 27% w serii 2.R1 do 40% w serii badań prowadzonych z udziałem odpadów niekawitowanych (2.R2). W przypadku współfermentacji osadów z OZ po wstępnej obróbce stopień usuwania $ChZT_{rozp}$ wyniósł 33% dla serii 2.R3 oraz 29% dla serii 2.R4. W odniesieniu do suchej masy najwyższy spadek wynoszący 39% uzyskano dla serii 2.R1 oraz 2.R2. W przypadku serii z dodatkiem OZ kawitowanych wartości były niższe i wynosiły 36% oraz 35%, odpowiednio dla 2.R3 oraz 2R4. Stopień przefermentowania dla wszystkich analizowanych serii był na podobnym poziomie i oscylował w zakresie 38–40%. Przy czym wyższe wartości uzyskano dla serii z monofermentacją osadów ściekowych oraz w przypadku współfermentacji OZ niekawitowanych. Wartość stosunku suchej masy organicznej do suchej masy (smo:sm) w mieszaninach przefermentowanych

uzyskanych we wszystkich fazach badań była bardzo zbliżona, pomimo zróżnicowania we wsadach zasilających reaktor. Proporcja ta obniżała się nieznacznie wraz z dodatkiem kosubstratu: z wartości 0,77 podczas monofermentacji osadów ściekowych; poprzez 0,74 w serii z dodatkiem odpadów niekawitowanych, do 0,76 i 0,75, gdy dodatek odpadów zielarskich kawitowanych wynosił odpowiednio 1 g oraz 1,5 g. Proces fermentacji skutkował obniżeniem zawartości rozpuszczonych związków organicznych w odpadach pofermentacyjnych, co wskazuje na ich efektywne wykorzystywanie przez mikroorganizmy.

4.2.2.2. Stabilność procesu

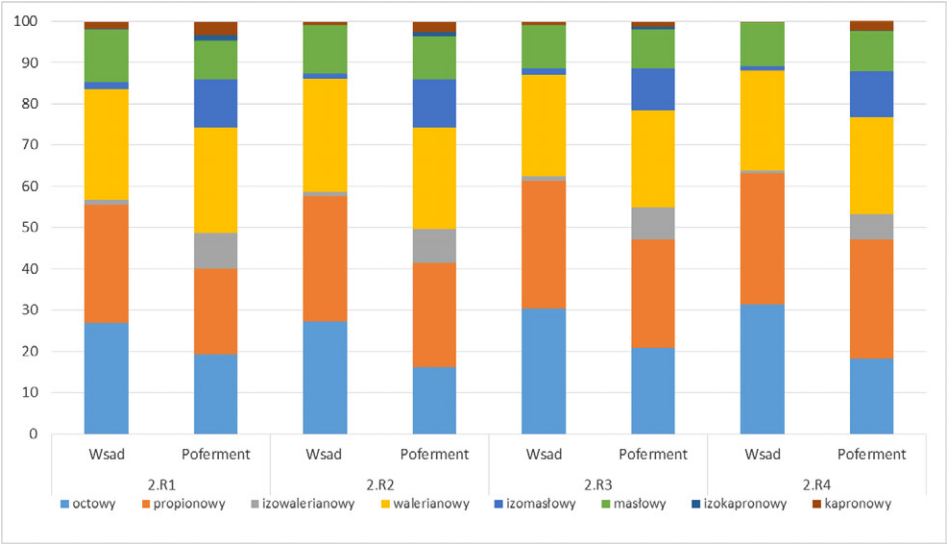
Stabilność procesu fermentacji metanowej ma kluczowe znaczenie dla wydajnej i efektywnej produkcji biogazu i może być monitorowana za pomocą kluczowych parametrów, takich jak stężenie LKT, pH i zasadowości. Stosunek LKT/zasadowość jest istotnym wskaźnikiem stabilności procesu, a jego rekomendowana górna granica wynosi 0,3 dla warunków mezofilowych (Elazhar i in., 2022). Aby uzyskać optymalną aktywność metanogenów pH powinno być utrzymywane w zakresie 7,5–8,3 (Ajayi-Banji i Rahman, 2022). Średnie wartości stężeń LKT, zasadowości, fenoli oraz pH przedstawiono w tabelach 4.14 i 4.15. Analizę udziałów poszczególnych form LKT na Rycinie 4.8.

Tab. 4.14. Stężenie lotnych kwasów tłuszczowych, zasadowość, pH oraz zawartość fenoli we wsadzie (wartość średnia i odchylenie standardowe)

Parametr	Jednostka	2.R1	2.R2	2.R3	2.R4
LKT	mg dm^{-3}	1010±119	1144±106	1164±125	1265±143
zasadowość	mg dm^{-3}	564±80	618±91	642±35	649±25
fenole	mg dm^{-3}	70±11	145±22	174±28	207±29
pH	-	6,04±0,11	5,98±0,09	6,17±0,04	6,23±0,05

Tab. 4.15. Stężenie lotnych kwasów tłuszczowych, zasadowość, pH oraz zawartość fenoli w pofermencie (wartość średnia i odchylenie standardowe)

Parametr	Jednostka	2.R1	2.R2	2.R3	2.R4
LKT	mg dm^{-3}	379±71	427±88	359±90	343±53
zasadowość	mg dm^{-3}	2642±495	2239±491	2214±201	2135±173
fenole	mg dm^{-3}	137+12	277±28	380±31	405±39
pH	-	7,30±0,08	7,26±0,14	7,42±0,11	7,32±0,09



Ryc. 4.8. Analiza udziału poszczególnych rodzajów lotnych kwasów tłuszczowych we wsadzie i pofermencie w kolejnych seriach badań

W odpadach pofermentacyjnych zaobserwowano wzrost odczynu w porównaniu z wartościami uzyskanymi we wsadach do reaktorów. Wartości pH w pofermentach mieściły się w zakresie od 7,26 do pH 7,42. Analogicznie, w wyniku procesu fermentacji zaobserwowano wzrost zasadowości. W seriach ze współfermentacją zasadowość wzrosła ponad 3-krotnie, natomiast dla monofermentacji osadów ściekowych – ponad 4-krotnie. Fakt ten wynikał prawdopodobnie z wysokiej zdolności buforowej odpadów zielarskich (potwierdzonej wyższą zasadowością we wsadzie), która umożliwiała neutralizację kwasów organicznych w systemie. Kolejnym powszechnie stosowanym i uznawanym za miarodajny wskaźnikiem stabilności procesu fermentacji jest wartość stosunku LKT/zasadowość wyznaczona dla odpadów pofermentacyjnych. W badanych mieszaninach stosunek ten zmieniał się od wartości 0,14 w serii 2.R1 do 0,19 w 2.R2, natomiast w seriach z dodatkiem kawitowanych OZ wynosił 0,16. Wyniki badań wskazują, że podczas wszystkich serii badań, w których jako kosubstrat współfermentacji z osadami ściekowymi zastosowano OZ (przed i po wstępnej obróbce) wartość proporcji LKT/zasadowość nie przekraczała 0,3, a proces przebiegał stabilnie. Na podstawie uzyskanych danych można wnioskować, że wprowadzenie OZ jako kosubstratu do osadów ściekowych spowodowało wzrost stężenia LKT we wsadzie o 13%, 15% i 25%, odpowiednio

w serii 2.R2, 2.R3 oraz 2.R4. Jednak uzyskane wartości nie osiągnęły poziomu zagrażającego inhibicją procesu. W trakcie fermentacji metanowej LKT były zużywane ze znaczną efektywnością, czego potwierdzeniem był ponad 60% stopień ich usuwania we wszystkich analizowanych seriach. Wyższy stopień usuwania LKT zaobserwowano w przypadku fermentacji osadów z dodatkiem kawitowanych OZ: 69% – w serii 2.R3 i 73% – w serii 2.R4. W przypadku dodatku OZ niekawitowanych stopień usuwania LKT wynosił 63% (seria 2.R2). Dla monofermentacji osadów ściekowych odnotowano spadek wartości LKT na poziomie 62%. Rycina 4.8 przedstawia procentowy udział poszczególnych rodzajów LKT w mieszaninach zasilających reaktory oraz mieszaninach przefermentowanych. We wszystkich analizowanych wsadach najwyższe udziały zaobserwowano dla kwasów: octowego, propionowego, walerianowego oraz masłowego, których łączny udział wynosił ponad 95% ogólnego stężenia LKT. Z kolei dla każdej analizowanej serii można zauważyć, że ich udziały w pofermencie zmniejszają się, stanowiąc łącznie od 75 do 80% ogólnego stężenia LKT. W przypadku niniejszych badań zawartość kwasu kapronowego oraz kwasów rozgałęzionych, jak izomasłowy, izowalerianowy czy izokapronowy, wzrastała w trakcie procesu fermentacji. Wzrost udziału kwasu kapronowego w trakcie rozkładu beztlenowego może być powodowany odwrotną β-oksydacją, gdzie krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe, takie jak octan (C2), i donory elektronów, takie jak etanol lub mleczan, są przekształcane w średniołańcuchowe kwasy tłuszczowe, w tym kwas kapronowy (C6) (Zheng i in., 2025). Proces ten zachodzi głównie przy udziale bakterii *Clostridium kluyveri* wydłużających łańcuch (Liu i in., 2025; Yuan i in., 2022). Dodatkowym czynnikiem sprzyjającym temu zjawisku jest odczyn wsadu oscylujący w zakresie 5,5–6,5. Należy zauważyć, że odczyn w mieszaninach zasilających reaktor mieścił się w zakresie od pH 5,98 do pH 6,23. Kwasy tłuszczowe o rozgałęzionym łańcuchu, obejmujące kwasy izomasłowy, izowalerianowy oraz izokapronowy, są produktami rozkładu waliny, leucyny i izoleucyny w trakcie trwania procesu fermentacji. Następnie są one wykorzystywane przez mikroorganizmy do syntezy m.in. aminokwasów o rozgałęzionym łańcuchu czy aldehydów (Al-Sulaimi i in., 2022; Liu i in., 2020). Podsumowując, w seriach 2.R3 i 2.R4, w których kosubstratem były OZ poddane wstępnej obróbce z wykorzystaniem kawitacji hydrodynamicznej, wykazano większą efektywność degradacji LKT. Może to świadczyć o lepszej

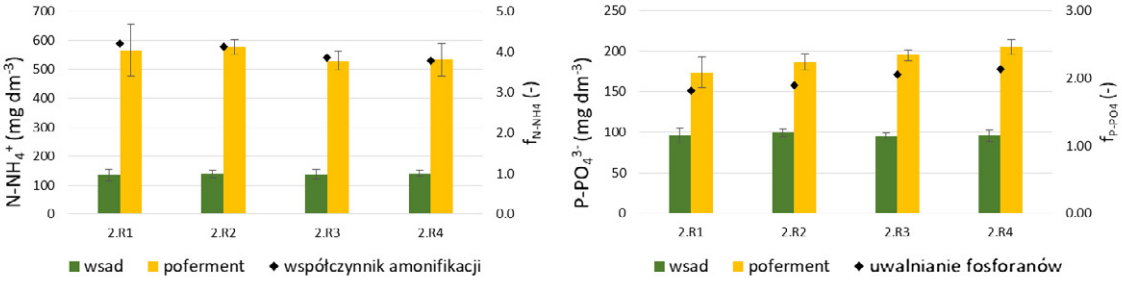
wydajności fermentacji metanowej. Z kolei w seriach 2.R1 oraz 2.R2 odnotowano wyższą zawartość LKT w odpadach pofermentacyjnych, co wskazuje na gorsze ich wykorzystanie przez mikroorganizmy. Jednak w każdym przypadku stężenie LKT w odpadach pofermentacyjnych utrzymywało się na niskim poziomie. W przypadku zawartości fenoli, ich stężenie we wsadach zasilających reaktory wzrastało wraz z dodatkiem kosubstratu oraz zwiększeniem jego dawki. W przypadku serii ze współfermentacją jego najwyższe stężenia zaobserwowano w seriach z dodatkiem kawitowanych OZ. Analogiczną tendencję zaobserwowano w przypadku odpadów pofermentacyjnych, gdzie najwyższe stężenie fenoli wynoszące 405 mg dm^{-3} zanotowano w serii 2.R4, zaś najniższe w 2.R1 (137 mg dm^{-3}). Wyższe stężenia fenoli w seriach ze współfermentacją mogą wynikać z rodzaju zastosowanego kosubstratu oraz z uwalniania fenoli w trakcie trwania wstępnej obróbki odpadów zielarskich kawitacją hydrodynamiczną. W oparciu o uzyskane dane stwierdzić można, że zarówno monofermentacja osadów ściekowych, jak również ich współfermentacja z odpadami zielarskimi przebiegały stabilnie.

4.2.2.3. Współczynniki amonifikacji i uwalniania ortofosforanów

Jednym z istotnych czynników charakteryzujących skład mieszaniny zasilającej reaktory w procesie rozkładu beztlenowego materii organicznej jest proporcja pomiędzy stężeniem substancji organicznych, a pierwiastkami strukturalnymi. W niniejszej pracy analizowano wartość proporcji ChZT/N_{og} i ChZT/ N_{og}/P-PO_4^{3-} oraz stężenie związków biogennych we wsadzie i pofermencie (Tab. 4.16 oraz Ryc. 4.9).

Tab. 4.16. Wartości proporcji ChZT/N_{og} oraz ChZT/N_{og}/P-PO4^{3-}

Proporcja	2.R1	2.R2	2.R3	2.R4
ChZT/N_{og}	100:1,80	100:1,75	100:1,70	100:1,65
ChZT/N_{og}/P-PO_4^{3-}	300:5,40:0,52	300:5,26:0,52	300:5,11:0,44	300:4,95:0,42



Ryc. 4.9. Stężenie biogenów we wsadzie i pofermencie (wartości średnie) oraz współczynnik amonifikacji fN-NH4 i współczynnik uwalniania fosforanów fP-PO4, (granice przedziału ufności α = 0,05)

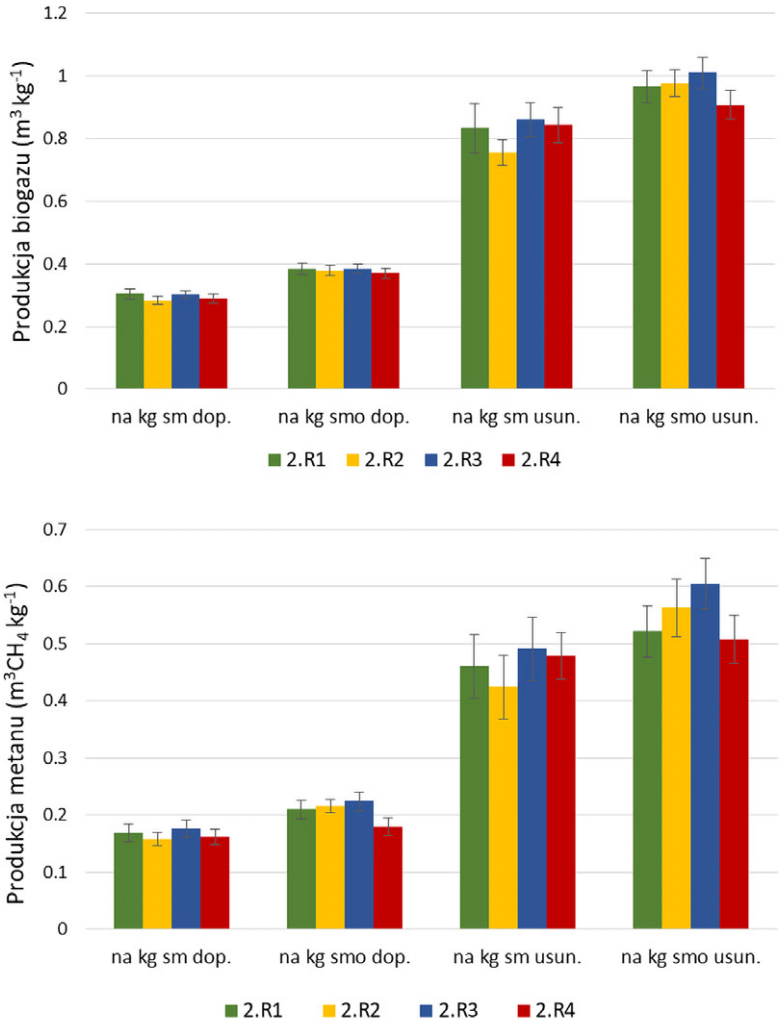
Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że po wprowadzeniu OZ jako kosubstratu osadów ściekowych odnotowano spadek udziału azotu ogólnego oraz ortofosforanów we wsadzie. Wartość proporcji ChZT/N_{og} w przypadku monofermentacji osadów ściekowych wynosiła 55, natomiast w seriach z dodatkiem OZ kształtowała się na poziomie 57–60,6, (poniżej zalecanej w literaturze wartości 80) (Mata-Alvarez, 2003). Odpowiednia równowaga między głównymi składnikami odżywczymi (C, N i P) jest wymagana dla optymalnej pracy i wysokiej efektywności reaktora do fermentacji metanowej. Dla beztlenowych procesów rozkładu optymalna proporcja ChZT/N/P powinna kształtować się ok. 300/5/1 (Jamali-Behnam i in., 2024). W przypadku zawartości ortofosforanów we wszystkich analizowanych seriach ich udział był ok. 50% mniejszy niż wartość zalecana. Dodatek odpadów zielarskich, zarówno surowych, jak i kawitowanych, nie miał wpływu na zawartość $P\text{-}PO_4^{3-}$ we wsadach i we wszystkich seriach stężenia mieściły się w zakresie 95–97 mg dm^{-3}. Wyższa wartość ChZT w seriach ze współfermentacją przy niskim stężeniu fosforu spowodowała wzrost proporcji ChZT/$P\text{-}PO_4^{3-}$. Dla serii, gdzie współfermentacji poddawano osady ściekowe z dodatkiem kawitowanych OZ, wartość proporcji ChZT/$P\text{-}PO_4^{3-}$ przekraczała rekomendowany zakres (400–600) i wynosiła 689 dla serii 2.R3 oraz 709,4 dla 2.R4. Związki organiczne zawierające azot i fosfor są kluczowe dla procesu fermentacji metanowej, zarówno jako źródła składników odżywczych dla mikroorganizmów, jak i potencjalne inhibitory zakłócające stabilność procesu. Dlatego zawartość N i P we wsadzie zasilającym reaktor powinna być kontrolowana, aby zapewnić wysoką wydajność biogazu oraz stabilność procesu. W wyniku dodatku odpadów zielarskich

do procesu fermentacji osadów ściekowych zaobserwowano wzrost zawartości azotu ogólnego. W przypadku monofermentacji osadów ściekowych (2.R1) jego stężenie wynosiło 992 mg dm^{-3}, po dodaniu odpadów zielarskich niekawitowanych wzrosło do 1015 mg dm^{-3} (2.R2). Dla współfermentacji osadów z OZ kawitowanymi stężenie N_{og} wynosiło 1115 mg dm^{-3} oraz 1121 mg dm^{-3}, odpowiednio w serii 2.R3 oraz 2.R4. W przypadku azotu amonowego, dodatek OZ nie miał wpływu na stężenie, które we wszystkich seriach wahało się od 135 do 141 mg dm^{-3}. W procesie fermentacji metanowej związki organiczne zawierające azot i fosfor ulegają hydrolizie oraz dalszemu rozkładowi, co skutkuje uwolnieniem do wód osadowych jonów amonowych oraz ortofosforanowych. Do oceny potencjału uwalniania azotu amonowego i fosforu fosforanowego z osadów oraz ich mieszanin z OZ poddawanych fermentacji wyznaczano współczynniki amonifikacji ($f_{N\text{-}NH_4+}$) oraz uwalniania fosforanów ($f_{P\text{-}PO_43-}$) (Ryc. 4.9). W wyniku procesu fermentacji zaobserwowano istotny statystycznie wzrost stężenia azotu amonowego oraz fosforu fosforanowego. Świadczył on o amonifikacji oraz uwalnianiu fosforanów do wód osadowych. Dla monofermentacji osadów współczynnik amonifikacji $f_{N\text{-}NH4}$ wynosiłł 4,2 i był wyższy w porównaniu z seriami z dodatkiem OZ (4,1 w serii 2.R2; 3,9 w serii 2.R3 oraz 3,8 w serii 2.R4) co wskazuje, że wprowadzenie OZ skutkowało obniżeniem wartości tego wskaźnika. Wartości $f_{P\text{-}PO_43-}$ w eksperymentach z dodatkiem odpadów zielarskich kształtowały się na poziomie 1,89, 2,05 oraz 2,14, odpowiednio dla serii 2,R2, 2.R3 oraz 2.R4. Dla fermentacji samych osadów ściekowych współczynnik uwalniania fosforanów był niższy i wynosił 1,8, co oznacza, że w obecności OZ ortofosforany były uwalniane do wód osadowych w większym stopniu niż w próbie kontrolnej.

Podsumowując, można stwierdzić, że w przypadku monofermentacji, jak i współfermentacji z OZ zaobserwowano wzrost stężenia pierwiastków biogennych w cieczach pofermentacyjnych. Dodatkowo odnotowano spadek stopnia amonifikacji oraz wzrost stopnia uwalniania fosforanów, co może wynikać ze różnej dostępności substratów spowodowanej zastosowaniem odmiennych wsadów do reaktorów, jak również z różnorodności mikroorganizmów prowadzących proces.

4.2.2.4. *Wydajność produkcji oraz kinetyka produkcji biogazu oraz metanu*

Wydajność biogazu oraz metanu z substratu jest odnoszona do ładunku wybranego wskaźnika doprowadzonego lub usuniętego w procesie. W pracy jako podstawę oszacowania wydajności przyjęto ładunki wyznaczone dla sm oraz smo. Wydajność biogazu i metanu dla osadów ściekowych oraz ich mieszaniny z OZ przed i po procesie wstępnej obróbki z wykorzystaniem kawitacji hydrodynamicznej przedstawiono na Rycinie 4.10.



Ryc. 4.10. Produkcja biogazu oraz metanu dla poszczególnych serii badań

Na podstawie wyników zaprezentowanych na Rycinie 4.10 można zaobserwować różnice w produkcji biogazu i metanu pomiędzy analizowanymi seriami (2.R1–2.R4), zarówno w przeliczeniu na doprowadzoną, jak i usuniętą sm oraz smo. W przypadku produkcji biogazu, najniższe wartości wydajności odnotowano w przeliczeniu na kg sm doprowadzonej. Z kolei najwyższą wydajność uzyskano w przeliczeniu na kg smo usuniętej, co może świadczyć o wysokiej wydajność konwersji materii organicznej przekształconej w biogaz. W tym przypadku najwyższą wartość uzyskano w serii 2.R3, gdzie produkcja biogazu osiągnęła 1,01 $m^3 \cdot kg^{-1}$ $smo_{usun.}$, najniższą zaś wynoszącą 0,908 m^3 kg^{-1} smo_{usun} w serii 2.R4. Największą wydajność w przeliczeniu na sm doprowadzoną oraz usuniętą (0,302 m^3 kg^{-1} sm_{dop} oraz 0,86 m^3 kg^{-1} sm_{usun}) zanotowano także w serii 2.R3, podczas której współfermentacji poddano osady ściekowe oraz kawitowane OZ w dawce 1 g. Analogiczną tendencję zaobserwowano w przypadku produkcji metanu. Najniższą wydajność odnotowano w odniesieniu do kg sm_{dop}, a najwyższą – w przeliczeniu na kg smo_{usun}. W przypadku smo usuniętej z układu najbardziej wydajna okazała się mieszanina w serii 2.R3, podczas której produkcja metanu wynosiła 0,61 m^3 $CH_4 \cdot kg^{-1} smo_{usun}$. Wartość ta może wskazywać na bardzo korzystne warunki procesu fermentacji metanowej, takie jak odpowiednia proporcja węgla do azotu (C/N), stabilność procesu oraz wysoka aktywność mikroorganizmów. Seria 2.R4 z dodatkiem OZ w dawce 1,5 g charakteryzowała się najniższą produkcją metanu, co potwierdza jej relatywnie niską efektywność i wskazuje na inhibicję powodowaną zbyt dużą dawką doprowadzonego kosubstratu.

Skład wytwarzanego biogazu różnił się w zależności od zastosowanego wsadu. Najwyższe stężenie metanu (58,2%) uzyskano w serii 2.R1, w której fermentacji poddawano jedynie osady ściekowe. Dodatek OZ obniżał zawartość metanu w biogazie, z wyjątkiem serii 2.R4 (z dodatkiem 1,5 g kawitowanych odpadów), podczas której zaobserwowano jego względny wzrost w stosunku do pozostałych serii ze współfermentacją (Tab. 4.17).

Tab. 4.17. Skład biogazu dla poszczególnych serii badań (wartości średnie dla całego okresu badań oraz odchylenie standardowe)

Skład biogazu	Jednostka	2.R1	2.R2	2.R3	2.R4
CH_4	%	58,2±3,7	55,6±4,2	55,7±4,1	56,7±3,9
CO_2	%	38,6±2,5	40,0±3,1	42,0±2,0	40,7±1,9
N_2	%	3,2±0,8	4,4±0,7	2,3±0,8	2,6±0,8

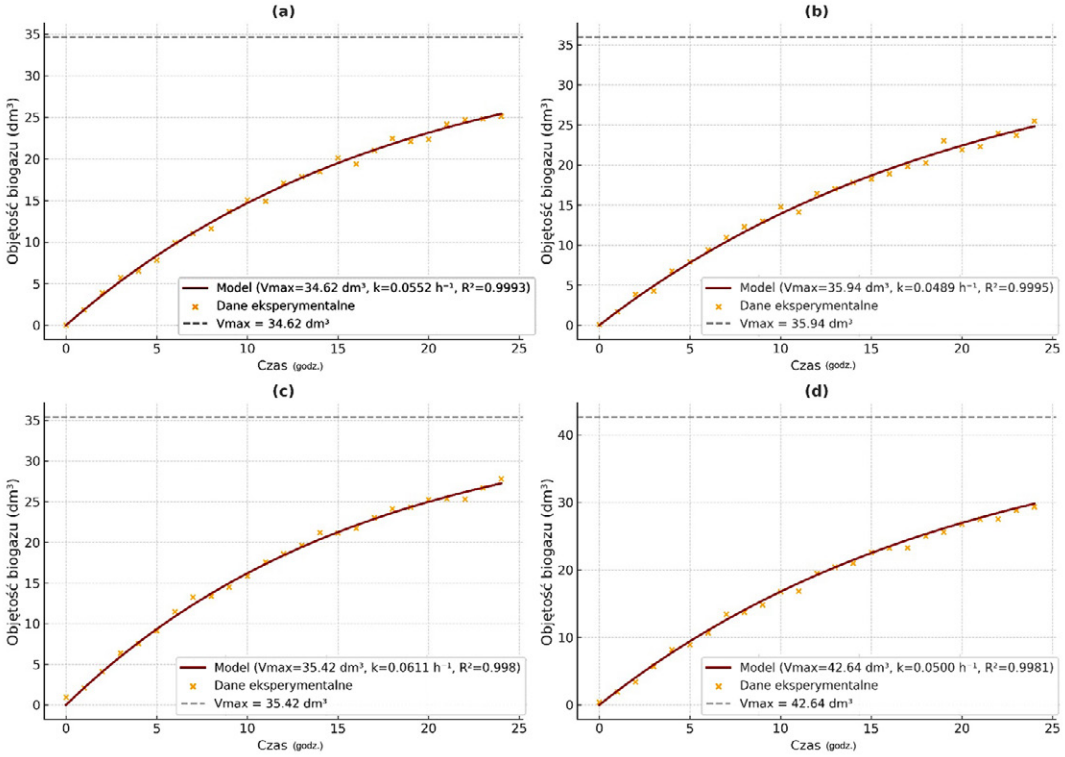
Najbardziej efektywną serią pod względem produkcji zarówno biogazu, jak i metanu była seria 2.R3, w której jako kosubstrat zastosowano kawitowane OZ w dawce 1 g. Wyniki te mogą stanowić podstawę do dalszej optymalizacji warunków procesowych. Z kolei w serii 2.R4 wykazano najniższą efektywność, co może świadczyć o zastosowaniu zbyt dużej dawki kosubstratu i/lub oddziaływaniu czynników hamujących proces (np. inhibitorów mikrobiologicznych lub niekorzystnych parametrów procesowych).

Analizę kinetyki procesu oparto na wynikach eksperymentu podczas fazy badawczej, to jest uwzględniając 30 ostatnich dni badań. Produkcję biogazu rozpatrywano w interwale czasowym 024 h, tj. pomiędzy kolejnym zasileniem reaktora, a odprowadzeniem odpadów pofermentacyjnych. Średnią objętość biogazu generowanego dziennie dla każdej serii (średnia została obliczona dla 30 dni pomiarowych), a także wartości stałych kinetycznych (k i Vmax) oraz współczynników determinacji (R^2) pokazano na Rycinie 4.11. Oszacowano także różnicę między maksymalną teoretyczną (Vmax) i rzeczywistą (Vf) produkcją biogazu.

Na Rycinie 4.11 przedstawiono dopasowanie uzyskanych danych eksperymentalnych do modelu kinetycznego pierwszego rzędu opisującego produkcję biogazu w czasie. Wykresy (a)–(d) odpowiadają czterem analizowanym seriom, tj. 2.R1–2.R4. Wszystkie modele wykazują bardzo dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych, czego potwierdzeniem jest wartość współczynnika determinacji R^2 (powyżej 0,998). Najwyższą stałą szybkości k wynoszącą 0,0611h^{-1} uzyskano w serii 2.R3 z dodatkiem kawitowanych OZ w dawce 1 g, najniższą zaś (k = 0,0489h^{-1}) – w serii 2.R2, podczas której współfermentacji poddawano osady ściekowe oraz OZ bez wstępnej obróbki kawitacją. Według modelu seria 2.R4 była najbardziej wydajna pod względem maksymalnej teoretycznej produkcji biogazu (Vmax), natomiast seria 2.R3 najbardziej dynamiczna, w której najszybciej osiągnięto fazę „plateau". Można przypuszczać, że w serii 2.R4 z powodu dodania większej ilości dostępnej materii organicznej (1,5g OZ) wartość Vmax była

wyższa, mimo umiarkowanej stałej szybkości k. Natomiast w serii 2.R3 pomimo największej wartości k, nie osiągnięto tak wysokiej wartości Vmax, co sugeruje, że mikroorganizmy szybciej przetworzyły dostępną materię organiczną, a po jej wykorzystaniu dalsza produkcja biogazu została ograniczona. Najwyższy niewykorzystany potencjał biogazu wynoszący 13,13 dm^3, wskazujący na większy udział substratu, który nie uległ degradacji mimo zastosowania kawitacyjnej obróbki wstępnej, zaobserwowano w serii 2.R4. Uwzględniając zwiększony stosunek $ChZT_{rozp}$/ChZT i wyższe stężenie LKT we wsadzie zasilającym reaktor, spodziewano się odwrotnej tendencji ze względu na większą dostępność rozpuszczalnej, łatwo ulegającej degradacji materii organicznej. Możliwym wyjaśnieniem jest skrócenie czasu zatrzymania w reaktorze (HRT) i wzrost stężenia fenoli. Szybkość produkcji biogazu może wzrosnąć wraz ze skróceniem czasu przebywania w reaktorze tylko wtedy, gdy w systemie pozostaje odpowiednia populacja metanogenów. Skrócenie hydraulicznego czasu zatrzymania do 21,2 dób (wynikające ze zwiększonego obciążenia hydraulicznego przy wyższym udziale OZ kawitowanych) najprawdopodobniej doprowadziło do szybszego usuwania metanogenów z systemu. Stężenie fenoli wzrastało w obecności OZ, także ze zwiększeniem ich dawki. Miało to negatywny wpływ na aktywność metanogenów w reaktorze, co obrazuje spadek wartości k. W związku z tym czas HRT powinien zostać wydłużony. Podobne wyniki otrzymano w serii 2.R2, gdzie jako kosubstrat zastosowano OZ niekawitowane. W tym przypadku niewykorzystany potencjał biogazowy wyniósł 11,23 dm^3, przy analogicznym HRT 21,2 d, jednak obciążenie ładunkiem materii organicznej było niższe niż w serii 2.R4. W związku z tym, że biomasa lignocelulozowa nie została poddana wstępnej obróbce, materia organiczna w niej zawarta była trudno dostępna dla mikroorganizmów prowadzących proces. Skutkowało to uzyskaniem wysokiej wartości niewykorzystanego potencjału biogazowego oraz najmniejszą wartością stałej szybkości (0,0489 h^{-1}). W serii 2.R3 przy nieznacznie wydłużonym HRT (21,7 d) osiągnięto najniższy niewykorzystany potencjał biogazowy (8,03 dm^3) oraz najwyższą stałą szybkości k, pomimo OLR niższego (1,91 kg smo m^{-3} d^{-1}) niż w przypadku 2.R2 oraz 2.R4, co wskazuje na bardziej efektywne wykorzystanie dostępnych związków organicznych. W tym przypadku szybszą asymilację substratu można przypisać większemu stężeniu łatwo degradowalnej materii organicznej wraz z odpowiednią retencją metanogenów w systemie współfermentacji. Niewykorzystany potencjał

biogazowy próby kontrolnej (2.R1) wynosił 9,11 dm^3 i był o ok. 13% wyższy niż w przypadku serii 2.R3. Uwzględniając wyniki badań kinetycznych, można potwierdzić korzystny wpływ dodatku kawitowanych OZ w dawce 1 g na efektywny przebieg procesu ich współfermentacji z osadami ściekowymi.



Ryc. 4.11. Dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu kinetycznego pierwszego rzędu opisującego produkcję biogazu w czasie

4.2.3. Dyskusja wyników

4.2.3.1. Współfermentacja osadów ściekowych i odpadów zielarskich w układzie porcjowym

W trakcie współfermentacji OZ i osadów ściekowych w układzie porcjowym odnotowano spadek zawartości sm, smo, ChZT oraz $ChZT_{rozp}$, który był związany z rozkładem materii organicznej oraz efektywnym jej wykorzystaniem

przez mikroorganizmy prowadzące proces. Najwyższy stopień usuwania ChZT (55%) i smo (61%) uzyskano w serii 1.R5, podczas której procesowi współfermentacji poddawano osady ściekowe z kawitowanymi OZ w dawce 1.5 g. Najniższe wartości odnotowano w serii 1.R3, które wynosiły odpowiednio: 50% i 51% dla ChZT i smo. W przypadku stopnia przefermentowania materii organicznej podobne wnioski przedstawili Xu i in. (2020). W swojej pracy badali proces współfermentacji skórek z aloesu i obornika krowiego w proporcji 3:1. Uzyskali sprawność usuwania związków organicznych w odniesieniu do ChZT i smo odpowiednio 39,38% i 45,10%. W celu zwiększenia wydajności procesu, do strumienia zasilającego reaktor wprowadzano dodatkowo wermikulit, w obecności którego wskaźnik usuwania ChZT wzrósł do 71,03%, a stopień przefermentowania – do 52,76%. W badaniach Ahamefule i in. (2024) analizowali degradację smo podczas beztlenowego rozkładu wybranych odpadów rolniczych, tj. skórki manioku, łuski kukurydzy oraz gnojowicy świńskiej i dla wszystkich analizowanych substratów uzyskano stopień przefermentowania na poziomie 65%. Stabilność to kluczowy aspekt procesu fermentacji metanowej. Monitorować ją można w oparciu o stężenie LKT, zasadowość oraz wartość proporcji LKT/zasadowość. Elazhar i in. (2022) analizowali wpływ wartości stosunku LKT/zasadowość na produkcję metanu z melasy winogronowej w warunkach mezofilowych. Najwyższą produkcję metanu wynoszącą 4 $dm^3CH_4\,dm^{-3}$ odnotowano przy pH 7,2 oraz wartości LKT/zasadowość od 0,23 do 0,3. Podobne badania prowadzili Issah oraz Kabera (2020), którzy poddawali procesowi współfermentacji w warunkach termofilowych odpady w postaci pasty z przetwórstwa orzechów palmowych oraz treści pokarmowe żwaczy w różnych proporcjach. Najwyższą produkcję biogazu wynoszącą 201 ml oraz najwyższy stopień przefermentowania (51–66%) uzyskali dla proporcji 75:25 (odpady z orzechów palmowych: treści pokarmowe żwaczy) przy wartości stosunku LKT/zasadowość wynoszącym 0,32. W niniejszej pracy we wszystkich seriach współfermentacji z dodatkiem OZ wartości wskaźnika LKT/zasadowość w odpadach pofermentacyjnych wynosiły od 0,04 do 0,05, to jest znacznie poniżej wartości granicznej 0,3 uznawanej za graniczną dla stabilnego przebiegu procesu (Palacios-Ruiz i in., 2008). Zaobserwowany efekt można przypisać znaczącemu wzrostowi zasadowości oraz obniżeniu stężenia LKT w odpadach pofermentacyjnych. W odpadach pofermentacyjnych dla każdej

serii zaobserwowano znaczny wzrost zasadowości, a także odczynu. Potwierdzają to badania Cucina i in. (2021), którzy pozostałości po mieleniu gryki (łuska gryczana) poddali procesowi współfermentacji z różnymi odpadami organicznymi w celu oceny wpływu dodatku kosubstratów na wydajność procesu i jego stabilność. Zwiększenie pojemności buforowej jest szczególnie korzystne, ponieważ pozwala utrzymać optymalne warunki dla aktywności mikroorganizmów, w tym metanogenów. Wartości zasadowości w odpadach pofermentacyjnych w zakresie od 2000 do 5000 g $CaCO_3$ m^{-3} są uważane za korzystne (Wu i in., 2021). Ponadto w niniejszej pracy oceniono wpływ dodatku OZ na zawartość inhibitorów w procesie współfermentacji, takich jak fenole. Stężenie fenoli zwiększało się zarówno w obecności OZ oraz ze zwiększeniem ich dawki. W odpadach pofermentacyjnych wykazano akumulację fenoli, należy jednak zaznaczyć, że najwyższy przyrost zaobserwowano w serii 1.R2, gdzie jako kosubstrat zastosowano niekawitowane OZ. Ich negatywny wpływ związany jest z uszkodzeniem błony cytoplazmatycznej, co skutkuje zwiększoną przepuszczalnością ściany komórkowej mikroorganizmów (Levén i in., 2012). Obecnie współfermentacja biomasy lignocelulozowej w systemach porcjowych jest szeroko omawiana w literaturze i cieszy się dużym zainteresowaniem badaczy na całym świecie. W ostatnich latach fermentacja metanowa biomasy lignocelulozowej zyskała na znaczeniu ze względu na jej rosnącą dostępność i wydajność. Wyniki dotychczasowych badań potwierdzają skuteczność jej wstępnej obróbki. W niniejszej pracy najwyższą wydajność biogazu wynoszącą 627,5 ml g^{-1}smo odnotowano w serii 1.R5, natomiast najwyższą wydajność metanu – w serii 1.R4 (360,7 ml CH_4 g^{-1}smo). Najniższe wartości, zarówno w przypadku wydajności biogazu, jak i metanu, odnotowano w serii 1.R2, wynosiły one odpowiednio 526,6 ml g^{-1}smo oraz 306,6 ml CH_4 g^{-1}smo. Meraj i in. (2021) zaobserwowali, że przy wartości stosunku substratu do inokulum (poferment z biogazowni przetwarzającej odchody zwierzęce) wynoszącym 1,5 i temperaturze procesu 35°C, najwyższa wydajność metanu przy współfermentacji słomy ryżowej i pszenicznej wynosiła 339 ml CH_4 g^{-1}smo. Najniższą zaś, wynoszącą 15,7 ml CH_4 g^{-1}smo, uzyskano dla współfermentacji wytłoków z trzciny cukrowej i słomy ryżowej przy stosunku substratu do inokulum wynoszącym 2,5. Wszystkie zastosowane substraty były poddane mechanicznej wstępnej obróbce. Z kolei Ranjbar i in. (2022) analizowali potencjał

biogazowy mieszaniny słomy pszenicznej, po fizycznej i chemicznej obróbce wstępnej, i obornika bydlęcego przy dwóch poziomach zawartości substancji stałych wynoszących 3% i 6%, oraz trzech wartościach stosunku inokulum do substratu (ISR) wynoszących 1, 2 i 4 (w odniesieniu do smo). Badania prowadzili w reaktorach o pojemności 1 dm^3, w warunkach mezofilowych (35°C) przez 125 dób. Najwyższą wydajność fermentacji beztlenowej uzyskano w przypadku obróbki z 3% sm i ISR równym 1, gdzie wydajność produkcji biogazu i metanu wyniosła odpowiednio 510 i 307 ml g^{-1}smo. Badania prowadzone przez Rani i in. (2021) stanowiły próbę oceny wpływu chemicznej obróbki wstępnej biomasy lignocelulozowej na produkcję biogazu w układzie porcjowym. Biomasa lignocelulozowa, w tym przypadku słoma pszeniczna, została poddana obróbce wstępnej przy użyciu roztwotów wodorotlenku wapnia $Ca(OH)_2$ o stężeniu 1%, 2%, 4%, 10% i 15% w temperaturze ok. 30°C, w celu zwiększenia jej biodegradowalności w procesie fermentacji beztlenowej. Stwierdzono, że wstępna obróbka słomy pszenicznej 10% $Ca(OH)_2$ zapewniła maksymalną produkcję biogazu na poziomie 565,6 ml, podczas gdy wstępna obróbka 15% $Ca(OH)_2$ skutkowała niższą wydajnością produkcji biogazu (464,9 ml). Buragohain i in. (2021) prowadzili proces fermentacji metanowej trzech rodzajów biomasy lignocelulozowej, tj. rzęsy wodnej, trawy pręgowej i słomy ryżowej, w reaktorach laboratoryjnych o pojemności 1 dm^3, w warunkach mezofilowych przez okres 36 dób. Jako inokulum zastosowano obornik bydlęcy. Dla współfermentacji surowców w stosunku 1:1 (inokulum : substrat) uzyskano lepsze wyniki niż stosując inne proporcje obornika bydlęcego do surowca. Produkcja biogazu w reaktorze zawierającym słomę ryżową i obornik bydlęcy wyniosła 360 ml g^{-1}smo, natomiast w przypadku trawy pręgowej i rzęsy wodnej wyniosła odpowiednio 340 ml g^{-1}smo i 320 ml g^{-1}smo. Równania kinetyczne procesu fermentacji służą do ilościowego opisu szybkości reakcji biologicznych zachodzących podczas rozkładu materii organicznej i produkcji biogazu. Celem tych badań jest zobrazowanie dynamiki procesu oraz przewidywanie jego przebiegu i efektów w różnych warunkach operacyjnych. Analiza kinetyki fermentacji metanowej w systemie porcjowym została przeprowadzona dla pięciu serii (1.R1–1.R5) z wykorzystaniem trzech modeli (Tab. 4.7). Model Gompertza wykazał najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych. Wartości współczynnika determinacji były większe niż 0,98, co świadczy

o bardzo precyzyjnym odwzorowaniu rzeczywistego przebiegu procesu. Zahan i in. (2018) w swoich badaniach analizowali proces fermentacji metanowej różnych odpadów rolno-przemysłowych. Oceniali biodegradowalność i potencjał metanowy podczas monofermentacji i współfermentacji odchodów kurzych z serwatką jogurtową, frakcją organiczną odpadów komunalnych, sianem i słomą pszeniczną w warunkach mezofilowych. Spośród różnych modeli kinetycznych fermentacja pojedynczych substratów wykazała lepsze dopasowanie do zmodyfikowanego modelu Gompertza ($R2 = 0{,}93 \div 0{,}997$), wskazując na zróżnicowanie fazy opóźnienia i szybkości produkcji metanu w zależności od właściwości substratu, przy czym odchylenia między zmierzonymi a przewidywanymi wartościami BMP były mniejsze niż 4,0%. Badania prowadzone przez Alkhrissata i Matarneha (2025) polegały na ocenie efektywności współfermentacji życicy i obornika bydlęcego w warunkach mezofilowych przez okres 30 dni. W eksperymentach zastosowano różne proporcje życicy do obornika krowiego, a najwyższą całkowitą produkcję metanu wynoszącą 299 ml CH_4 g^{-1}smo osiągnięto w przypadku proporcji 50:50. Wyniki badań eksperymentalnych oceniono przy użyciu dwóch modeli kinetycznych: zmodyfikowanego modelu Gompertza i modelu logistycznego. Wartości R^2 uzyskane przy zastosowaniu modelu logistycznego przekroczyły 0,993, natomiast w przypadku modelu Gompertza wyniosły powyżej 0,980 (Alkhrissat i Matarneh, 2025). Faza opóźnienia (*lag phase*) opisuje adaptację mikroorganizmów do warunków po wprowadzeniu do układu nowych substratów. W zmodyfikowanym modelu Gompertza i w modelu logistycznym parametr ten (λ) przyjmował wartości poniżej zera, co może wskazywać na wystarczającą aklimatyzację mikroorganizmów do związków zawartych we wprowadzonych substratach (Ore i in., 2023). W niniejszej pracy najniższe wartości λ zaobserwowano w przypadku serii 1.R5, czyli przy najwyższej dawce kawitowanych OZ. Natomiast najwyższą wartość λ uzyskano w obecności kosubstratów o złożonej strukturze, takich jak niekawitowane OZ. Wartość stałej k podaną w równaniach modeli kinetycznych można rozumieć jako szybkość, z jaką powstaje produkt, w tym przypadku CH_4. Na parametr ten wpływają: biodegradowalność substratu, temperatura prowadzenia procesu oraz obecność substancji hamujących (Morais i in., 2021). Najwyższą wartość k uzyskano w serii 1.R3, w czasie której współfermentacji z osadami ściekowymi poddawano przekawitowaną

mieszaninę ścieków i OZ, najniższą zaś w serii 1.R5 z dodatkiem 1,5 g kawitowanych OZ, co może być powiązane z wprowadzeniem do układu największej ilości kosubstratu.

4.2.3.2. Współfermentacja osadów ściekowych i odpadów zielarskich w układzie półprzepływowym

W przypadku badań rozkładu beztlenowego w układach półprzepływowych i przepływowych obciążenie reaktora ładunkiem związków organicznych to ważny parametr operacyjny, który określa zdolność bioreaktora do efektywnego przetwarzania materii organicznej. Parametr ten odnosi się do ilości substancji organicznej (wyrażonej najczęściej jako smo lub ChZT), która może zostać wprowadzona do reaktora (na jednostkę jego objętości) w danym czasie We wszystkich analizowanych seriach zaobserwowano stopniowy wzrost obciążenia reaktora ładunkiem związków organicznych, zarówno w odniesieniu do smo (od 1,56 do 1,98 $kg \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$), jak i ChZT (od 2,4 do 3,0 $kg \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$). Zwiększenie OLR może sprzyjać aktywności mikroorganizmów, co skutkuje poprawą produkcji biogazu (Nkuna i in., 2022). Jednak przeciążenie komory fermentacyjnej powoduje ograniczenie aktywności mikroorganizmów oraz wzrost produkcji LKT, co może negatywnie wpływać na metanogeny (Bas i in., 2022). Wartość OLR zależy od kilku czynników, w tym od rodzaju substratu, temperatury procesu i HRT. Zastosowanie współfermentacji pozwala na dostosowanie charakterystyki wsadu zasilającego reaktor w celu optymalizacji OLR i uzyskania maksymalnej produkcji biogazu (Beniche i in., 2021). Dodanie substancji lignocelulozowych jako kosubstratu do procesu fermentacji metanowej może wpływać na wartości wskaźników obciążenia ładunkiem związków organicznych i wydajność współfermentacji. Produkcja biogazu zazwyczaj wzrasta wraz ze wzrostem OLR w pewnym zakresie, jednak zbyt wysokie OLR może skutkować zwiększeniem stężenia kwasów organicznych w systemie, zakłócając metabolizm metanogenów i prowadząc ostatecznie do załamania procesu (Pera i in., 2021). Optymalna wartość OLR różni się w zależności od składu substratu i warunków w reaktorze, a raportowane w literaturze obciążenia wynoszą od 0,25 do 12,8 kg smo m^{-3} d^{-1} (Aboudi i in, 2015; Arias i in., 2021). Wstępna obróbka materiałów lignocelulozowych może zwiększyć ich biodegradowalność oraz poprawić wydajność współfermentacji

(Converti i in., 1997). Dokładne monitorowanie parametrów procesowych, takich jak pH, LKT i zasadowość, mają kluczowe znaczenie dla utrzymania stabilnej pracy przy wyższych wartościach OLR (Montañés i in., 2013). W niniejszych badaniach średnia wartość obciążenia reaktora w odniesieniu do ChZT oraz $ChZT_{rozp}$ zwiększała się wraz z dodatkiem OZ oraz wzrostem jego dawki, co wiązało się z wprowadzeniem substratu o wysokim ChZT. W przypadku obciążenia reaktora ładunkiem smo najwyższą wartość zaobserwowano w serii 2.R4 (przy wyższym udziale OZ kawitowanych we wsadzie), natomiast w serii 2.R3 (przy niższym udziale OZ kawitowanych we wsadzie) obciążenie ładunkiem smo było niższe niż w przypadku wprowadzenia do układu OZ niekawitowanych w tej samej dawce, co mogło wynikać z utlenienia części materii organicznej w trakcie procesu kawitacji hydrodynamicznej.

Wskaźnikiem stabilności procesu fermentacji metanowej jest stosunek LKT/zasadowość. W badaniach układów półprzepływowych wartość tego wskaźnika wahała się od 0,14 (w serii 2.R1) do 0,19 (w serii 2.R2). W przypadku serii z dodatkiem kawitowanych OZ stosunek ten pozostawał stały i wynosił 0,16. Wartość wskaźnika LKT/zasadowość nie przekraczała granicznej wartości 0,3, której przekroczenie uznaje się za sygnał zmian prowadzących do możliwej inhibicji procesu fermentacji. Dodatek OZ do osadów ściekowych powodował wzrost stężenia LKT we wsadzie o 13%, 15% i 25%, odpowiednio w seriach 2.R2, 2.R3 oraz 2.R4. W trakcie procesu fermentacji obserwowano ich efektywne wykorzystanie, stopień usuwania LKT przekraczał 60% we wszystkich seriach. Najwyższy stopień wykorzystania LKT zaobserwowano w fermentacji z udziałem kawitowanych OZ: 69% w serii 2.R3 oraz 73% w serii 2.R4. Dla serii z niekawitowanymi odpadami (2.R2) wynosił on 63%, natomiast w przypadku monofermentacji osadów ściekowych był najniższy (62%). W pracy analizowano także procentowy udział poszczególnych form LKT zarówno we wsadach, jak i odpadach pofermentacyjnych. We wsadach zasilających reaktory we wszystkich seriach najwyższy udział miały kwasy: octowy, propionowy, masłowy oraz walerianowy, które łącznie stanowiły ponad 95% całkowitej zawartości LKT. W pofermentach udział ten ulegał obniżeniu do poziomu 75–80%, co świadczy o ich skutecznym rozkładzie i wykorzystaniu w fazie metanogenezy. Według Aboudi i in. (2020) wartość stosunku kwasu propionowego do octowego może być wykorzystywana do wykrywania awarii systemów

beztlenowych spowodowanych zakwaszeniem, przy czym za krytyczne uznaje się wartości powyżej 1,4. W przypadku niniejszych badań zarówno we wsadach, jak i odpadach pofermentacyjnych wartość tego stosunku nie przekraczała 1,0. Podobne wyniki uzyskali Zhang i in. (2021), których przedmiotem badań był wpływ dodatku biowęgla na proces współfermentacji odpadów żywnościowych oraz biomasy glonów w stosunku 25:75 smo, w warunkach zarówno mezo-, jak i termofilowyh przez 43 doby. Badania odpadów pofermentacyjnych wykazały, że dominującymi formami LKT w układzie mezofilowym były: kwas octowy (59,1%), kwas masłowy (15,2%) i kwas propionowy (14,1%), które łącznie stanowiły około 88,4% całkowitego stężenia LKT. Po dodaniu biowęgla udziały poszczególnych form zmieniły się i profil LKT wykazywał nieco inny rozkład, a mianowicie: kwas octowy (65,7%), kwas propionowy (13,1%) i kwas masłowy (9,3%), które stanowiły około 88,1% całkowitej zawartości LKT. Pozostałe formy obejmowały kwas izowalerianowy (4,3%), kwas izomasłowy (2,4%), kwas izokapronowy (0,4%), kwas kapronowy (0,7%), kwas walerianowy (0,2%) i kwas heptanowy (0,4%). Natomiast udziały LKT w komorach fermentacyjnych termofilnych uległy radykalnej zmianie w porównaniu z komorami fermentacyjnymi mezofilnymi. Dominującymi formami LKT w warunkach termofilowych były: kwas octowy (52,3%), kwas masłowy (31,1%) i kwas propionowy (16,1%), które stanowiły 99,5% całkowitego stężenia LKT. Spośród pozostałych LKT wykryto jedynie kwas walerianowy, kwas izokapronowy i kwas kapronowy w bardzo niskich stężeniach (0,2%). Nie stwierdzono obecności kwasu izomasłowego i izowalerianowego. Co ciekawe, profil LKT z dodatkiem biowęgla wykazywał podobne udziały poszczególnych form kwasów, jak bez jego dodatku. Wyniki wykazały, że chociaż dodatek biowęgla nie miał znaczącego wpływu na rozkład i wykorzystanie LKT w warunkach termofilnych, to temperatura miała wpływ na rodzaj LKT wytwarzanych podczas procesu współfermentacji. Warunki termofilowe generowały bardziej ograniczony zakres form LKT w porównaniu z mezofilowymi, kosztem LKT o rozgałęzionym łańcuchu (Zhang i in., 2020). Wyniki te potwierdzają także badania prowadzone przez Bermúdez-Penabad i in. (2017), których celem była ocena wpływu pH w zakresie od 5,0 do 10,0 na fermentację beztlenową odpadów z przetwórstwa tuńczyka w celu produkcji LKT. Autorzy wykazali, że pH miało wpływ na produkcję LKT i była ona znacznie wyższa w warunkach alkalicznych. Profil LKT składał się głównie z kwasu

octowego, propionowego, masłowego i izowalerianowego. Kwas octowy był głównym produktem przy wszystkich badanych wartościach pH. W trakcie trwania procesu zaobserwowano również wzrost zawartości kwasu kapronowego oraz rozgałęzionych kwasów, takich jak izomasłowy, izowalerianowy czy izokapronowy. Kwas kapronowy może być stosowany jako środek przeciwbakteryjny, dodatek do pasz dla zwierząt, dodatek smakowy oraz surowiec dla przemysłu chemicznego i biopaliwowego, dlatego też obecnie wielu naukowców skupia się na poszukiwaniu metod jego pozyskiwania, a jedną z nich jest fermentacja beztlenowa (Chwialkowska i in., 2019; de Araújo Cavalcante i in., 2017). Wzrost stężenia rozgałęzionych kwasów tłuszczowych, takich jak kwas izomasłowy, izowalerianowy i izokapronowy podczas fermentacji wynika przede wszystkim z mikrobiologicznego katabolizmu rozgałęzionych aminokwasów głównie waliny, leucyny i izoleucyny. Na proces ten wpływa wiele czynników, w tym charakterystyka substratów, rodzaj mikroorganizmów prowadzących rozkład, a także warunki fermentacji. Rozkład beztlenowy substratów bogatych w białko prowadzi do zwiększenia dostępności rozgałęzionych aminokwasów, a tym samym do zwiększenia produkcji rozgałęzionych LKT (Vázquez-Fernández i in., 2024). Parametry operacyjne, takie jak pH, temperatura, mogą wpływać na aktywność mikroorganizmów (głównie *Clostridiales i Bacteroidales*) i produkcję rozgałęzionych kwasów tłuszczowych (Vijande i in., 2024). Serie 2.R3 i 2.R4, w których OZ poddano wstępnej obróbce kawitacją hydrodynamiczną, wykazały wyższą efektywność degradacji LKT, co może świadczyć o efektywnym ich wykorzystywaniu przez mikroorganizmy. Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że zarówno monofermentacja osadów ściekowych, jak i ich współfermentacja z odpadami zielarskimi przebiegały w sposób stabilny.

Mimo stabilnego przebiegu procesu, zaobserwowano wyraźne różnice w wydajności produkcji biogazu i metanu pomiędzy seriami 2.R1–2.R4, zarówno w przeliczeniu na doprowadzoną, jak i usuniętą sm oraz smo. Najniższe wartości produkcji uzyskano w odniesieniu do sm doprowadzonej, co wynika z faktu, że nie cała masa wprowadzona do reaktora ulega rozkładowi w trakcie fermentacji metanowej. Najwyższą wydajność osiągnięto w przeliczeniu na usuniętą smo, szczególnie w serii 2.R3, gdzie produkcja biogazu wyniosła 1,01 $m^3 \cdot kg^{-1}$ smo_{usun}, a metanu 0,61 $m^3 \cdot kg^{-1}$ smo_{usun}, co świadczy o korzystnych

warunkach fermentacji i wysokiej aktywności mikroorganizmów. Najniższą produkcję uzyskano w serii 2.R4, podczas której dodatek do fermentacji osadów stanowiły kawitowane OZ w dawce 1,5 g. Skład biogazu również różnił się w poszczególnych seriach. Najwyższe stężenie metanu (58,2%) odnotowano w serii 2.R1 (monofermentacja osadów ściekowych). Dodatek OZ generalnie obniżał zawartość metanu, choć w serii 2.R4 zaobserwowano jego 1% wzrost względem pozostałych wariantów współfermentacji. Wyniki te są zgodne z aktualnym stanem wiedzy i obserwacjami z literatury naukowej z ostatnich lat. Badania Perina i in. (2020) wykazały, że dodatek 20% odpadów ogrodowych wpływa na wydajność fermentacji metanowej odpadów spożywczych, ze szczególnym uwzględnieniem optymalizacji procesu w zależności od ilości i jakości wytwarzanego biogazu. Wyniki wykazały, że zastąpienie 20% OLR odpadów spożywczych substratem lignocelulozowym zwiększyło zarówno produkcję biogazu, jak i wydajność metanu. W wyniku współfermentacji uzyskano wydajność metanu wynoszącą 0,47 $m^3\ kg^{-1}\ smo_{dop}$ i zawartość metanu w biogazie (67%), w przypadku monofermentacji odpadów spożywczych wydajność metanu wynosiła 0,06 $m^3\ kg^{-1}\ smo_{dop}$, a udział metanu w biogazie – 43%. Z kolei Bhatia i in. (2021) analizowali wpływ obróbki wstępnej eksplozją parową *Ludwiga granflora* – wiesiołka wodnego na efektywność procesu fermentacji metanowej. Obróbka wstępna, podobnie jak w niniejszych badaniach, miała na celu zwiększenie dostępności powierzchni poprzez rozbicie wiązań lignocelulozowych. Badania prowadzono w układzie półprzepływowym, w warunkach mezofilowych. Średnia wydajność biogazu i metanu wynosiła 0,265 $m^3\ kg^{-1}\ smo_{dop}$ i 0,133 $m^3\ CH_4\ kg^{-1}\ smo_{dop}$. Podobne wyniki uzyskali Kozera i in. (2024), którzy jako wstępną obróbkę słomy pszenicznej zastosowali brykietowanie. Następnie tak przygotowany substrat poddali procesowi współfermentacji z frakcją płynną odpadów pofermentacyjnych. Proces rozkładu beztlenowego prowadzony był w układzie półprzepływowym, dwustopniowym, w warunkach hiper- i termofilnych (65 i 55°C). Średnio dla całego eksperymentu uzyskali wydajność metanu na poziomie 0,248 $m^3\ kg^{-1}\ smo_{dop}$. Badania prowadzone przez Sousa i in. (2021) dotyczyły procesu współfermentacji gnojowicy świńskiej z odpadami zbożowymi i odpadami zużytej kawy po wstępnej obróbce mechanicznej. Eksperyment przeprowadzony dla wsadu stanowiącego objętościowo 70% gnojowicy i 30% odpadów lignocelulozowych w reaktorze z ciągłym mieszaniem,

przy HRT wynoszącym 16 dni w warunkach mezofilowych, skutkował najwyższą produkcją metanu wynoszącą 0,341 m^3 kg^{-1} smo_{dop}, co stanowiło 3,5 razy więcej niż podczas monofermentacji samej gnojowicy. Z kolei Akizuki i in. (2023) ocenili wpływ wstępnej obróbki ekslplozją parową makrofitów bogatych w ligninę (*Potamogeton maackianus*) na ich rozkład beztlenowy prowadzony w warunkach mezofilowych, w układzie półprzepływowym. Autorzy zaobserwowali, że wstępna obróbka przyspieszyła wydajność hydrolizy z 9%–19% (bez obróbki) do 38%–48% (po obróbce wstępnej), co znacznie zwiększyło wydajność metanu z 0,108 do 0,200 m^3 CH_4 kg^{-1} $smo_{dop.}$ Podsumowując, zarówno wyniki eksperymentalne, jak i dane literaturowe potwierdzają, że odpowiednio dobrana obróbka wstępna oraz właściwy dobór substratów w procesie współfermentacji mogą znacząco poprawić wydajność fermentacji metanowej.

W niniejszej pracy analizowano także dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu kinetycznego pierwszego rzędu opisującego produkcję biogazu. We wszystkich analizowanych seriach (2.R1–2.R4) uzyskano bardzo dobre dopasowanie modelu do danych ($R^2 > 0{,}998$), co potwierdza jego trafność w odwzorowaniu przebiegu fermentacji metanowej. Najwyższą wartość stałej szybkości k (0,0611 h^{-1}) uzyskano w serii 2.R3 (z dodatkiem 1 g kawitowanych odpadów zielarskich), a najniższą (0,0489 h^{-1}) w serii 2.R2 (z OZ niekawitowanymi). Uzyskane wartości świadczą o relatywnie szybkim tempie rozkładu materii organicznej w porównaniu z wynikami dostępnymi w literaturze światowej. W badaniach Montusiewicz i in. (2021), prowadzonych na osadach ściekowych z zastosowaniem bioaugmentacji w układzie półprzepływowym, uzyskano wyższe wartości k, sięgające nawet 0,087 h^{-1}. Podsumowując, zastosowanie modelu pierwszego rzędu było w pełni uzasadnione i zgodne z podejściem stosowanym w wielu światowych badaniach. Dane kinetyczne świadczą o bardzo dobrej reaktywności substratów oraz sprawnym przebiegu procesu fermentacji, a ich wartości znajdują się w pełni w zakresie raportowanym dla zbliżonych systemów opisanych w literaturze.

5. Podsumowanie i wnioski

Celem niniejszej pracy było poszerzenie wiedzy w zakresie możliwości zastosowania kawitacji hydrodynamicznej do wstępnej obróbki materii lignocelulozowej w postaci OZ oraz ich wykorzystania jako kosubstratu w procesie współfermentacji z osadami ściekowymi.

Uzyskane wyniki badań wskazują, że zastosowanie wstępnej obróbki OZ z wykorzystaniem kawitacji hydrodynamicznej prowadzi do zwiększenia stopnia ich biodegradowalności, co może podnosić efektywność dalszego ich przekształcania w procesie fermentacji metanowej. Ważne jest jednak określenie optymalnych warunków prowadzenia wstępnej obróbki.

Spośród analizowanych ciśnień wlotowych oraz przedziałów czasowych kawitacji, najkorzystniejsze rezultaty uzyskano przy ciśnieniu wlotowym 3,5 bara i czasie trwania procesu 10 min. Dla tych parametrów operacyjnych uzyskano najwyższą wartość stopnia biodegradowalności (BI = 0,47) oraz zaobserwowano najniższe jednostkowe zużycie energii i najwyższą wydajność kawitacji. To potwierdza ekonomiczną zasadność krótkiego czasu trwania obróbki wstępnej kawitacją hydrodynamiczną. Przeprowadzone zostały także analiza spektralna (FT-IR/ATR), termograwimetryczna (TGA/DTG) oraz mikroskopowa (SEM), które potwierdziły skuteczność kawitacji hydrodynamicznej jako metody wstępnej obróbki OZ, prowadzonej przy optymalnym ciśnieniu wlotowym 3,5 bara.

Podsumowując, kawitacja hydrodynamiczna prowadzona przy ciśnieniu 3,5 bara i czasie procesu 10 min prowadzi do uzyskania najwyższej skuteczności w modyfikacji struktury morfologicznej i składu fizykochemicznego OZ, poprawiając tym samym ich podatność na procesy biologicznego rozkładu. Dodatkowo podczas kawitacji hydrodynamicznej nie zidentyfikowano niepożądanych produktów ubocznych rozkładu złożonych związków organicznych. Dzięki temu nie jest wymagane stosowanie dodatkowych reagentów chemicznych, co sprawia, że kawitacja jest ekonomicznie i ekologicznie korzystną metodą wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej w postaci OZ.

Przeprowadzone badania współfermentacji osadów ściekowych i OZ w układzie porcjowym wykazały, że wstępna obróbka OZ kawitacją hydrodynamiczną może poprawić efektywność procesu fermentacji metanowej. Zastosowanie jako kosubstratu OZ po wstępnej obróbce w dawce 1,5 g (seria 1.R5) pozwoliło na uzyskanie najwyższych wartości produkcji biogazu (627,5 ml g^{-1} smo) oraz udziału metanu w biogazie (ponad 61%). Kawitacja hydrodynamiczna OZ skutkowała wzrostem dostępności materii organicznej, co przełożyło się na uzyskanie wyższego stopnia usuwania sm, w tym smo, ChZT oraz $ChZT_{rozp}$. Analiza stabilności procesu wykazała, że pomimo wzrostu stężenia fenoli, wynikającego z obecności OZ oraz ich wstępnej obróbki, nie zaobserwowano zakłóceń w układzie. Uzyskane wartości wskaźnika LKT/zasadowość w pofermencie we wszystkich analizowanych seriach utrzymywały się poniżej wartości granicznej 0,3, a wyraźny wzrost pH i zasadowości potwierdzał zwiększenie pojemności buforowej w układzie, co jest kluczowe dla utrzymania prawidłowej aktywności mikroorganizmów prowadzących proces. Przeprowadzono dodatkowo analizę kinetyczną w celu potwierdzenia wyników uzyskanych w badaniach eksperymentalnych. Zmodyfikowany model Gompertza najlepiej odwzorowywał przebieg procesu fermentacji, wykazując wysokie dopasowanie do danych eksperymentalnych ($R^2 > 0,98$) oraz niskie wartości RMSE. Można stwierdzić, że kawitacja hydrodynamiczna jest skuteczną metodą wstępnej obróbki OZ zwiększającą jej podatność na rozkład beztlenowy i poprawiającą parametry współfermentacji. Potwierdza to przydatność tej metody wstępnej obróbki w praktyce, szczególnie w systemach porcjowych, gdzie optymalizacja składu fizykochemicznego wsadu i jego dostępności dla mikroorganizmów odgrywa kluczową rolę.

Przeprowadzone następnie badania w układzie półprzepływowym również potwierdziły możliwość skutecznego wykorzystania tego typu biomasy lignocelulozowej jako kosubstratu w procesie fermentacji metanowej. Dodatek kawitowanych OZ do osadów ściekowych zwiększył stężenie związków organicznych wyrażonych jako ChZT, $ChZT_{rozp}$ i smo we wsadzie. Wykazano, że wraz z dodatkiem kosubstratu w postaci OZ zaobserwowano zwiększone stężenie LKT we wsadach zasilających reaktory, jednak stosunek LKT/zasadowość w odpadach pofermentacyjnych we wszystkich seriach utrzymywał się poniżej wartości granicznej, wskazując tym samym na stabilny przebieg procesu. Zaobserwowano także wzrost zawartości jonów związków biogennych w odpadach pofermentacyjnych, co jest korzystne z punktu widzenia ich dalszego zagospodarowania, np. w rolnictwie. Dodatkowo odnotowano spadek stopnia amonifikacji oraz wzrost stopnia uwalniania fosforanów, co może wynikać z dostępności substratów oraz różnorodności mikroorganizmów prowadzących proces. Zastosowanie OZ jako kosubstratu w procesie współfermentacji z osadami ściekowymi ma istotny wpływ na wydajność biogazu i metanu. Najlepszy efekt uzyskano w serii 2.R3, gdzie jako kosubstrat zastosowano kawitowane OZ w dawce 1 g. W tej serii osiągnięto najwyższe wartości produkcji biogazu i metanu odpowiednio 1,01 i 0,61 $m^3 \cdot kg^{-1}$ smo_{usun}, co świadczy o efektywnym wykorzystaniu dostępnej materii organicznej przez mikroorganizmy metanogenne. Najniższą efektywność procesu zanotowano w serii 2.R4, w której teoretyczna wydajność (Vmax) wynikająca z badań kinetycznych była najwyższa, a szybkość produkcji ($k = 0{,}0515\ h^{-1}$) i wydajność rzeczywista były niższe niż w serii 2.R3, co sugeruje, że zbyt wysokie OLR skutkowało nadmiernym skróceniem HRT. Nie można także wykluczyć potencjalnie inhibicyjnego wpływu wyższego stężenia fenoli. Efektem tego było zwiększenie niewykorzystanego potencjału biogazowego (13,13 dm^3) i spadek efektywności procesu. Najwyższą stałą szybkości ($k = 0{,}0611\ h^{-1}$) uzyskano dla serii 2.R3, co potwierdza najwyższa dynamika procesu i niska wartość biogazu nieprzetworzonego (8,03 dm^3). Seria 2.R2, zawierająca OZ niepoddane wstępnej obróbce charakteryzowała się niższą efektywnością i najniższą wartością stałej szybkości ($k = 0{,}0489\ h^{-1}$), co można przypisać ograniczonej dostępności materii organicznej dla mikroorganizmów ze względu na nienaruszoną budowę struktury biomasy lignocelulozowej. Najkorzystniejsze warunki dla

fermentacji metanowej osadów ściekowych i OZ w systemie półprzepływowym osiągnięto w serii 2.R3 co umożliwiło zwiększenie dostępności substratu bez naruszenia stabilnego przebiegu procesu. Zbyt duża dawka kosubstratu (seria 2.R4) lub brak wstępnej obróbki (seria 2.R2) obniżały efektywność procesu z uwagi na skrócenie HRT, prawdopodobną inhibicję fenolami lub ograniczenie biodostępności związków organicznych. Uzyskane w pracy wyniki są zgodne z danymi literaturowymi, które wskazują, że zarówno skład fizykochemiczny i rodzaj substratów, jak i sposób ich wstępnej obróbki mają kluczowe znaczenie dla przebiegu i efektywności fermentacji metanowej.

W badaniach fermentacji prowadzonych w układzie porcjowym nie ma możliwości zbadania wpływu parametrów operacyjnych, takich jak OLR i HRT oraz wpływu inhibitorów stale wprowadzanych z substratem na efekty procesu. Eksperyment prowadzony wyłącznie w układzie porcjowym pozwala jedynie na wstępna ocenę efektów, tylko badania w układzie półprzepływowym lub przepływowym dostarczają informacji umożliwiających wdrożenie technologii w praktyce.

Wnioski dotyczące kawitacji hydrodynamicznej jako metody wstępnej obróbki

1. Kawitacja hydrodynamiczna pozwala na zwiększenie stopnia biodegradowalności OZ jedynie przy odpowiednim doborze warunków procesowych.
2. Najwyższą wartość stopnia biodegradowalności (BI = 0,47) przy zapewnieniu wysokiego stopnia dezintegracji (DD_{ChZT} = 53,9%) uzyskano przy ciśnieniu wlotowym 3,5 bara, liczbie kawitacji 0,11 i czasie kawitacji 10 min, co odpowiada ok. 6-krotnemu przejściu medium przez strefę kawitacji.
3. W przypadku OZ krótszy czas kawitacji i mniejsza krotność przejść strumienia przez strefę kawitacji zapewniały wyższą wydajność kawitacji przy niższym zużyciu energii, co jest efektywne energetycznie.
4. Optymalne warunki procesu: ciśnienie wlotowe 3,5 bara i czas kawitacji 10 min umożliwiły uzyskanie wysokiej wydajności kawitacji OZ 120,9 mg ChZT kJ^{-1} przy niskim zużyciu energii 48,9 kJ.
5. Wyniki analiz FT-IR, TGA/DTG, SEM potwierdzają wyraźne zmiany w strukturze morfologicznej OZ i fragmentację włókien lignocelulozowych.

6. Kawitacja hydrodynamiczna prowadzi do degradacji celulozy, hemicelulozy i ligniny, zwiększając stężenie łatwo przyswajalnych monosacharydów.

Wnioski dotyczące badań współfermentacji osadów ściekowych i odpadów zielarskich w układzie porcjowym

1. Zastosowanie kawitowanych OZ jako kosubstratu w procesie współfermentacji z osadami ściekowymi zwiększyło produkcję biogazu i zawartość metanu, najwyższą wydajność biogazu i metanu, odpowiednio 627,5 ml g^{-1}smo i 385,4 mlCH_4 g^{-1}smo, odnotowano w serii 1.R5 z dodatkiem 1,5 g OZ.
2. Nie stwierdzono negatywnego wpływu fenoli zawartych w OZ na proces fermentacji metanowej w układzie porcjowym, a wartości zasadowości, pH oraz proporcji LKT/zasadowość wskazywały na stabilny przebieg procesu.
3. Zmodyfikowany model Gompertza wykazał najlepsze dopasowanie z danymi eksperymentalnymi i prawidłowo odwzorowywał przebieg procesu współfermentacji osadów ściekowych z OZ ($R^2 > 0,98$).

Wnioski dotyczące badań współfermentacji osadów ściekowych i odpadów zielarskich w układzie półprzepływowym

1. Dodatek kawitowanych OZ zwiększał obciążenie reaktora ładunkiem związków organicznych, jednak wartości stosunku LKT/zasadowość, stężenia LKT, pH i zasadowości w reaktorach wskazywały na odpowiednie warunki buforowania i stabilny przebieg procesu. Wprowadzenie kawitowanych OZ spowodowało obniżenie wartości stosunku LKT/zasadowość w porównaniu z odpadami niekawitowanymi z poziomu 0,19 do 0,16.
2. W obecności 1 g kawitowanych OZ wydajność biogazu (1,01 $m^3 \cdot kg^{-1}$ smo_{usun}) i metanu (0,61 $m^3 \cdot kg^{-1}$ smo_{usun}) była najwyższa, przekraczając o 3% w przypadku biogazu oraz 9% w przypadku metanu wartości uzyskane w układzie zasilanym analogiczną dawką niekawitowanych OZ i o 5% w przypadku biogazu oraz 17% w przypadku metanu wartości z monofermentacji osadów ściekowych.

3. Najwyższa stała szybkości produkcji biogazu 0,0611 h^{-1} i najniższa wartość potencjału biogazowego w odpadach pofermentacyjnych 8,03 dm^3 cechowała współfermentację z dodatkiem 1 g kawitowanych OZ.
4. Dodatek OZ w dawce 1,5 g obniżał efektywność procesu współfermentacji, wydajność biogazu (0,91 $m^3 \cdot kg^{-1}$ smo_{usun}) i metanu (0,51 $m^3 \cdot kg^{-1}$ smo_{usun}) była niższa w porównaniu z układem o dawce 1 g, a niewykorzystany potencjał biogazowy w odpadach pofermentacyjnych – najwyższy.
5. Brak wstępnej obróbki OZ (seria 2.R2) skutkował niższą dostępnością materii organicznej i niższą efektywnością współfermentacji, stała szybkość produkcji biogazu była najniższa 0,0489 h^{-1}, co może świadczyć o ograniczonej dostępności materii organicznej dla mikroorganizmów ze względu na nienaruszoną strukturę lignocelulozową.
6. Model pierwszego rzędu prawidłowo odwzorowywał przebieg fermentacji ($R^2 > 0{,}998$), potwierdzając przydatność wstępnej obróbki jako metody zwiększającej wartości stałej szybkości produkcji biogazu.

Wniosek o charakterze utylitarnym

Kawitacja hydrodynamiczna jest skuteczną, energooszczędną i ekologiczną metodą wstępnej obróbki OZ, znacząco poprawiającą efektywność procesu ich współfermentacji z osadami ściekowymi przy zastosowaniu odpowiedniej dawki OZ oraz właściwie dobranych warunkach operacyjnych.

Bibliografia

[1] Aboudi, K., Álvarez-Gallego, C. J., & Romero-García, L. I. (2015). Semi-continuous anaerobic co-digestion of sugar beet byproduct and pig manure: Effect of the organic loading rate (OLR) on process performance. *Bioresource Technology, 194*, 283–290. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.031

[2] Aboudi, K., Gómez-Quiroga, X., Álvarez-Gallego, C. J., & Romero-García, L. I. (2020). Insights into anaerobic co-digestion of lignocellulosic biomass (sugar beet by-products) and animal manure in long-term semi-continuous assays. *Applied Sciences, 10*(15), 5126. https://doi.org/10.3390/app10155126

[3] Abraham, A., Mathew, A. K., Park, H., Choi, O., Sindhu, R., Parameswaran, B., Pandey, A., Park, J. H., & Sang, B. I. (2020). Pretreatment strategies for enhanced biogas production from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology, 301*, 122725. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122725

[4] Aftab, M. N., Iqbal, I., & Riaz, F. (2019). Different pretreatment methods of lignocellulosic biomass for use in biofuel production. W: Abomohra A. E.-F. (ed.), *Biomass for bioenergy – Recent trends and future challenges*. London: IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.84995

[5] Agarkoti, C., Thanekar, P. D., & Gogate, P. R. (2021). Cavitation based treatment of industrial wastewater: A critical review focusing on mechanisms, design aspects, operating conditions and application to real effluents. *Journal of Environmental Management, 300*, 113786. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113786

[6] Ahamefule, A. K., Ogbulie, T. E., Ezeji, E. U., & Okereke, J. N. (2024). Interval analysis of volatile solid (VS) and biochemical oxygen demand (BOD) in batch anaerobic fermentation of selected agrowaste. *Biotechnology Journal International, 28*(6), 65–72. https://doi.org/10.9734/bji/2024/v28i6750

[7] Ahmed, G. M., Galal, M. M., Ali, S. I., Moustafa, M. H., & Abdel-Haleim, H. S. (2024). Enhancing biogas production through anaerobic co-digestion of thickened sewage sludge and rice straw. *Ain Shams Engineering Journal, 15*(6), 102726. https://doi.org/10.1016/j.asej.2024.102726

[8] Ajayi-Banji, A., & Rahman, S. (2022). A review of process parameters influence in solid-state anaerobic digestion: Focus on performance stability thresholds. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 167*, 112756. https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112756

[9] Akizuki, S., Suzuki, H., Fujiwara, M., & Toda, T. (2023). Impacts of steam explosion pretreatment on semi-continuous anaerobic digestion of lignin-rich submerged macrophyte. *Journal of Cleaner Production, 385*, 135377. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135377

[10] Al Afif, R., & Pfeifer, C. (2021). Enhancement of methane yield from cotton stalks by mechanical pre-treatment. *Carbon Resources Conversion, 4*, 164–168. https://doi.org/10.1016/j.crcon.2021.04.003

[11] Alawad, I., & Ibrahim, H. (2022). Pretreatment of agricultural lignocellulosic biomass for fermentable sugar: Opportunities, challenges, and future trends. *Biomass Conversion and Biorefinery, 14*, 6155–6183. https://doi.org/10.1007/s13399-022-02981-5

[12] Alayoubi, R., Mehmood, N., Husson, E., Kouzayha, A., Tabcheh, M., Chaveriat, L., Sarazin, C., & Gosselin, I. (2020). Low temperature ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass to enhance bioethanol yield. *Renewable Energy, 145*, 1808–1816. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.091

[13] Alharbi, R. M. (2024). Anaerobic co-digestion of cow manure and microalgae to increase biogas production: A sustainable bioenergy source. *Journal of King Saud University – Science, 36*(9), 103380. https://doi.org/10.1016/j.jksus.2024.103380

[14] Ali, S. S., Abomohra, A. E. F., & Sun, J. (2017). Effective bio-pretreatment of sawdust waste with a novel microbial consortium for enhanced biomethanation. *Bioresource Technology, 238*, 425–432. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.187.

[15] Ali, S. S., Jiao, H. X., Mustafa, A. M., Koutra, E., El-Sapagh, S., Kornaros, M., Elsamahy, T., Khalil, M., Bulgariu, L., & Sun, J. Z. (2021). Construction of a novel microbial consortium valued for the effective degradation and detoxification of creosote-treated sawdust along with enhanced methane production. *Journal of Hazardous Materials, 418*, 126091. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126091

[16] Ali, S., Shah, T. A., Afza, A., & Tabassum, R. (2018). Exploring lignocellulosic biomass for bio-methane potential by anaerobic digestion and its economic feasibility. *Energy & Environment, 29*, 742–751. https://doi.org/10.1177/0958305X18759009.

[17] Aliasgharlou, N., Cree, D. E., & Wilson, L. D. (2024). Fenton-based treatment of flax biomass for modification of its fiber structure and physicochemical properties. *Applied Sciences, 14*(14), 6133. https://doi.org/10.3390/app14146133

[18] Alkhrissat, T., & Matarneh, S. (2025). Impact of anaerobic co-digestion of ryegrass (RG) and cow manure (CM) on methane production and kinetic analysis. *Results in Engineering, 25*, 104028. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.104028

[19] Al-Sulaimi, I. N., Nayak, J. K., Alhimali, H., Sana, A., & Al-Mamun, A. (2022). Effect of volatile fatty acids accumulation on biogas production by sludge-feeding thermophilic anaerobic digester and predicting process parameters. *Fermentation, 8*(4), 184. https://doi.org/10.3390/fermentation8040184

[20] Amin, F. R., Khalid, H., Zhang, H., Rahman, S. U., Zhang, R., Liu, G., & Chen, C. (2017). Pretreatment methods of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. *AMB Express, 7*(1), 72. https://doi.org/10.1186/s13568-017-0375-4

[21] Amiri, H., Karimi, K., & Zilouei, H. (2014). Organosolv pretreatment of rice straw for efficient acetone, butanol, and ethanol production. *Bioresource Technology, 152*, 450–456. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.038

[22] Antwi, E., Engler, N., Nelles, M., & Schüch, A. (2019). Anaerobic digestion and the effect of hydrothermal pretreatment on the biogas yield of cocoa pod residues. *Waste Management, 88*, 131–140. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.034

[23] Anu, A., Kumar, A., Rapoport, A., Kunze, G., Kumar, S., Singh, D., & Singh, B. (2020). Multifarious pretreatment strategies for the lignocellulosic substrates for the generation of renewable and sustainable biofuels: A review. *Renewable Energy, 160*, 1228–1252. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.07.031

[24] Arce, C., & Kratky, L. (2022). Mechanical pretreatment of lignocellulosic biomass toward enzymatic/fermentative valorization. *iScience, 25*(7), 104610. https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104610

[25] Arelli, V., Basava Rao, V. V., Mamindlapelli, N. K., Begum, S., & Anupoju, G. R. (2024). Synergistic effect of biological pre-treatment on co-digestion of rice straw and sewage sludge: Process optimization and microbial interactions. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 61*, 103364. https://doi.org/10.1016/j.bcab.2024.103364

[26] Arias, D. E., Veluchamy, C., Habash, M. B., & Gilroyed, B. H. (2021). Biogas production, waste stabilization efficiency, and hygienization potential of a mesophilic anaerobic plug flow reactor processing swine manure and corn stover. *Journal of Environmental Management, 284*, 112027. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112027

[27] Arrojo, S., & Benito, Y. (2008). A theoretical study of hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry, 15*(3), 203–211. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.03.007

[28] Ashokkumar, V., Venkatkarthick, R., Jayashree, S., Chuetor, S., Dharmaraj, S., Kumar, G., Chen, W.-H., & Ngamcharussrivichai, C. (2022). Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts – A critical review. *Bioresource Technology, 344*(B), 126195. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126195

[29] Azizan, A., Jusri, N. A. A., Azmi, I. S., Abd Rahman, M. F., Ibrahim, N., & Jalil, R. (2022). Emerging lignocellulosic ionic liquid biomass pretreatment criteria/strategy of optimization and recycling: Short review with infrared spectroscopy analytical know-how. *Materials Today: Proceedings, 63*(1), S359–S367. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.548

[30] Azuma, J., & Tanaka, F. K. T. (1984). Enhancement of enzymatic susceptibility of lignocellulosic wastes by microwave irradiation. *Journal of Fermentation Technology, 62*, 377–384.

[31] Baba, Y., Matsuki, Y., Mori, Y., Suyama, Y., Tada, C., Fukuda, Y., Saito, M., & Nakai Y. (2017). Pretreatment of lignocellulosic biomass by cattle rumen fluid for methane production: Bacterial flora and enzyme activity analysis. *Journal of Bioscience and Bioengineering, 123*(4), 489–496. https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2016.11.008.

[32] Bagal, M. V., & Gogate, P. R. (2014). Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review. *Ultrasonics Sonochemistry, 21*(1), 1–14. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.07.009

[33] Bagal, M. V., Nandgawle, B. A., Thosar, R. V., Mohod, A. V., & Gogate, P. R. (2024). Degradation of pesticides using hybrid processes based on cavitation and photocatalysis: A review. *Environmental Quality Management, 33*(4), 459–486. https://doi.org/10.1002/tqem.22097

[34] Bai, L., Geng, S., Zhou, Y., Ma, H., & Liu, B. (2024). Ultrasound-assisted fabrication and stability evaluation of okra seed protein stabilized nanoemulsion. *Ultrasonics Sonochemistry, 104*, 106807. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.106807

[35] Baig, K. S. (2020). Interaction of enzymes with lignocellulosic materials: Causes, mechanism, and influencing factors. *Bioresources and Bioprocessing, 7*(1), 21. https://doi.org/10.1186/s40643-020-00310-0

[36] Banerjee, S., Sen, R., Pandey, R. A., Chakrabarti, T., Satpute, D., Giri, B. S., & Mudliar, S. (2009). Evaluation of wet air oxidation as a pretreatment strategy for bioethanol production from rice husk and process optimization. *Biomass and Bioenergy, 33*, 1680–1686. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.09.001

[37] Banu, J. R., Sugitha, S., Kavitha, S., Kannah, R. Y., Merrylin, J., & Kumar, G. (2021). Lignocellulosic biomass pretreatment for enhanced bioenergy recovery: Effect of lignocelluloses recalcitrance and enhancement strategies. *Frontiers in Energy Research, 9*, 646057. https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.646057

[38] Banvillet, G., Gatt, E., Belgacem, N., & Bras, J. (2021). Cellulose fibers deconstruction by twin-screw extrusion with in situ enzymatic hydrolysis via bioextrusion. *Bioresource Technology, 327*, 124819. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124819

[39] Barrameda, H. J. C., Requiso, P. J., Alfafara, C. G., Nayve, F. R. P. Jr., Ventura, R. L. G., & Ventura, J.-R. S. (2023). Hydrolysate production from sugarcane bagasse using steam explosion and sequential steam explosion-dilute acid pretreatment for polyhydroxyalkanoate fermentation. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre, 30*, 100376. https://doi.org/10.1016/j.bcdf.2023.100376

[40] Baruah, J., Nath, B. K., Sharma, R., Kumar, S., Deka, R. C., Baruah, D. C., & Kalita, E. (2018). Recent trends in the pretreatment of lignocellulosic biomass for value-added products. *Frontiers in Energy Research, 6*, 141. https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00141

[41] Bas, H., Ünyay, N., Altınay, I. K., Basar, A., & Altına, A. (2022). Effects of organic loading rate on methane production from switchgrass in batch and semi-continuous stirred tank reactor system. *Biomass and Bioenergy, 156*, 1–11.

[42] Baxi, P. B., & Pandit, A. B. (2012). Using cavitation for delignification of wood. *Bioresource Technology, 110*, 697–700. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.042

[43] Beniche, I., Hungría, J., El Bari, H., Siles, J. A., Chica, A. F., & Martín, M. A. (2021). Effects of C/N ratio on anaerobic co-digestion of cabbage, cauliflower, and restaurant food waste. *Biomass Conversion and Biorefinery, 11*(5), 2133–2145. https://doi.org/10.1007/s13399-020-00733-x

[44] Bermúdez-Penabad, N., Kennes, C., & Veiga, M. C. (2017). Anaerobic digestion of tuna waste for the production of volatile fatty acids. *Waste Management, 68*, 96–102. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.010

[45] Bhange, V. P., William, S. P., & Sharma, A. (2015). Pretreatment of garden biomass using Fenton's reagent: Influence of Fe^{2+} and H_2O_2 concentrations on lignocellulose degradation. *Journal of Environmental Health Science and Engineering, 13*, 12. https://doi.org/10.1186/s40201-015-0167-1

[46] Bhatia, P., Fujiwara, M., Salangsang, M. C. D., Qian, J., Liu, X., Ban, S., Myojin, M., & Toda, T. (2021). Effect of semi-continuous anaerobic digestion on the substrate solubilisation of lignin-rich steam-exploded Ludwigia grandiflora. *Applied Sciences, 11*(10), 4452. https://doi.org/10.3390/app11104452

[47] Bichot, A., Delgenes, J. P., Radoiu, M., & Garcia Bernet, D. (2019). *Microwave pretreatment of lignocellulosic biomass to release maximum phenolic acids*. 17th International Conference on Microwave and High Frequency Heating (Ampere 2019), Microwave Chemistry. https://doi.org/10.4995/AMPERE2019.2019.9629

[48] Bimestre, T. A., Mantovani Jr., J. A. M., & Canettieri, E. V. (2022). Hydrodynamic cavitation for lignocellulosic biomass pretreatment: A review of recent developments and future perspectives. *Bioresources and Bioprocessing, 9*, 7. https://doi.org/10.1186/s40643-022-00499-2

[49] Bimestre, T. A., Mantovani Jr., J. A. M., Botura, C. A., Canettieri, E., & Tuna, C. E. (2020). Theoretical modeling and experimental validation of hydrodynamic cavitation reactor with a Venturi tube for sugarcane bagasse pretreatment. *Bioresource Technology, 311*, 123540. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123540

[50] Bis, M., Montusiewicz, A., Ozonek, J., & Pasieczna-Patkowska, S. (2015). Application of hydrodynamic cavitation to improve the biodegradability of mature landfill leachate. *Ultrasonics Sonochemistry, 26*, 378–387. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.03.003

[51] Blasi, D., Mesto, D., Cotugno, P., Calvano, C. D., Lo Presti, M., & Farinola, G. M. (2022). Revealing the effects of the ball milling pretreatment on the ethanosolv fractionation of lignin from walnut and pistachio shells. *Green Chemistry Letters and Reviews, 15*(4), 893–902. https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2143244

[52] Bornscheuer, U., Buchholz, K., & Seibel, J. (2014). Enzymatic degradation of lignocellulose. *Angewandte Chemie International Edition, 53*(41), 10876–10893. https://doi.org/10.10002/ejlt20140020

[53] Brahim, M., Boussetta, N., Grimi, N., Vorobiev, E., & Brosse, N. (2016b). Innovative physically-assisted soda fractionation of rapeseed hulls for better recovery of biopolymers. *RSC Advances, 6*, 19833–19842. https://doi.org/10.1039/C5RA24314C

[54] Brahim, M., El Kantar, S., Boussetta, N., Grimi, N., Brosse, N., & Vorobiev, E. (2016a). Delignification of rapeseed straw using innovative chemo-physical pretreatments. *Biomass and Bioenergy, 95*, 92–98. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.09.019

[55] Brandt-Talbot, A., Gschwend, F. J., Fennell, P. S., Lammens, T. M., Tan, B. C., Weale, J., & Hallett, J. P. (2017). An economically viable ionic liquid for the fractionation of lignocellulosic biomass. *Green Chemistry, 19*, 3078–3102. https://doi.org/10.1039/C7GC00620E

[56] Braun, R., Brachtl, E., & Grasmug, M. (2003). Codigestion of proteinaceous industrial waste. *Applied Biochemistry and Biotechnology, 109*, 139–153. https://doi.org/10.1385/ABAB:109:1-3:139

[57] Briones, R., Serrano, L., Sequeiros, A., & Labidi, J. (2013). Influence of microwave heating on chemical properties of liquefied lignocellulosic. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 52*(8), 2755–2761. https://doi.org/10.1021/ie301969t

[58] Brodeur, G., Yau, E., Badal, K., Collier, J., Ramachandran, K. B., & Ramakrishnan, S. (2011). Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: A review. *Enzyme Research, 2011*, 787532. https://doi.org/10.4061/2011/787532

[59] Bu, Q., Lei, H., Ren, S., Wang, L., Holladay, J., Zhang, Q., Tang, J., & Ruan, R. (2011). Phenol and phenolics from lignocellulosic biomass by catalytic microwave pyrolysis. *Bioresource Technology, 102*(13), 7004–7007. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.025

[60] Buitrón, G., Hernández-Juárez, A., Hernández-Ramirez, M. D., & Sanchez, A. (2019). Biochemical methane potential from lignocellulosic wastes hydrothermally pretreated. *Industrial Crops and Products, 139*, 111555. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111555

[61] Buragohain, S., Mahanta, P., & Mohanty, K. (2021). Biogas production from anaerobic mono- and co-digestion of lignocellulosic feedstock: Process optimization and its implementation at community level. *Environmental Technology & Innovation, 24*, 101981. https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101981

[62] Bussemaker, M. J., Xu, F., & Zhang, D. (2013). Manipulation of ultrasonic effects on lignocellulose by varying the frequency, particle size, loading and stirring. *Bioresource Technology, 148*, 15–23. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.106

[63] Cantarel, B. L., Coutinho, P. M., Rancurel, C., Bernard, T., Lombard, V., & Henrissat, B. (2009). The Carbohydrate-Active EnZymes database (CAZy): An expert resource for Glycogenomics. *Nucleic Acids Research, 37*, D233–D238. https://doi.org/10.1093/nar/gkn663

[64] Carlini, M., Monarca, D., Castellucci, S., Mennuni, A., Casini, L., & Selli, S. (2021). Beer spent grains biomass for biogas production: Characterization and anaerobic digestion-oriented pre-treatments. *Energy Reports, 7*(5), 921–929. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.07.049

[65] Casallas-Ojeda, M., Perez-Esteban, N., Cabeza, I., Cobo, M., Olaya-Rincon, M., Caicedo-Concha, D. M., & Astals, S. (2024). Understanding the acidification risk of cheese whey anaerobic digestion under psychrophilic and mesophilic conditions. *Heliyon, 10*(5), e26476. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e26476

[66] Cavalcante, W. A., Leitão, R. C., Gehring, T. A., Angenent, L. T., & Santaella, S. T. (2017). Anaerobic fermentation for n-caproic acid production: A review. *Process Biochemistry, 54*, 106–119. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.12.024

[67] Cerecedo, L. M., Dopazo, C., & Gomez-Lus, R. (2018). Water disinfection by hydrodynamic cavitation in a rotor-stator device. *Ultrasonics Sonochemistry, 48*, 71–78. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.015

[68] Chai, W. S., Bao, Y., Jin, P., Tang, G., & Zhou, L. (2021). A review on ammonia, ammonia-hydrogen and ammonia-methane fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 147*, 111254. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111254

[69] Chaochanchaikul, K., Jayaraman, K., Rosarpitak, V., & Sombatsompop, N. (2012). Influence of lignin content on photodegradation in wood/HDPE composites under UV weathering. *BioResources, 7*(1), 38–55. https://doi.org/10.15376/biores.7.1.38-55

[70] Chaudhary, G., Chaudhary, N., Saini, S., Gupta, Y., Vivekanand, V., & Panghal, A. (2023). Assessment of pretreatment strategies for valorization of lignocellulosic biomass: Path forwarding towards lignocellulosic biorefinery. *Waste and Biomass Valorization, 15*(1), 1–36. https://doi.org/10.1007/s12649-023-02219-z

[71] Chemat, F., Rombaut, N., Sicaire, A.-G., Meullemiestre, A., Fabiano-Tixier, A.-S., & Abert-Vian, M. (2017). Ultrasound assisted extraction of food and natural products: Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. *Ultrasonics Sonochemistry, 34*, 540–560. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.035

[72] Chen, G., Wang, G., Hu, C., Huang, B., Gao, Y., & Zhang, M. (2015). Combined experimental and computational investigation of cavitation evolution and excited pressure fluctuation in a convergent–divergent channel. *International Journal of Multiphase Flow, 72*, 133–140. https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2015.02.007

[73] Chen, S., & Davaritouchaee, M. (2023). Nature-inspired pretreatment of lignocellulose – Perspective and development. *Bioresource Technology, 369*, 128456. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128456

[74] Chen, W.,Yu, H., Liu, Y., Chen, P., Zhang, M., & Hai, Y. (2011). Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers, 83*(4), 1804–1811. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.040

[75] Chwialkowska, J., Duber, A., Zagrodnik, R., Walkiewicz, F., Łężyk, M., & Oleskowicz-Popiel, P. (2019). Caproic acid production from acid whey via open culture fermentation – Evaluation of the role of electron donors and downstream processing. *Bioresource Technology, 279*, 74–83. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.086

[76] Converti, A., Drago, F., Ghiazza, G., Borghi, M. D., & Macchiavello, A. (1997). Co-digestion of municipal sewage sludges and pre-hydrolysed woody agricultural wastes. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 69(2), 231–239. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199706)69:2

[77] Correia, J. A. de C., Mantovani Jr., J. E. M., Gonçalves, L. R. B., & Rocha, M. V. P. (2013). Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of cashew apple bagasse for ethanol production: *Study of parameters. Bioresource Technology, 139*, 249–256. https:// doi.org/ 10.1016/j.biortech.2013.03.153

[78] Corro, G., Pal, U., & Cebada, S. (2014). Enhanced biogas production from coffee pulp through deligninocellulosic photocatalytic pretreatment. *Energy Science & Engineering, 2*(4), 177–187. https://doi.org/10.1002/ese3.44

[79] Cucina, M., Pezzolla, D., Tacconi, C., & Gigliotti, G. (2021). Anaerobic co-digestion of a lignocellulosic residue with different organic wastes: Relationship between biomethane yield, soluble organic matter and process stability. *Biomass and Bioenergy, 153*, 106209. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106209

[80] Dahunsi, S. O. (2019). Mechanical pretreatment of lignocelluloses for enhanced biogas production: Methane yield prediction from biomass structural components. *Bioresource Technology, 280*, 18–26. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.006

[81] Dahunsi, S. O., Adesulu-Dahunsi, A. T., Osueke, C. O., Lawal, A. I., Olayanju, T. M. A., Ojediran, J. O., & Izebere, J. O. (2019). Biogas generation from *Sorghum bicolor* stalk: Effect of pretreatment methods and economic feasibility. *Energy Reports, 5*, 584–593. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.04.002

[82] Dai, L., He, C., Wang, Y., Liu, Y., Yu, Z., Zhou, Y., Fan, L., Duan, D., & Ruan, R. (2017). Comparative study on microwave and conventional hydrothermal pretreatment of bamboo sawdust: Hydrochar properties and its pyrolysis behaviors. *Energy Conversion and Management, 146*, 1–7. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.05.007

[83] Darandale, G. R., Jadhav, M. V., Warade, A. R., & Hakke, V. S. (2023). Hydrodynamic cavitation: A novel approach in wastewater treatment–A review. *Materials Today: Proceedings, 77*(3), 960–968. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.075

[84] De la Rubia, M. A., Fernández-Cegrí, V., Raposo, F., & Borja, R. (2011). Influence of particle size and chemical composition on the performance and kinetics of anaerobic digestion process of sunflower oil cake in batch mode. *Biochemical Engineering Journal, 58–59*, 162–167. https://doi.org/10.1016/j.bej.2011.09.010

[85] Dehani, F. R., Argo, B. D., & Yulianingsih, R. (2013). Utilization of microwave irradiation to maximize the pretreatment process of rice straw lignin degradation (in bioethanol production). *Jurnal Bioproses Komoditas Tropis, 1*(1), 13–20.

[86] Dell'Omo, P., & La Froscia, S. (2018). Enhancing anaerobic digestion of wheat straw through multistage milling. *Modelling, Measurement and Control C, 79*(3), 127–132. https://doi.org/10.18280/mmc-c.790310

[87] Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, *1*, 167–176. https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z

[88] Deshmukh, A. K., Rohit, H. K., Gautam, A. C., Sain, M., & Singh, A. (2023). Hydrodynamic cavitation: Unveiling the phenomenon and its fundamentals. W: A. Kumar, J. M. Koli & Varshney A. (eds.), *Futuristic trends in agriculture engineering & food sciences*, Vol. 3, Book 15, 555–577. Fresno, CA: IIP Series. Chikmagalur: Selfypage Developers Pvt Ltd. https://doi.org/10.58532/V3BCAG15P4CH9, e-ISBN: 978-93-5747-931-8

[89] Dhanke, P., & Wagh, S. (2020). Treatment of vegetable oil refinery wastewater with biodegradability index improvement. *Materials Today: Proceedings, 27*(1), 181–187. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.004

[90] Dhanke, P., Wagh, S., & Patil, A.D. (2019). Treatment of fish processing industry wastewater using hydrodynamic cavitational reactor with biodegradability improvement. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research, 80*(12), 2310–2319.

[91] Dincă, M.-N., Ferdes, M., Paraschiv, G., & Zăbavă, B.-Ş. (2024). *Enzymatic pretreatment of lignocellulosic biomass for biogas production – review*. Proceedings of the 23rd International Scientific Conference Engineering for Rural Development. https://doi.org/10.22616/ERDev.2024.23.TF181

[92] Divekar, P., Bondre, A., Bhoir, N., Sajjanshetty, V., Gohel, N. S., JyotiPrakash, A., & Kumar, K. (2023). Experimental investigation of hydrodynamic cavitation of single and multiple hole orifice for wastewater treatment. *Materials Today: Proceedings, 72*(3), 1841–1846. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.601

[93] Dixit, D., Thanekar, P., & Bhandari, V. M. (2022). Degradation of API pollutants using hydrodynamic cavitation and process intensification. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification, 172*, 108799. https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108799

[94] Du, Y.-P., Guo, J.-S., Wang, Z.-Q., Zhang, Y.-C., & Zheng, Y.-Z. (2025). Ultra-high-pressure homogenization combined with ionic liquid-organic acid solvent for effective pretreatment of lignocellulose biomass. *International Journal of Biological Macromolecules, 286*, 138318. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.138318

[95] Duque, A., Manzanares, P., González, A., & Ballesteros, M. (2018). Study of the application of alkaline extrusion to the pretreatment of eucalyptus biomass as first step in a bioethanol production process. *Energies, 11*(11), 2961. https://doi.org/10.3390/en11112961

[96] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2023/2413 z dnia 18 października 2023 r. zmieniająca dyrektywę (UE) 2018/2001 w odniesieniu do promowania energii ze źródeł odnawialnych (Dz. Urz. L 2023/2413).

[97] Edunjobi, T. D., Agbede, O. O., Aworanti, O. A.,Adebayo, A. O., Agarry, S. E., Ogunkunle, O., & Laseinde, O. T. (2024). Enhanced anaerobic digestion of brewers' spent grain: Effect of inoculum, poultry manure application and iron (III) chloride supplementation on biogas production and its kinetics. *Biomass Conversion and Biorefinery, 14*, 29561–29577. https://doi.org/10.1007/s13399-023-04813-6

[98] Elazhar, M., Bouchabchoub, A., Elazhar, F., Elmidaoui, A., & Taky, M. (2022). Influence of volatile fatty acids/alkalinity ratio on methane production during mesophilic anaerobic digestion: Stability, efficiency and optimization. *Desalination and Water Treatment, 257*, 142–149. https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28580

[99] Escalante, H., Castro, L., Amaya, M. P., Jaimes, L., & Jaimes-Estévez, J. (2018). Anaerobic digestion of cheese whey: Energetic and nutritional potential for the dairy sector in developing countries. *Waste Management, 71*, 711–718. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.026

[100] Estevez, M. M., Sapci, Z., Linjordet, R., & Morken, J. (2014). Incorporation of fish by-product into the semi-continuous anaerobic co-digestion of pre-treated lignocellulose and cow manure, with recovery of digestate's nutrients. *Renewable Energy, 66*, 550–558. https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.01.001

[101] Eswari, A. P., Ravi, Y. K., Kavitha, S., & Banu, J. R. (2023). Recent insight into anaerobic digestion of lignocellulosic biomass for cost effective bioenergy generation. *e-Prime – Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy, 3*, 100119. https://doi.org/10.1016/j.prime.2023.100119

[102] Fan, R., Wang, L., Fan, J., Sun, W., & Dong, H. (2022). The pulsed electric field assisted-extraction enhanced the yield and the physicochemical properties of soluble dietary fiber from orange peel. *Frontiers in Nutrition, 9*, 925642. https://doi.org/10.3389/fnut.2022.925642

[103] Feng, X., Castillo, M. P., & Schnürer, A. (2013). Fungal pretreatment of straw for enhanced biogas yield. Swedish Gas Technology Centre, Report No. 279, Malmö: Svenskt Gastekniskt Center AB.

[104] Ferdeș, M., Dincă, M. N., Moiceanu, G., Zăbavă, B. Ș., & Paraschiv, G. (2020). Microorganisms and enzymes used in the biological pretreatment of the substrate to enhance biogas production: A review. *Sustainability, 12*(17), 7205. https://doi.org/10.3390/su12177205

[105] Fia, A. Z., & Amorim, J. (2023). Microwave pretreatment of biomass for conversion of lignocellulosic materials into renewable biofuels. *Journal of the Energy Institute, 106*, 101146. https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.11.006

[106] Fierro, J., Martinez, E. J., Rosas, J. G., Fernández, R. A., López, R., & Gómez, X. (2016). Co-digestion of swine manure and crude glycerine: Increasing glycerine ratio results in preferential degradation of labile compounds. *Water, Air, & Soil Pollution, 3*(78), 227. https://doi.org/10.1007/s11270-016-2773-7

[107] Flores, E. M. M., Cravotto, G., Bizzi, C. A., Santos, D., & Iop, G. D. (2021). Ultrasound-assisted biomass valorization to industrial interesting products: State-of-the-art, perspectives and challenges. *Ultrasonics Sonochemistry, 72*, 105455. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105455

[108] Fu, C., Li, Y., Lin, Y., Zhang, W., Yang, J., Liu, Y., He, Z., Hong, Y., Shen, J., Ni, Y., & Huang, L. (2024). Crucial role of fiber swelling in microfibrillated cellulose extraction via ball milling. *Industrial Crops and Products, 218*, 118899. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118899

[109] Fuertez-Córdoba, J. M., Acosta-Pavas, J. C., & Ruiz-Colorado, Á. A. (2021). Alkaline delignification of lignocellulosic biomass for the production of fermentable sugar syrups. *Dyna, 88*(218), 168–177. https://doi.org/10.15446/dyna.v88n218.92055

[110] Gabhane, J., Prince William, S. P. M., Gadhe, A., Rath, R., Vaidya, A. N., & Wate, S. (2014). Pretreatment of banana agricultural waste for bio-ethanol production: Individual and interactive effects of acid and alkali pretreatments with autoclaving, microwave heating and ultrasonication. *Waste Management, 34*, 498–503. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.013

[111] Gallo, M., Ferrara, L., & Naviglio, D. (2018). Application of ultrasound in food science and technology: A perspective. *Foods, 7*(10), 1–18. https://doi.org/10.3390/foods7100164

[112] Galvis-Sandoval, D. E., Lozano-Pérez, A. S., & Guerrero-Fajardo, C. A. (2024). Hydrothermal valorization via liquid hot water and hydrothermal carbonization of pea pod waste: Characterization of the biochar and quantification of platform molecules. *Applied Sciences, 14*, 2329. https://doi.org/10.3390/app14062329

[113] Gao, H., Wang, Y., Yang, Q., Peng, H., Li, Y., Zhan, D., Wei, H., Lu, H., Bakr, M. M. A., EI-Sheekh, M. M., Qi, Z., Peng, L., & Lin, X. (2021). Combined steam explosion and optimized green-liquor pretreatments are effective for complete saccharification to maximize bioethanol production by reducing lignocellulose recalcitrance in one-year-old bamboo. *Renewable Energy, 175*, 1069–1079. https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.016

[114] Giannakis, S. (2019). A review of the concepts, recent advances and niche applications of the (photo) Fenton process, beyond water/wastewater treatment: Surface functionalization, biomass treatment, combatting cancer and other medical uses. *Applied Catalysis B: Environmental*, *248*, 309–319. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.025

[115] Gönen, Ç., Deveci, E. Ü., & Akter Önal, N. (2021). Evaluation of biomass pretreatment to optimize process factors for different organic acids via Box–Behnken RSM method. *Journal of Material Cycles and Waste Management, 23*, 2016–2027. https://doi.org/10.1007/s10163-021-01276-7

[116] Gonzales, R. R., Sivagurunathan, P., & Kim, S.-H. (2016). Effect of severity on dilute acid pretreatment of lignocellulosic biomass and the following hydrogen fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy, 41*(46), 21678–21684. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.198

[117] Grimaldi, M. P., Marques, M. P., Laluce, C., Cilli, E. M., & Sponchiado, S. R. P. (2015). Evaluation of lime and hydrothermal pretreatments for efficient enzymatic hydrolysis of raw sugarcane bagasse. *Biotechnology for Biofuels, 8*(1), 205. https://doi.org/10.1186/s13068-015-0384-y

[118] Gu, H., Han, X., Zhang, J., & Bao, J. (2024). Upgrading dry acid pretreatment by post-hydrolysis for carbon efficient conversion of lignocellulose. *Bioresource Technology, 394*, 130261. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.130261

[119] Gutiérrez-Mosquera, L. F., Arias-Giraldo, S., & Zuluaga-Meza, A. (2022). Landfill leachate treatment using hydrodynamic cavitation: Exploratory evaluation. *Heliyon, 8*(3), e09019. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09019

[120] Hafid, H. S., Omar, F. N., Zhu, J., & Wakisaka, M. (2021). Enhanced crystallinity and thermal properties of cellulose from rice husk using acid hydrolysis treatment. *Carbohydrate Polymers*, 260, 117789. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117789

[121] Haldar, D., & Purkait, M. K. (2022). Thermochemical pretreatment enhanced bioconversion of elephant grass (Pennisetum purpureum): Insight on the production of sugars and lignin. *Biomass Conversion and Biorefinery, 12*, 1125–1138. https://doi.org/10.1007/s13399-020-00689-y

[122] Hamzah, A. F. A., Hamzah, M. H., Nurulhuda, K., Che Man, H., Ismail, M. H., & Show, P. L. (2024). Utilization of subcritical water for improving methane production from oil palm empty fruit bunch by anaerobic co-digestion: Process optimization, compositional, chemical, and morphological analysis. *Renewable Energy, 231*, 121013. https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.121013

[123] Han, S. Y., Park, C. W., Endo, T., Febrianto, F., Kim, N.-K., & Lee, S.-H. (2020). Extrusion process to enhance the pretreatment effect of ionic liquid for improving enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Wood Science and Technology, 54*(3), 599–613. https://doi.org/10.1007/s00226-020-01170-9

[124] Hashemi, S. S., Karimi, K., & Amin, M. K. (2019). Ethanolic ammonia pretreatment for efficient biogas production from sugarcane bagasse. *Fuel, 248*, 196–204. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.080.

[125] Hashemi, S. S., Karimi, K., & Mirmohamadsadeghi, S. (2019). Hydrothermal pretreatment of safflower straw to enhance biogas production. *Energy, 172*(10), 545–554. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.149

[126] Hashemi, B., Sarker, S., Lamb, J. J., & Lien, K. M. (2021). Yield improvements in anaerobic digestion of lignocellulosic feedstocks. *Journal of Cleaner Production, 288*, 125447. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125447

[127] Hassan, S. S., Williams, G. A., & Jaiswal, A. K. (2018). Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology, 262*, 310–318. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.099

[128] He, J., Luo, T., Shi, Z., Angelidaki, I., Zhang, S., & Luo, G. (2022). Microbial shifts in anaerobic digestion towards phenol inhibition with and without hydrochar as revealed by metagenomic binning. *Journal of Hazardous Materials, 440*, 129718. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129718

[129] Helenas Perin, J. K., Borth, P. L. B., Torrecilhas, A. R., da Cunha, L. S., Kuroda, E. K., & Fernandes, F. (2020). Optimization of methane production parameters during anaerobic co-digestion of food waste and garden waste. *Journal of Cleaner Production, 272*, 123130. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123130

[130] Hermansyah, H., Cahyadi, H., Fatma, F., Miksusanti, M., Kasmiarti, G., & Panagan, A. T. (2021). Delignification of lignocellulosic biomass sugarcane bagasse by using ozone as initial step to produce bioethanol. *Polish Journal of Environmental Studies, 30*(5), 4405–4411. https://doi.org/10.15244/pjoes/132263

[131] Hernandez, S. C., Suzuki, S., Wada, N., & Takahashi, K. (2024). Ionic liquid pretreatment of lignocellulose for complete hemicellulose removal to produce high-purity cellulose mixed esters. *Industrial Crops and Products, 218*, 118909. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118909

[132] Hoang, A. T., Nguyen, X. P., Duong, X. Q., Ağbulut, Ü., Len, C., Nguyen, P. Q. P., Kchaou, M., & Chen, W.-H. (2023). Steam explosion as sustainable biomass pretreatment technique for biofuel production: Characteristics and challenges. *Bioresource Technology, 385*, 129398. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129398

[133] Hoang, A. T., Nižetić, S., Ong, H. C., Mofijur, M., Ahmed, S. F., Ashok, B., Bui, V. T. V., & Chau, M. Q. (2021). Insight into the recent advances of microwave pretreatment technologies for the conversion of lignocellulosic biomass into sustainable biofuel. *Chemosphere, 281*, 130878. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130878

[134] Hosseinzadeh Samani, B., Behruzian, M., Najafi, G., Fayyazi, E., Ghobadian, B., Behruzian, A., Mofijur, M., Mazlan, M., & Yue, J. (2021). The rotor-stator type hydrodynamic cavitation reactor approach for enhanced biodiesel fuel production. *Fuel, 283*, 118821. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118821

[135] Hu, M., Yuan, L., Cai, Z., Zhang, J., Ji, D., & Zang, L. (2021). Ammonia fiber expansion combined with white rot fungi to treat lignocellulose for cultivation of mushrooms. ACS Omega, 6(44), 31689–31698. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04388

[136] Hu, M., Yuan, L., Cai, Z., Zhang, W., Fu, Q., & Ji, D. (2023). Ammonia fiber expansion-assisted deep eutectic solvent treatment for wheat straw fraction separation and bioconversion. Bioresource Technology, 367, 128242. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128242

[137] Huang, C., Fang, G., Yu, L., Zhou, Y., Meng, X., Deng, Y., Shen, K., & Ragauskas, A. J. (2020). Maximizing enzymatic hydrolysis efficiency of bamboo with a mild ethanol-assistant alkaline peroxide pretreatment. *Bioresource Technology, 299*, 122568. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122568

[138] Huang, Y.-F., Chiueh, P.-T., Kuan, W.-H., & Lo, S.-L. (2016). Microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass: Heating performance and reaction kinetics. *Energy, 100*(C), 137–144. https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.01.088

[139] Huijgen, W. J. J., Reith, J. H., & de Uil, H. (2010). Pretreatment and fractionation of wheat straw by an acetone-based organosolv process. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 49*(20), 10132–10140. https://doi.org/10.1021/ie101247w

[140] Inalegwu, S. O., Li, Y., & Xu, F. (2024). Biomass digestion. W: M. A. Abraham (ed.), *Encyclopedia of Sustainable Technologies* (2nd ed., s. 236–251). Amsterdam: Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90386-8.00051-6

[141] Issah, A.-A., & Kabera, T. (2020). Impact of volatile fatty acids to alkalinity ratio and volatile solids on biogas production under thermophilic conditions. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy, 39*(6), 871–878. https://doi.org/10.1177/0734242X20957395

[142] Jamali-Behnam, F., Bello-Mendoza, R., Wareham, D., & Masten, S. (2024). Effect of nutrient imbalance on performance efficiency of an anaerobic baffled reactor and the production of membrane fouling compounds. *Water Science and Technology, 90*(8), 2251–2265. https://doi.org/10.2166/wst.2024.338

[143] Jasińska, A., Grosser, A., & Meers, E. (2023). Possibilities and limitations of anaerobic co-digestion of animal manure—A critical review. *Energies, 16*(9), 3885. https://doi.org/10.3390/en16093885

[144] Jasko, J., Skripsts, E., Dubrovskis, V., Zabarovskis, E., & Kotelenecs, V. (2011). Biogas production from cheese whey in two-phase anaerobic digestion. 10th International scientific conference Engineering for Rural Development, Jelgava, 26.

[145] Ji, G., Gao, C., Xiao, W., & Han, L. (2016). Mechanical fragmentation of corncob at different plant scales: Impact and mechanism on microstructure features and enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology, 205*, 159–165. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.029

[146] Ji, H., Wang, L., Tao, F., Yao, Z., Li, X., Dong, C., & Pang, Z. (2022). A hydrotrope pretreatment for stabilized lignin extraction and high titer ethanol production. *Bioresource and Bioprocessing, 9*, 40. https://doi.org/10.1186/s40643-022-00530-6

[147] Jiang, H., Wang, S., Li, B., Feng, L., Zhai, L., Zhou, H., Li, Y., & Pan, J. (2022). Anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste using a novel two-stage solid-liquid system. *Journal of Cleaner Production, 370*, Article 133521. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133521

[148] Jimenez-Gutierrez, J. M., Verlinden, R. A. J., van der Meer, P. C., van der Wielen, L. A. M., & Straathof, A. J. J. (2021). Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass at lab and pilot scale. *Processes, 9*(9), 1518. https://doi.org/10.3390/pr9091518

[149] Jomnonkhaow, U., Imai, T., & Reungsang, A. (2024). Microwave-assisted acid and alkali pretreatment of Napier grass for enhanced biohydrogen production and integrated biorefinery potential. *Chemical Engineering Journal Advances, 20*, 100672. https://doi.org/10.1016/j.ceja.2024.100672

[150] Jones Madison, M., Coward-Kelly, G., Liang, C., Karim, M. N., Falls, M., & Holtzapple, M. T. (2017). Mechanical pretreatment of biomass – Part I: Acoustic and hydrodynamic cavitation. *Biomass and Bioenergy, 98*, 135–141. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.01.007

[151] Jönsson, L. J., & Martín, C. (2016). Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. *Bioresource Technology*, *199*, 103–112. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.009

[152] Joshi, R. K., & Gogate, P. R. (2012). Degradation of dichlorvos using hydrodynamic cavitation-based treatment strategies. *Ultrasonics Sonochemistry, 19*(3), 532–539. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.11.005

[153] Jouyandeh, M., Tavakoli, O., Sarkhanpour, R., Sajadi, S. M., Zarrintaj, P., Rabiee, N., Akhavan, O., Lima, E. C., & Saeb, M. R. (2022). Green products from herbal medicine wastes by subcritical water treatment. *Journal of Hazardous Materials, 424*, 127294. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127294

[154] Kafle, G. K., & Chen, L. (2016). Comparison on batch anaerobic digestion of five different livestock manures and prediction of biochemical methane potential (BMP) using different statistical models. *Waste Management, 48*(5), 492–502. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.10.021

[155] Kang, C.-W., Hashitsume, K., & Kolya, H. (2023). A resonator installed in a wooden puzzle board greatly enhances sound absorption capability at low frequency: A new approach. *Results in Engineering, 17*, 101021. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101021

[156] Kang, X., Lin, R., Wu, B., Li, L., Deng, C., Rajendran, K., Sun, Y., O'Shea, R., & Murphy, J. D. (2022). Towards green whiskey production: Anaerobic digestion of distillery by-products and the effects of pretreatment. *Journal of Cleaner Production, 357*, 131844. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131844

[157] Karimi, K., & Taherzadeh, M. J. (2016). A critical review on analysis in pretreatment of lignocelluloses: Degree of polymerization, adsorption/desorption, and accessibility. *Bioresource Technology, 203*, 348–356. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.035

[158] Karunanithy, C., & Muthukumarappan, K. (2010). Influence of extruder temperature and screw speed on pretreatment of corn stover while varying enzymes and their ratios. *Applied Biochemistry and Biotechnology, 162*, 264–279. https://doi.org/10.1007/s12010-009-8757-y

[159] Karunanithy, C., Muthukumarappan, K., & Gibbons, W. R. (2013). Effect of extruder screw speed, temperature, and enzyme levels on sugar recovery from different biomasses. *International Scholarly Research Notices Biotechnology, 2013*(1), 942810. https://doi.org/10.5402/2013/942810

[160] Kato, D., Elía, N., Flythe, M., & Lynn, B. (2014). Pretreatment of lignocellulosic biomass using Fenton chemistry. *Bioresource Technology, 162*, 273–278. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.151

[161] Kaur, U., Oberoi, H. S., Bhargav, V. K., Sharma-Shivappa, R., & Dhaliwal, S. S. (2012). Ethanol production from alkali- and ozone-treated cotton stalks using thermotolerant Pichia kudriavzevii HOP-1. *Industrial Crops and Products, 37*, 219–226. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.12.007

[162] Kim, I., Lee, I., Jeon, S. H., Hwang, T., & Han, J.-I. (2015). Hydrodynamic cavitation as a novel pretreatment approach for bioethanol production from reed. *Bioresource Technology, 192*, 335–339. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.038

[163] Kim, S.-J., Kim, J.-Y., & Baek, S.-H. (2011). Effect of composted medicinal herb waste on soil chemical properties and *Rubus coreanus* Miquel (*bokbunja*) quality. *Korean Journal of Plant Research, 24*, 472–481. https://doi.org/10.7732/kjpr.2011.24.4.472

[164] Kim, Y., Hendrickson, R., Mosier, N. S., & Ladisch, M. R. (2009). Liquid hot water pretreatment of cellulosic biomass. W: J. R. Mielenz (ed.), *Biofuels* (s. 93–102). New York: Humana Press. https://doi.org/10.1007/978-1-60761-214-8_7

[165] Kolya, H., & Kang, C.-W. (2024). Herbal waste as a renewable resource for sound absorption: An eco-conscious approach for wall panel. *Journal of Building Engineering, 82*, 108249. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.108249

[166] Komisja Europejska, Dyrekcja Generalna ds. Badań Naukowych i Innowacji, *Biofuels in the European Union: a vision for 2030 and beyond*, Publications Office, 2006.

[167] Konan, D., Koffi, E., Ndao, A., Peterson, E. C., Rodrigue, D., & Adjallé, K. (2022). An overview of extrusion as a pretreatment method of lignocellulosic biomass. *Energies, 15*(9), 3002. https://doi.org/10.3390/en15093002

[168] Korai, R. M., & Li, X. (2020). Effect of ultrasonic assisted KOH pretreatment on physiochemical characteristic and anaerobic digestion performance of wheat straw. *Chinese Journal of Chemical Engineering, 28*, 2409–2416. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.06.022

[169] Kosel, J., Šinkovec, A., & Dular, M. (2019). A novel rotation generator of hydrodynamic cavitation for the fibrillation of long conifer fibers in paper production. *Ultrasonics Sonochemistry, 59*, 104721. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104721

[170] Koupaie, E. H., Dahadha, S., Lak, A. A. B., Azizi, A., & Elbeshbishy, E. (2019). Enzymatic pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biomethane production – *A review. Journal of Environmental Management, 233*, 774–784. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.106

[171] Koutsianitis, D., Mitani, C., Giagli, K., Tsalagkas, D., Halász, K., Kolonics, O., Gallis, C., & Csóka, L. (2015). Properties of ultrasound extracted bicomponent lignocellulose thin films. *Ultrasonics Sonochemistry, 23*, 148–155. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.10.014

[172] Kovács, E., Szűcs, C., Farkas, A., Szuhaj, M., Maróti, G., Bagi, Z., Rákhely, G., & Kovács, K. L. (2022). Pretreatment of lignocellulosic biogas substrates by filamentous fungi. *Journal of Biotechnology, 360*, 160–170. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2022.10.013

[173] Kozera, M. P., Ward, A. J., Bester, K., & Møller, H. B. (2024). Assessment of two-stage hyper- and thermophilic anaerobic co-digestion of briquetted wheat straw and liquid fraction of digestate. *Industrial Crops and Products, 222*(4), 119863. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119863

[174] Krishnan, C., da Costa Sousa, L., Jin, M., Chang, L., Dale, B. E., & Balan, V. (2010). Alkali-based AFEX pretreatment for the conversion of sugarcane bagasse and cane leaf residues to ethanol. *Biotechnology and Bioengineering, 107*(3), 441–450. https://doi.org/10.1002/bit.22824

[175] Kucharska, K., Rybarczyk, P., Hołowacz, I., Łukajtis, R., Glinka, M., & Kamiński, M. (2018). Pretreatment of lignocellulosic materials as substrates for fermentation processes. *Molecules, 23*(11), 2937. https://doi.org/10.3390/molecules23112937

[176] Kuglarz, M., Alvarado-Morales, M., Dąbkowska, K., & Angelidaki, I. (2018). Integrated production of cellulosic bioethanol and succinic acid from rapeseed straw after dilute-acid pretreatment. *Bioresource Technology, 265*, 191–199. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.099

[177] Kulshreshtha, A. (2022). Sustainable energy generation from municipal solid waste. W: C. M. Hussain, S. Singh, & L. Goswami (ed.), *Waste-to-energy approaches towards zero waste* (s. 315–342). Amsterdam: Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85387-3.00005-7

[178] Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2011). Pulsed electric field pretreatment of switchgrass and wood chip species for biofuel production. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 50*, 10996–11001. https://doi.org/10.1021/ie200555u

[179] Kumar, V., Binod, P., Sindhu, R., Gnansounou, E., & Ahluwalia, V. (2018). Bioconversion of pentose sugars to value-added chemicals and fuels: Recent trends, challenges, and possibilities. *Bioresource Technology, 269*, 443–451. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.042

[180] Kumari, D., & Singh, R. (2018). Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *90*, 877–891. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.111

[181] Kunz, P., & Wagner, S. (1994). Ergebnisse und Perspektive aus Untersuchungen zur Klärschlammdesintegration. *AWT Abwassertechnik*, Heft 1.

[182] Lakkakula, N. R., Lima, M., & Walker, T. (2004). Rice bran stabilization and rice bran oil extraction using ohmic heating. *Bioresource Technology, 92*(2), 157–161. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.08.010

[183] Lanfranchi, A., Tassinato, G., Valentino, F., Martinez, G. A., Jones, E., Gioia, C., Bertin, L., & Cavinato, C. (2022). Hydrodynamic cavitation pre-treatment of urban waste: Integration with acidogenic fermentation, PHAs synthesis and anaerobic digestion processes. *Chemosphere, 301*, 134624. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134624

[184] Langone, M., Ferrentino, R., Trombino, G., Waubert De Puiseau, D., Andreottola, G., Rada, E. C., & Ragazzi, M. (2015). Application of novel hydrodynamic cavitation system in wastewater treatment plants. U.P.B. *Scientific Bulletin, Series D: Mechanical Engineering, 77*(1), 225–234.

[185] Le Pera, A., Sellaro, M., Bianco, M., & Zanardi, G. (2021). Effects of a temporary increase in OLR and a simultaneous decrease in HRT on dry anaerobic digestion of OFMSW. *Environmental Technology, 43*(28), 4463–4471. https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1952312

[186] Lebiocka, M., Montusiewicz, A., Grządka, E., Pasieczna-Patkowska, S., Montusiewicz, J., & Szaja, A. (2024). Hydrodynamic Cavitation as a Method of Removing Surfactants from Real Carwash Wastewater. *Molecules*, *29*(20), 4791. https://doi.org/10.3390/molecules29204791

[187] Lebiocka, M., Montusiewicz, A., Pasieczna-Patkowska, S., & Gułkowski, S. (2021). Mature Landfill Leachate as a Medium for Hydrodynamic Cavitation of Brewery Spent Grain. *Energies*, *14*(4), 1150. https://doi.org/10.3390/en14041150

[188] Lebiocka, M., Montusiewicz, A., Pasieczna-Patkowska, S., & Szaja, A. (2023). Pretreatment of herbal waste using sonication. *Bioresource Technology, 377,* 128932. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128932

[189] Lebiocka, M., Montusiewicz, A., & Szaja, A. (2024). Effect of Inlet Pressure on the Biodegradability Index of Cavitated Herbal Waste. *Energies*, *17*(9), 2023. https://doi.org/10.3390/en17092023

[190] Lee, A., Lewis, D., & Ashman, P. (2014). Microalgal cell disruption by hydrodynamic cavitation for the production of biofuels. *Journal of Applied Phycology, 27*, 1–11. https://doi.org/10.1007/s10811-014-0483-3

[191] Lee, J. M., Jameel, H., & Venditti, R. A. (2010). A comparison of the autohydrolysis and ammonia fiber explosion (AFEX) pretreatments on the subsequent enzymatic hydrolysis of coastal Bermuda grass. *Bioresource Technology, 101*(14), 5449–5458. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.055

[192] Leong, T., Ashokkumar, M., & Kentish, S. (2011). The fundamentals of power ultrasound – A review. *Acoustics Australia, 39*, 54–63.

[193] Levén, L., Nyberg, K., & Schnürer, A. (2012). Conversion of phenols during anaerobic digestion of organic solid waste – A review of important microorganisms and impact of temperature. *Journal of Environmental Management, 95*(Suppl.), S99–S103. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.021

[194] Li, C., Knierim, B., Manisseri, C., Arora, R., Scheller, H. V., Auer, M., Vogel, K. P., Simmons, B. A., & Singh, S. (2010). Comparison of dilute acid and ionic liquid pretreatment of switchgrass: Biomass recalcitrance, delignification and enzymatic saccharification. *Bioresource Technology, 101*(13), 4900–4906. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.066

[195] Li, C., Wang, L., Chen, Z., Li, Y. Y., Wang, R., Luo, X., Cai, G., Yu, Q., & Lu, J. (2015). Ozonolysis pretreatment of maize stover: The interactive effect of sample particle size and moisture on ozonolysis process. *Bioresource Technology, 183*, 240–247. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.042

[196] Li, D., Liu, S., Mi, L., Li, Z., Yuan, Y., Yan, Z., & Liu, X. (2015). Effects of feedstock ratio and organic loading rate on the anaerobic mesophilic co-digestion of rice straw and pig manure. *Bioresource Technology, 187*, 120–127. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.040

[197] Li, J., Baker, T., Sacripante, G. G., Lawton, D. J. W., Marway, H. S., Zhang, H., & Thompson, M. R. (2021). Solvent-free production of thermoplastic lignocellulose from wood pulp by reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers, 270*, 118361. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118361

[198] Li, J., & Huang, C. (2024). Anaerobic co-digestion of corn straw, sewage sludge and fresh leachate: Focusing on synergistic/antagonistic effects and microbial mechanisms. Bioresource Technology, 395, 130414. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.130414

[199] Li, K., Liu, R., & Sun, C. (2015). Comparison of anaerobic digestion characteristics and kinetics of four livestock manures with different substrate concentrations. *Bioresource Technology*, *198*, 133–140. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.151

[200] Li, M., Bussonnière, A., Bronson, M., Xu, Z., & Liu, Q. (2019). Study of Venturi tube geometry on the hydrodynamic cavitation for the generation of microbubbles. *Minerals Engineering, 132*, 268–274. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.001

[201] Li, W., He, X., Chen, Y., Lei, L., Li, F., Zhao, J., Zeng, K., & Ming, J. (2022). Improving antioxidant activity and modifying Tartary buckwheat bran by steam explosion treatment. *LWT, 170*, 114106. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.114106

[202] Li, X., Shi, Y., Kong, W., Wei, J., Song, W., & Wang, S. (2022). Improving enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass by bio-coordinated physicochemical pretreatment—A review. *Energy Reports, 8*, 696–709. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.12.015

[203] Li, Z., Chen, C. H., Liu, T., Mathrubootham, V., Hegg, E. L., & Hodge, D. B. (2013). Catalysis with Cu(II)(bpy) improves alkaline hydrogen peroxide pretreatment. *Biotechnology and Bioengineering, 110*(4), 1078–1086. https://doi.org/10.1002/bit.24793

[204] Lin, Z., Huang, H., Zhang, H., Zhang, L., Yan, L., & Chen, J. (2010). Ball milling pretreatment of corn stover for enhancing the efficiency of enzymatic hydrolysis. *Applied Biochemistry and Biotechnology, 162*(7), 1872–1880. https://doi.org/10.1007/s12010-010-8965-5

[205] Liu, J., Li, R., Shuai, L., You, J., Zhao, Y., Chen, L., Li, M., Chen, L., Huang, L., & Luo, X. (2017). Comparison of liquid hot water (LHW) and high boiling alcohol/water (HBAW) pretreatments for improving enzymatic saccharification of cellulose in bamboo. *Industrial Crops and Products, 107*, 139–148. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.05.035

[206] Liu, L., Shen, Y., Yang, S., Chen, Z., Ji, X., & Zhu, J. (2025). Optimizing caproic acid biosynthesis in anaerobic fermentation of ethanol and butanoic acid: The effects of C/N ratio. *Fermentation, 11*(6), 316. https://doi.org/10.3390/fermentation11060316

[207] Liu, Q., Fan, H., Mou, H., Liu, J., Huang, J., Dong, X., & Song, H. (2021). Preparation and characterization of xylan by an efficient approach with mechanical pretreatments. Industrial Crops and *Products, 165*, 113420. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113420

[208] Liu, X., Wang, F., Li, Y., & Zhao, X. (2024). Coupling pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis with electrochemical reduction of CO_2 for production of formic acid. *Green Chemical Engineering*, 7(1), 70–82. https://doi.org/10.1016/j.gce.2024.09.008

[209] Liu, Y. R., Du, H. S., Wu, Z. Z., Wang, C., Liu, Q., Guo, G., Huo, W. J., Zhang, Y. L., Pei, C. X., & Zhang, S. L. (2020). Branched-chain volatile fatty acids and folic acid accelerated the growth of Holstein dairy calves by stimulating nutrient digestion and rumen metabolism. *Animal, 14*(6), 1176–1183. https://doi.org/10.1017/S1751731119002969

[210] Liu, Y., Watanabe, R., Li, Q., Luo, Y., Tsuzuki, N., Ren, Y., Qin, Y., & Li, Y.-Y. (2025). Enhanced biomethane production by thermophilic high-solid anaerobic co-digestion of rice straw and food waste: Cellulose degradation and microbial structure. *Chemical Engineering Journal, 503*, 158088. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158088

[211] Long, J. H., Aziz, T. N., de los Reyes, F. L., & Ducoste, J. J. (2012). Anaerobic co-digestion of fat, oil, and grease (FOG): A review of gas production and process limitations. *Process Safety and Environmental Protection, 90*(3), 231–245. https://doi.org/10.1016/j.psep.2011.10.001

[212] López González, L. M., Pereda Reyes, I., & Romero Romero, O. (2017). Anaerobic co-digestion of sugarcane press mud with vinasse on methane yield. *Waste Management, 68*, 139–145. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.016

[213] Lu, H., Zhang, L., Yan, M., Wang, K., & Jiang, J. (2022). Screw extrusion pretreatment for high-yield lignocellulose nanofibrils (LCNF) production from wood biomass and non-wood biomass. *Carbohydrate Polymers, 277*, 118897. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118897

[214] Luo, T., Huang, H., Mei, Z., Shen, F., Ge, Y., Hu, G., & Meng, X. (2019). Hydrothermal pretreatment of rice straw at relatively lower temperature to improve biogas production via anaerobic digestion. *Chinese Chemical Letters, 30*, 1349–1353. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.03.018

[215] Ma, F., Zeng, Y., Wang, J., Yang, Y., Yang, X., & Zhang, X. (2013). Thermogravimetric study and kinetic analysis of fungal pretreated corn stover using the distributed activation energy model. *Bioresource Technology, 128*, 417–422. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.144

[216] M'Arimi M.M., Mecha C.A., Kiprop A.K., Ramkat R. (2020). Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production: Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *121*, 109669. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109669

[217] Ma, J. S., Yue, H. M., Li, H. Q., Zhang, J., Zhang, Y. H., Wang, X. L., Gong, S., & Liu, G. Q. (2021). Selective delignification of poplar wood with a newly isolated white-rot basidiomycete Peniophora incarnata T-7 by submerged fermentation to enhance saccharification. *Biotechnology for Biofuels, 14*(1), 135. https://doi.org/10.1186/s13068-021-01986-y

[218] Ma, Y., Yin, Y., & Liu, Y. (2017). A holistic approach for food waste management towards zero-solid disposal and energy/resource recovery. *Bioresource Technology, 228*, 56–61. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.090

[219] Madison, M. J., Coward-Kelly, G., Liang, C., Karim, M. N., Falls, M., & Holtzapple, M. T. (2017). Mechanical pretreatment of biomass–Part I: Acoustic and hydrodynamic cavitation. *Biomass and Bioenergy, 98*, 135–141. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.01.007

[220] Mahari, W. A., Awang, S., Zahariman, N. A. Z., Peng, W., Man, M., Park, Y. K., Lee, J., Sonne, C., & Lam, S. S. (2022). Microwave co-pyrolysis for simultaneous disposal of environmentally hazardous hospital plastic waste, lignocellulosic, and triglyceride biowaste. *Journal of Hazardous Materials*, *423*, 127096. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127096

[221] Mahmoud, M. A., Fan, R., Song, Y., Mahdy, A., Dong, R., & Qiao, W. (2021). Enhancing anaerobic degradation of lignocellulose-rich reed straw by adopting grinding pretreatment and high temperature. *Waste and Biomass Valorization, 12*(11), 6067–6079. https://doi.org/10.1007/s12649-021-01450-w

[222] Mancuso, G., Langone, M., Di Maggio, R., Toscano, A., & Andreottola, G. (2021). Effect of hydrodynamic cavitation on flocs structure in sewage sludge to increase stabilization for efficient and safe reuse in agriculture. *Bioremediation Journal, 26*(1), 41–52. https://doi.org/10.1080/10889868.2021.1900055

[223] M'Arimi, M. M., Mecha, C. A., Kiprop, A. K., & Ramkat, R. (2020). Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production: Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 121*, 109669. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109669

[224] Mancuso, G., Langone, M., Andreottola, G., & Bruni, L. (2019). Effects of hydrodynamic cavitation, low-level thermal and low-level alkaline pre-treatments on sludge solubilisation. *Ultrasonics Sonochemistry*, *59*, 104750. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104750

[225] Mancuso, G., Langone, M., & Andreottola, G. (2020). A critical review of the current technologies in wastewater treatment plants by using hydrodynamic cavitation process: Principles and applications. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 18, 311–333. https://doi.org/10.1007/s40201-020-00444-5

[226] Marin-Batista, J. D., Mohedano, A. F., & de la Rubia, A. (2021). Pretreatment of lignocellulosic biomass with 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate for its eventual valorization by anaerobic digestion. *Resources, 10*(12), 118. https://doi.org/10.3390/resources10120118

[227] Mason, T., & Peters, D. (2003). *Practical sonochemistry: Power ultrasound uses and applications* (wyd. drugie). Sawston: Woodhead Publishing.

[228] Mata-Alvarez, J. (2003). Fundamentals of the anaerobic digestion process. W: J. Mata-Alvarez (ed.), *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes* (s. 1–20). Amsterdam: IWA Publishing.

[229] Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Güiza, M. S., Fonoll, X., Peces, M., & Astals, S. (2014). A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 36*, 412–427. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.039

[230] Mayer-Laigle, C., Blanc, N., Rajaonarivony, R. K., & Rouau, X. (2018). Comminution of dry lignocellulosic biomass, a review: Part I. From fundamental mechanisms to milling behaviour. *Bioengineering, 5*(2), 41. https://doi.org/10.3390/bioengineering5020041

[231] Mbugua, J. K., Mbui, D. N., Mwaniki, J. M., & Mwaura, F. B. (2020). Biochemical methane potential (BMP) of market wastes from Nairobi inoculated with Dagoretti slaughterhouse waste. International Journal of Scientific Research in Science, *Engineering and Technology, 7*, 81–90. https://doi.org/10.32628/IJSRSET207418

[232] Meegoda, J. N., Li, B., Patel, K., & Wang, L. B. (2018). A review of the processes, parameters, and optimization of anaerobic digestion. *International Journal of Environmental Research and Public Health, 15*(10), 2224. https://doi.org/10.3390/ijerph15102224

[233] Meraj, S., Liaquat, R., Naqvi, S. R., Sheikh, Z., Zainab, A., Khoja, A. H., Juchelkova, D., & Atabani, A. (2021). Enhanced methane production from anaerobic co-digestion of wheat straw, rice straw, and sugarcane bagasse: A kinetic analysis. *Applied Sciences, 11*(13), 6069. https://doi.org/10.3390/app11136069

[234] Mevada, J., Devi, S., & Pandit, A. (2019). Large scale microbial cell disruption using hydrodynamic cavitation: Energy saving options. *Biochemical Engineering Journal, 143*, 151–160. https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.12.010

[235] Mingda, L., Bussonnière, A., Bronson, M., Xu, Z., & Liu, Q. (2019). Study of Venturi tube geometry on the hydrodynamic cavitation for the generation of microbubbles. *Minerals Engineering, 132*, 268–274. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.001

[236] Mirmohamadsadeghi, S., Karimi, K., Zamani, A., Amiri, H., & Horváth, I. S. (2014). Enhanced solid-state biogas production from lignocellulosic biomass by organosolv pretreatment. *BioMed Research International, 2014*, 350414. https://doi.org/10.1155/2014/350414

[237] Mittal, A., Katahira, R., Donohoe, B. S., Pattathil, S., Kandemkavil, S., Reed, M. L., Biddy, M. J., & Beckham, G. T. (2017). Ammonia pretreatment of corn stover enables facile lignin extraction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5*(3), 2544–2561. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02892

[238] Mohammadi, M., Alian, M., Dale, B., Ubanwa, B., & Balan, V. (2024). Multifaced application of AFEX-pretreated biomass in producing second-generation biofuels, ruminant animal feed, and value-added bioproducts. Biotechnology Advances, 72, 108341. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2024.108341

[239] Montañés, R., Pérez, M., & Solera, R. (2013). Mesophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge and a lixiviation of sugar beet pulp: Optimisation of the semi-continuous process. *Bioresource Technology, 142*, 655–662. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.017

[240] Montusiewicz, A. (2012). *Współfermentacja osadów ściekowych i wybranych kosubstratów jako metoda efektywnej biometanizacji* (No. 98). Lublin: Politechnika Lubelska. Komitet Inżynierii Środowiska PAN.

[241] Montusiewicz, A., Lebiocka, M., & Szaja, A. (2019). Sposób wstępnej obróbki ziół i odpadów zielarskich (Patent nr B1 232300; Zgłoszenie patentowe nr A1 24217). Politechnika Lubelska. *Wiadomości Urzędu Patentowego, 2019*(6), 1646.

[242] Montusiewicz, A., Pasieczna-Patkowska, S., Lebiocka, M., Szaja, A., & Szymańska-Chargot, M. (2017). Hydrodynamic cavitation of brewery spent grain diluted by wastewater. Chemical Engineering Journal, 313, 946–956. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.132

[243] Montusiewicz, A., Pasieczna-Patkowska, S., Lebiocka, M., Szaja, A., & Szymańska-Chargot, M. (2017). Hydrodynamic cavitation of brewery spent grain diluted by wastewater. *Chemical Engineering Journal, 313,* 946–956. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.132

[244] Morais, N. W. S., Coelho, M. M. H., de Sousa e Silva, A., Silva, F. S. S., Ferreira, T. J. T., Pereira, E. L., & dos Santos, A. B. (2021). Biochemical potential evaluation and kinetic modeling of methane production from six agro-industrial wastewaters in mixed culture. *Environmental Pollution, 280*, 116876. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116876

[245] Morone, A., Chakrabarti, T., & Pandey, R. A. (2018). Effect of chemical input during wet air oxidation pretreatment of rice straw in reducing biomass recalcitrance and enhancing cellulose accessibility. *Korean Journal of Chemical Engineering, 35*(1), 2403–2412. https://doi.org/10.1007/s11814-018-0129-2

[246] Musmarra, D., Prisciandaro, M., Capocelli, M., Karatza, D., Iovino, P., Canzano, S., & Lancia, A. (2016). Degradation of ibuprofen by hydrodynamic cavitation: Reaction pathways and effect of operational parameters. *Ultrasonics Sonochemistry, 29*, 76–83. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.09.002

[247] Nagarajan, S., & Ranade, V. V. (2019). Pretreatment of lignocellulosic biomass using vortex-based devices for cavitation: Influence on biomethane potential. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 58*(35), 15975–15988. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00859

[248] Nagarajan, S., & Ranade, V. V. (2022). Pretreatment of milled and unchopped sugarcane bagasse with vortex based hydrodynamic cavitation for enhanced biogas production. *Bioresource Technology, 361*, 127663. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127663

[249] Nakashima, K., Ebi, Y., Shibasaki-Kitakawa, N., Soyama, H., & Yonemoto, T. (2016). Hydrodynamic cavitation reactor for efficient pretreatment of lignocellulosic biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 55*(7), 1866–1871. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04375

[250] Nalinga, Y., & Legonda, I. (2016). The effect of particle size on biogas production. *International Journal of Innovative Research in Technology and Science, 30*(4), 9–13.

[251] Naliyadhara, N., Kumar, A., Girisa, S., Daimary, U. D., Hegde, M., & Kunnumakkara, A. B. (2022). Pulsed electric field (PEF): Avant-garde extraction escalation technology in food industry. *Trends in Food Science & Technology, 122*, 238–255. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.02.019

[252] Nitsos, C., Lazaridis, P., Mach-Aigner, A., Matis, K., & Triantafyllidis, K. (2019). Increasing the efficiency of lignocellulosic biomass enzymatic hydrolysis: Hydrothermal pretreatment, extraction of surface lignin, wet milling and production of cellulolytic enzymes. *ChemSusChem, 12*(6), 1179–1195. https://doi.org/10.1002/cssc.201802597

[253] Nkuna, R., Roopnarain, A., Rashama, C., Adeleke, R., & Roopnarain, C. (2022). Insights into organic loading rates of anaerobic digestion for biogas production: A review. *Critical Reviews in Biotechnology, 42*(4), 487–507. https://doi.org/10.1080/07388551.2021.1942778

[254] Nowacka, M., Tappi, S., Wiktor, A., Rybak, K., Miszczykowska, A., Czyżewski, J., Drożdżal, K., Witrowa-Rajchert, D., & Tylewicz, U. (2019). The impact of pulsed electric field on the extraction of bioactive compounds from beetroot. *Foods, 8*, 244. https://doi.org/10.3390/foods8070244

[255] Obidziński, S., Joka, M., & Fijoł, O. (2017). Two-stage agglomeration of fine-grained herbal nettle waste. *International Agrophysics, 31*(4), 515–523. https://doi.org/10.1515/intag-2016-0073

[256] Odedina, M. J., Adeyemi, F. O., Oladokun, A. S., & Olomo, O. O. (2020). Biogas production from lignocellulosic waste materials. W: O. Oshin, B. Sogunro, I. Joseph, O. Aluko (eds.), *Reinvigorating Nigerian Universities for Sustainable Development* (s. 116–127). Oyo: Ajayi Crowther University.

[257] Ooshima, H., Aso, K., Harano, Y., & Yamamoto, T. (1984). Microwave treatment of cellulosic materials for their enzymatic hydrolysis. *Biotechnology Letters, 6*, 289–294. https://doi.org/10.1007/BF00129056

[258] Ore, O. T., Akeremale, O. K., Adeola, A. O., Ichipi, E., & Olubodun, K. O. (2023). Production and kinetic studies of biogas from anaerobic digestion of banana and cassava wastes. *Chemistry Africa, 6*, 477–484. https://doi.org/10.1007/s42250-022-00502-5

[259] Osorio-González, C. S., Hegde, K., Brar, S. K., Vezina, P., Gilbert, D., & Avalos-Ramírez, A. (2020). Pulsed-ozonolysis assisted oxidative treatment of forestry biomass for lignin fractionation. *Bioresource Technology, 313*, 123638. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123638

[260] Østby, H., Hansen, L. D., Horn, S. J., Eijsink, V. G. H., & Várnai, A. (2020). Enzymatic processing of lignocellulosic biomass: Principles, recent advances and perspectives. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 47*(9–10), 623–657. https://doi.org/10.1007/s10295-020-02301-8

[261] Ovejero-Pérez, A., Nakasu, P. Y. S., Hopson, C., Costa, J. M., & Hallett, J. P. (2024). Challenges and opportunities on the utilisation of ionic liquid for biomass pretreatment and valorisation. *NPJ Materials Sustainability, 2*(7). https://doi.org/10.1038/s44296-024-00015-x

[262] Ozonek, J. (2010). Zastosowanie zjawiska kawitacji hydrodynamicznej w inżynierii środowiska. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 87. ISBN: 978-83-89293-39-8

[263] Pachapur, V. L., Brar, S. K., & Le Bihan, Y. (2020). Integrated wood biorefinery: Improvements and tailor-made two-step strategies on hydrolysis techniques. *Bioresource Technology, 299*, 122632. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122632

[264] Padoley, K. V., Saharan, V. K., Mudliar, S. N., Pandey, S. N., & Pandit, A. B. (2012). Cavitationally induced biodegradability enhancement of a distillery wastewater. *Journal of Hazardous Materials, 219–220*, 69–74. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.054

[265] Palacios-Ruiz, B., Méndez-Acosta, H. O., Alcaraz-González, V., González-Álvarez, V., & Pelayo-Ortiz, C. (2008). Regulation of volatile fatty acids and total alkalinity in anaerobic digesters. *IFAC Proceedings Volumes, 41*(2), 13611–13616. https://doi.org/10.3182/20080706-5-KR-1001.02305

[266] Panigrahi, S., & Dubey, B. K. (2019). Electrochemical pretreatment of yard waste to improve biogas production: Understanding the mechanism of delignification, and energy balance. *Bioresource Technology, 292*, 121958. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121958

[267] Panigrahi, S., Sharma, H. B., Tiwari, B. R., Krishna, N. V., Ghangrekar, M. M., & Dubey, B. K. (2021). Insight into understanding the performance of electrochemical pretreatment on improving anaerobic biodegradability of yard waste. *Renewable Energy, 180*, 1166–1178. https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.08.123

[268] Parvathy Eswari, A., Kannah, Y. R., Kavitha, S., & Rajesh Banu, J. (2023). Recent insight into anaerobic digestion of lignocellulosic biomass for cost-effective bioenergy generation. *e-Prime – Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy, 3*, 100119. https://doi.org/10.1016/j.prime.2023.100119

[269] Patil, P. B., Bhandari, V. M., & Ranade, V. V. (2021). Improving efficiency for removal of ammoniacal nitrogen from wastewaters using hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry, 70*, 105306. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105306

[270] Patil, P. B., Bhandari, V. M., & Ranade, V. V. (2021). Wastewater treatment and process intensification for degradation of solvents using hydrodynamic cavitation. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification, 166*, 108485. https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108485

[271] Patil, P. N., Gogate, P. R., Csoka, L., Dregelyi-Kiss, A., & Horvath, M. (2016). Intensification of biogas production using pretreatment based on hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry, 30*, 79–86. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.11.009

[272] Paudel, S. R., Banjara, S. P., Choi, O. K., Park, K. Y., Kim, Y. M., & Lee, J. W. (2017). Pretreatment of agricultural biomass for anaerobic digestion: Current state and challenges. *Bioresource Technology, 245*, 1194–1205. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.182.

[273] Paul, M., Pandey, N. K., Banerjee, A., Shroti, G. K., Tomer, P., Gazara, R. K., Thatoi, H., Bhaskar, T., Hazra, S., & Ghosh, D. (2023). An insight into omics analysis and metabolic pathway engineering of lignin-degrading enzymes for enhanced lignin valorization. *Bioresource Technology, 379*, 129045. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129045

[274] Pawar, S., Uma, K., & Theodore, T. (2024). Development of biochar using herbal industry waste for removal of hexavalent chromium from aqueous solution: Column study. *Results in Chemistry, 10*, 101713. https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101713

[275] Pečar, D., Pohleven, F., & Goršek, A. (2020). Kinetics of methane production during anaerobic fermentation of chicken manure with sawdust and fungi pre-treated wheat straw. Waste Management, 102, 170–178. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.046

[276] Pellera, F. M., & Gidarakos, E. (2018). Chemical pretreatment of lignocellulosic agroindustrial waste for methane production. *Waste Management, 71*, 689–703. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.038

[277] Pérez-Rodríguez, N., García-Bernet, D., & Domínguez, J. M. (2017). Extrusion and enzymatic hydrolysis as pretreatments on corn cob for biogas production. *Renewable Energy, 107*, 597–603. https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.030

[278] Petkovšek, M., Mlakar, M., Levstek, M., Stražar, M., Širok, B., & Dular, M. (2015). A novel rotation generator of hydrodynamic cavitation for waste-activated sludge disintegration. *Ultrasonics Sonochemistry, 26*, 372–379. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.01.006

[279] Potdukhe, R. M., Sahu, N., Kapley, A., & Kumar, R. (2021). Co-digestion of waste activated sludge and agricultural straw waste for enhanced biogas production. *Bioresource Technology Reports, 15*, 100769. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100769

[280] Prado, C. A., Antunes, F. A. F., Rocha, T. M., Sánchez-Muñoz, S., Barbosa, F. G., Terán-Hilares, R., Cruz-Santos, M. M., Arruda, G. L., da Silva, S. S., & Santos, J. C. (2022). A review on recent developments in hydrodynamic cavitation and advanced oxidative processes for pretreatment of lignocellulosic materials. *Bioresource Technology, 345*, 126458. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126458

[281] Prado, C. A., Loureiro, B. M. S., Arruda, G. L., Santos, J. C., & Chandel, A. K. (2024). Hydrodynamic cavitation assisted pretreatment of sugarcane bagasse in the presence of yeast cell mass for the production of sugars and their use for biopigments production by *Monascus ruber*. *Biomass and Bioenergy, 190*, 107434. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107434

[282] Prem, E. M., Schwarzenberger, A., Markt, R., & Wagner, A. O. (2023). Effects of phenyl acids on different degradation phases during thermophilic anaerobic digestion. *Frontiers in Microbiology, 14*, 1087043. https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1087043

[283] Putranto, A. W., Abida, S. H., & Adrebi, K. (2021). Lignocellulosic analysis of corncob biomass by using non-thermal pulsed electric field-NaOH pretreatment. W: A. Ulvan, D. A. Iryani, M. Ulvan, E. L. Widiastuti (eds.), *Proceedings of the International Conference on Sustainable Biomass (ICSB 2019)*. Advances in Engineering Research, 202. Amsterdam/Paris: Atlantis Press. https:// 10.2991/aer.k.210603.049

[284] Qi, W., He, C., Wang, Q., Liu, S., Yu, Q., & Wang, W. (2018). Carbon-based solid acid pretreatment in corncob saccharification: Specific xylose production and efficient enzymatic hydrolysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 6*(3). https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03959

[285] Qi, X., Yan, L., Shen, F., & Qiu, M. (2019). Mechanochemical-assisted hydrolysis of pretreated rice straw into glucose and xylose in water by weakly acidic solid catalyst. *Bioresource Technology, 273*, 687–691. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.011

[286] Rahmani, A. M., Tyagi, V. K., Gunjyal, N., Kazmi, A. A., Ojha, C. S. P., & Moustakas, K. (2023). Hydrothermal and thermal-alkali pretreatments of wheat straw: Co-digestion, substrate solubilization, biogas yield and kinetic study. *Environmental Research, 216*(1), 114436. https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114436

[287] Ramachandran, V., Ismail, F. S., Noor, M. J. M. M., Akhir, F. N. M. D., Othman, N., Zakaria, Z., & Hara, H. (2020). Extraction and intensive conversion of lignocellulose from oil palm solid waste into lignin monomer by the combination of hydrothermal pretreatment and biological treatment. *Bioresource Technology Reports, 11*, 100456. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100456

[288] Rani, P., Pathak, V. V., & Bansal, M. (2021). Co-digestion of wheat straw and animal manure pretreated with calcium hydroxide for biomethane production: Kinetic study. Current Research in Green and Sustainable Chemistry, 4, 100145. https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100145

[289] Ranjbar F.M., Karrabi M., Shahnavaz B. (2022). Bioconversion of wheat straw to energy via anaerobic co-digestion with cattle manure in batch-mode bioreactors (Experimental investigation and kinetic modeling). *Fuel*, *320*, 123946. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123946

[290] Real Pérez, C., Alcalá González, M. D., Romero Sarria, F., Hidalgo López, M. C., & Córdoba Gallego, J. M. (2024). Investigating the room- and cryo-milling impact in lignocellulosic biomass and its consequence over pyrolysis and oxidative treatments. *Journal of Cleaner Production, 437*, 140761. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140761

[291] Rodrigues, R. S., de Almeida, M. N., Maitan-Alfenas, G. P., Ventorim, R. Z., Sartori, S. R., Visser, E. M., Guimarães, V. M., & de Rezende, S. T. (2021). Brachiaria brizantha grass as a feedstock for ethanol production. *Brazilian Archives of Biology and Technology, 64*, 1–13. https://doi.org/10.1590/1678-4324-2021200397

[292] Rojas-Sossa, J. P., Zhong, Y., Valenti, F., Blackhurst, J., Marsh, T., Kirk, D., Fang, D., Dale, B., & Liao, W. (2019). Effects of ammonia fiber expansion (AFEX) treated corn stover on anaerobic microbes and corresponding digestion performance. *Biomass and Bioenergy, 127*, 105263. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105263

[293] Rossi, E., Becarelli, S., Pecorini, I., Di Gregorio, S., & Iannelli, R. (2022). Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste in plug-flow reactors: Focus on bacterial community metabolic pathways. *Water, 14*(2), 195. https://doi.org/10.3390/w14020195

[294] Roubinek, O. K., Wilinska-Lisowska, A., Jasinska, M., Chmielewski, A. G., & Czerwionka, K. (2023). Production of biogas from distillation residue as a waste material from the distillery industry in Poland. *Energies, 16*(7), 3063. https://doi.org/10.3390/en16073063

[295] Roy, K., & Moholkar, V. S. (2020). Sulfadiazine degradation using hybrid AOP of heterogeneous Fenton/persulfate system coupled with hydrodynamic cavitation. *Chemical Engineering Journal, 386*, 121294. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.170

[296] Roy, S., Dikshit, P. K., Sherpa, K. C., Singh, A., Jacob, S., & Rajak, R. C. (2021). Recent nanobiotechnological advancements in lignocellulosic biomass valorization: A review. *Journal of Environmental Management, 297*, 113422. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113422

[297] Safavi, S. M., & Unnthorsson, R. (2017). Methane yield enhancement via electroporation of organic waste. *Waste Management, 66*, 61–69. https://doi.org/ 10.1016/j.wasman.2017.02.032

[298] Saharan, V. K., Badve, M. P., & Pandit, A. B. (2011). Degradation of Reactive Red 120 dye using hydrodynamic cavitation. *Chemical Engineering Journal, 178*, 100–107. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.018

[299] Saharan, V. K., Rizwani, M. A., Malani, A. A., & Pandit, A. B. (2013). Effect of geometry of hydrodynamically cavitating device on degradation of orange-G. *Ultrasonics Sonochemistry, 20*(1), 345–353. https://doi.org/ 10.1016/j.ultsonch.2012.08.011

[300] Sai Bharadwaj, A. V. S. L., Dev, S., Zhuang, J., Wang, Y., Yoo, C. G., Jeon, B.-H., Aggarwal, S., Park, S. H., & Kim, T. H. (2023). Review of chemical pretreatment of lignocellulosic biomass using low-liquid and low-chemical catalysts for effective bioconversion. *Bioresource Technology, 368*, 128339. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128339

[301] Sakar, S., Yetilmezsoy, K., & Kocak, E. (2009). Anaerobic digestion technology in poultry and livestock waste treatment—A literature review. *Waste Management & Research, 27*(1), 3–18. https://doi.org/10.1177/0734242X07079060

[302] Salama, E. S., Saha, S., Kurade, M. B., Dev, S., Chang, S. W., & Jeon, B.-H. (2019). Recent trends in anaerobic co-digestion: Fat, oil, and grease (FOG) for enhanced biomethanation. *Progress in Energy and Combustion Science, 70*, 22–42. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.08.002

[303] Salapa, I., Topakas, E., & Sidiras, D. (2018). Simulation and optimization of barley straw organosolv pretreatment. *Industrial Crops and Products, 113*, 80–88. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.01.018

[304] Sanchez, C. (2009). Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances, 27*(2), 185–194. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.001

[305] Sankaran, R., Parra Cruz, R. A., Pakalapati, H., Show, P. L., Ling, T. C., Chen, W., & Tao, Y. (2020). Recent advances in the pretreatment of microalgal and lignocellulosic biomass: A comprehensive review. *Bioresource Technology, 298*, 122476. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122476

[306] Sar, T., Arifa, V. H., Hilmy, M. R., & others. (2022). Organosolv pretreatment of oat husk using oxalic acid as an alternative organic acid and its potential applications in biorefinery. *Biomass Conversion and Biorefinery, 15*, 29983–29992. https://doi.org/10.1007/s13399-022-02408-1

[307] Saritha, M., Arora, A., & Lata. (2012). Biological pretreatment of lignocellulosic substrates for enhanced delignification and enzymatic digestibility. *Indian Journal of Microbiology, 52*(2), 122–130. https://doi.org/10.1007/s12088-011-0199-x

[308] Sasmal, S., Goud, V. V., & Mohanty, K. (2012). Ultrasound assisted lime pretreatment of lignocellulosic biomass toward bioethanol production. *Energy & Fuels, 26*(6), 3777–3784. https://doi.org/10.1021/ef300669w

[309] Scelsi, E., Angelini, A., & Pastore, C. (2021). Deep eutectic solvents for the valorization of lignocellulosic biomasses towards fine chemicals. *Biomass, 1*(1), 29–59. https://doi.org/10.3390/biomass1010003

[310] Schultz-Jensen, N., Thygesen, A., Leipold, F., Thomsen, S. T., Roslander, C., Lilholt, H., & Bjerre, A. B. (2013). Pretreatment of the macroalgae *Chaetomorpha linum* for the production of bioethanol – Comparison of five pretreatment technologies. *Bioresource Technology, 140*, 36–42. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.060

[311] Shah, T. A., Ali, S., Afzal, A., & Tabassum, R. (2018). Effect of alkalis pretreatment on lignocellulosic waste biomass for biogas production. International Journal of Renewable Energy Research, 8(3), Article 3, 1318–1326

[312] Shamjuddin, A., Ab Rasid, N. S., Michele Raissa, M. M., Abu Zarin, M. A., Wan Omar, W. N. N., Syahrom, A., Januddi, M. A. F. M. S., & Amin, N. A. S. (2021). Kinetic and dynamic analysis of ozonolysis pre-treatment of empty fruit bunch in a well-mixed reactor for sugar production. *Energy Conversion and Management, 244*, 114526. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114526

[313] Sharma, A., Ghosh, A., Pandey, R. A., & Mudliar, S. N. (2015). Wet air oxidation pretreatment of mixed lignocellulosic biomass to enhance enzymatic convertibility. *Korean Journal of Chemical Engineering, 53*(2), 216–223. https://doi.org/10.9713/kcer.2015.53.2.216

[314] Shukla, A., Kumar, D., Girdhar, M., Kumar, A., Goyal, A., Malik, T., & Mohan, A. (2023). Strategies of pretreatment of feedstocks for optimized bioethanol production: Distinct and integrated approaches. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts, 16*(44), 1–33. https://doi.org/10.1186/s13068-023-02295-2

[315] Siddhu, M. A. H., Li, J., Zhang, J., Huang, Y., Wang, W., Chen, C., & Liu, G. (2016). Improve the anaerobic biodegradability by copretreatment of thermal alkali and steam explosion of lignocellulosic waste. *BioMed Research International, 2016*, 2786598. https://doi.org/10.1155/2016/2786598

[316] Sillero, L., Solera, R., & Perez, M. (2024). Effect of temperature and bagasse addition on anaerobic co-digestion of brewery waste by biochemical methane potential test. *Fuel, 357*(B), 129737. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129737

[317] Sills, D. L., & Gossett, J. M. (2012). Using FTIR spectroscopy to model alkaline pretreatment and enzymatic saccharification of six lignocellulosic biomasses. *Biotechnology and Bioengineering, 109*(4), 894–903. https://doi.org/10.1002/bit.24376

[318] Sim, X. Y., He, N., Mohamed Abdul, P., Yeap, S. K., Hui, Y. W., Tiang, M. F., Luthfi, A. A. I., Manaf, S. F. A., Bukhari, N. A., Silvamany, H., & Tan, J. P. (2024). Fermentable sugar recovery from durian peel by using ultrasound-assisted chemical pretreatment. *Ultrasonics Sonochemistry, 104*, 106811. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.106811

[319] Simangunsong, E., Ziegler-Devin, I., Chrusciel, L., Girods, P., Wistara, N. J., & Brosse, N. (2020). Steam explosion of beech wood: Effect of the particle size on the xylans recovery. *Waste and Biomass Valorization, 11*, 625–633. https://doi.org/10.1007/s12649-018-0522-4

[320] Simonic, M., Goricanec, D., & Urbancl, D. (2020). Impact of torrefaction on biomass properties depending on temperature and operation time. *Science of The Total Environment, 740*, 140086. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140086

[321] Simpson, A., & Ranade, V. V. (2018). Modelling of hydrodynamic cavitation with orifice: Influence of different orifice designs. Chemical Engineering Research and Design, 136, 698–711. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.06.014

[322] Singh, J., Suhag, M., & Dhaka, A. (2015). Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: A review. *Carbohydrate Polymers, 117*, 624–631. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.012

[323] Sirohi, R., Ummalyma, S. B., Sagar, N. A., Sharma, P., Awasthi, M. K., Badgujar, P. C., Madhavan, A., Rajasekharan, R., Sindhu, R., & Sim, S. J. (2021). Strategies and advances in the pretreatment of microalgal biomass. *Journal of Biotechnology, 341*, 63–75. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2021.09.010

[324] Sitotaw, Y. W., Habtu, N. G., & Gebreyohannes, A. Y. (2023). Ball milling as an important pretreatment technique in lignocellulose biorefineries: A review. *Biomass Conversion and Biorefinery, 13*, 15593–15616. https://doi.org/10.1007/s13399-021-01800-7

[325] Solarte-Toro, J. C., Romero-García, J. M., Martínez-Patiño, J. C., Ruiz-Ramos, E., Castro-Galiano, E., & Cardona-Alzate, C. A. (2019). Acid pretreatment of lignocellulosic biomass for energy vectors production: A review focused on operational conditions and techno-economic assessment for bioethanol production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 107*, 587–601. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.024

[326] Solé-Bundó, M., Eskicioglu, C., Garfí, M., Carrère, H., & Ferrer, I. (2017). Anaerobic co-digestion of microalgal biomass and wheat straw with and without thermo-alkaline pretreatment. *Bioresource Technology, 237*, 89–98. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.151

[327] Song, Y., Hou, R., Liu, Z., Liu, J., Zhang, W., & Zhang, L. (2022). Cavitation characteristics analysis of a novel rotor-radial groove hydrodynamic cavitation reactor. *Ultrasonics Sonochemistry, 86*, 106028. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106028

[328] Song, Y., Qiao, W., Westerholm, M., Huang, G., Taherzadeh, M. J., & Dong, R. (2023). Microbiological and technological insights on anaerobic digestion of animal manure: A review. *Fermentation, 9*(5), 436. https://doi.org/10.3390/fermentation9050436

[329] Sousa, S., Duarte, E., Mesquita, M., & Saraiva, S. (2021). Energetic valorization of cereal and exhausted coffee wastes through anaerobic co-digestion with pig slurry. *Frontiers in Sustainable Food Systems, 5*, 642244. https://doi.org/10.3389/fsufs.2021.642244

[330] Speight, J. G. (2020). Non–fossil fuel feedstocks. W: J. G. Speight (ed.), *The Refinery of the Future* (2nd ed., s. 343–389). Cambridge: Gulf Professional Publishing.

[331] Subhedar, P. B., Ray, P., & Gogate, P. R. (2018). Intensification of delignification and subsequent hydrolysis for the fermentable sugar production from lignocellulosic biomass using ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry, 40*(Part B), 140–150. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.01.030

[332] Sun, J., Zhang, L., & Loh, K.-C. (2025). Revisiting alkali pretreatment to transform lignocellulose fermentation with integration of bioprocessible lignin. *Waste Management, 192*, 82–90. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2024.11.035

[333] Sun, X., Liu, J., Ji, L., Wang, G., Zhao, S., Yoon, J. Y., & Chen, S. (2020). A review on hydrodynamic cavitation disinfection: The current state of knowledge. *Science of The Total Environment, 737*, 139606. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139606

[334] Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresource Technology, 83*(1), 1–11. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00212-7

[335] Syazmi, Z. A. H. S., Osman, N. B., & Yusup, S. (2022). Pretreatment of fiber-based biomass material for lignin extraction. W: S. Yusup & N. A. Rashidi (ed.), *Value-chain of biofuels. Fundamentals, Technology, and Standardization* (s. 105–135). Amsterdam/Cambridge, MA: Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824388-6.00024-5

[336] Szaja, A., & Montusiewicz, A. (2019). Enhancing the co-digestion efficiency of sewage sludge and cheese whey using brewery spent grain as an additional substrate. *Bioresource Technology, 291*, 121863. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121863

[337] Szaja, A., Montusiewicz, A., & Lebiocka, M. (2022). Challenges of hydrodynamic cavitation of organic wastes. *Applied Sciences, 12*(15), 1–14. https://doi.org/10.3390/app12157426

[338] Szaja, A., Montusiewicz, A., Lebiocka, M., & Skrzypiec, J. (2023). An application of orifice hydrodynamic cavitation reactor for tertiary treatment of wastewater treatment plant effluents. *Advances in Science and Technology Research Journal, 17*(6), 98–107. https://doi.org/10.12913/22998624/173980

[339] Szwarc, D., & Głowacka, K. (2021). Increasing the biogas potential of rapeseed straw using pulsed electric field pre-treatment. *Energies*, 14(24), 8307. https://doi.org/10.3390/en14248307

[340] Szwarc, D., Nowicka, A., & Zieliński, M. (2023). Comparison of the effects of pulsed electric field disintegration and ultrasound treatment on the efficiency of biogas production from chicken manure. *Applied Sciences, 13*(14), 8154. https://doi.org/10.3390/app13148154

[341] Tahangavelu, K., Desikan, R., Taran, O. P., & Uthandi, S. (2018). Delignification of corncob via combined hydrodynamic cavitation and enzymatic pretreatment: Process optimization by response surface methodology. *Biotechnology for Biofuels, 11*, 203. https://doi.org/10.1186/s13068-018-1204-y

[342] Taherdanak, M., Zilouei, H., & Karimi, K. (2016). The influence of dilute sulfuric acid pretreatment on biogas production from wheat plant. *International Journal of Green Energy, 13*(11), 1129–1134. https://doi.org/10.1080/15435075.2016.1175356

[343] Tao, L., Huang, H., Mei, Z., Shen, F., Ge, Y., Hu, G., & Meng, X. (2019). Hydrothermal pretreatment of rice straw at relatively lower temperature to improve biogas production *via* anaerobic digestion. *Chinese Chemical Letters, 30*(6), 1712–1716. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.03.018

[344] Teacă, C. A., Roşu, D., Bodîrlău, R., & Roşu, L. (2013). Structural changes in wood under artificial UV light irradiation determined by FTIR spectroscopy and color measurements – A brief review. *BioResources, 8*(1), 1478–1507. https://doi.org/10.15376/biores.8.1.1478-1507

[345] Terán-Hilares, R., Almeida, G. F., Ahmed, M. A., Antunes, F. A. F., Silva, S. S., Han, J., & Santos, J. C. (2017). Hydrodynamic cavitation as an efficient pretreatment method for lignocellulosic biomass: A parametric study. *Bioresource Technology, 235*, 301–308. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.125

[346] Terán-Hilares, R., Dionízio, R. M., Muñoz, S. S., Prado, C. A., de Sousa Jr., R. S., da Silva, S. S., & Santos, J. C. (2020). Hydrodynamic cavitation-assisted continuous pre-treatment of sugarcane bagasse for ethanol production: Effects of geometric parameters of the cavitation device. *Ultrasonics Sonochemistry, 63*, 104931. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104931

[347] Terán-Hilares, R., Dionízio, R. M., Prado, C. A., Ahmed, M. A., da Silva, S. S., & Santos, J. C. (2019). Pretreatment of sugarcane bagasse using hydrodynamic cavitation technology: Semi-continuous and continuous process. *Bioresource Technology, 290*, 121777. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121777

[348] Terán Hilares, R., dos Santos, J. C., Ahmed, M. A., Jeon, S. H., da Silva, S. S., & Han, J.-I. (2016). Hydrodynamic cavitation-assisted alkaline pretreatment as a new approach for sugarcane bagasse biorefineries. *Bioresource Technology, 214*, 609–614. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.004

[349] Thangavelu, K., Desikan, R., Taran, O. P., & Uthandi, S.. (2018). Delignification of corncob via combined hydrodynamic cavitation and enzymatic pretreatment: Process optimization by response surface methodology. *Biotechnology for Biofuels, 11*, 203. https://doi.org/10.1186/s13068-018-1204-y

[350] Tian, X., Dai, L., Wang, Y., Zeng, Z., Zhang, S., Jiang, L., Yang, X., Yue, L., Liu, Y., & Ruan, R. (2020). Influence of torrefaction pretreatment on corncobs: A study on fundamental characteristics, thermal behavior, and kinetic. *Bioresource Technology, 297*, 122490. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122490

[351] Toghiani, J., Malekzadeh, S., Jamali, N., Afsham, N., Fallah, N., Mahboubi Soufiani, A., Nasernejad, B., Taherzadeh, M., & Oladzad, S. (2024). Novel advanced oxidation processes (AOPs) as lignocellulosic biomass pretreatment approaches and their sustainability assessment: A review. *Current Pollution Reports, 10*, 207–246. https://doi.org/10.1007/s40726-024-00295-w

[352] Travaini, R., Martín-Juárez, J., Lorenzo-Hernando, A., & Bolado-Rodríguez, S. (2016). Ozonolysis: An advantageous pretreatment for lignocellulosic biomass revisited. *Bioresource Technology, 199*, 2–12. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.143

[353] Travaini, R., Otero, M. D. M., Coca, M., Da-Silva, R., & Bolado, S. (2013). Sugarcane bagasse ozonolysis pretreatment: Effect on enzymatic digestibility and inhibitory compound formation. *Bioresource Technology, 133*, 332–339. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.133

[354] Tsai, M.-H., Lee, W.-C., Kuan, W.-C., Sirisansaneeyakul, S., & Savarajara, A. (2018). Evaluation of different pretreatments of Napier grass for enzymatic saccharification and ethanol production. *Energy Science & Engineering, 6*, 683–692. https://doi.org/10.1002/ese3.243

[355] Tsalagkas, D., Börcsök, Z., Pásztory, Z., Gogate, P., & Csóka, L. (2021). Assessment of the papermaking potential of processed *Miscanthus* × *giganteus* stalks using alkaline pre-treatment and hydrodynamic cavitation for delignification. *Ultrasonics Sonochemistry, 72*, 105462. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105462

[356] Tsapekos, P., Kougias, P. G., & Angelidaki, I. (2018). Mechanical pretreatment for increased biogas production from lignocellulosic biomass: Predicting the methane yield from structural plant components. *Waste Management, 78*, 903–910. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.07.017

[357] Ugwu, S. N., & Enweremadu, C. C. (2019). Biodegradability and kinetic studies on biomethane production from okra (*Abelmoschus esculentus*) waste. *South African Journal of Science, 115*(7/8), 5.

[358] Usmani, Z., Sharma, M., Awasthi, A. K., Lukk, T., Tuohy, M. G., Gong, L., Nguyen-Tri, P., Goddard, A. D., Bill, R. M., Nayak, S. C., & Gupta, V. K. (2021). Lignocellulosic biorefineries: The current state of challenges and strategies for efficient commercialization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 148*, 111258. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111258

[359] Valchev, D., Ribarova, I., Borisov, B., Radovanov, V., Lyubomirova, V., Kostova, I., Dimova, G., Karpuzova, O., & Lazarova, S. (2024). Valuable elements in sludge from eight municipal wastewater treatment plants in relation to their recovery potential. *Environmental Sciences Europe, 36*(11). https://doi.org/10.1186/s12302-023-00837-x

[360] Valentin, M. T., Ciolkosz, D., Białowiec, A. (2024). Influence of inoculum-to-substrate ratio on biomethane production via anaerobic digestion of biomass. *Environmental Microbiology Reports, 16*(6), e70009. https://doi.org/10.1111/1758-2229.70009

[361] van der Westhuizen, L., Rorke, D. C., & Görgens, J. F. (2024). Exploring the impact of steam explosion pretreatment on the binding characteristics of coal-biomass briquettes: A study on lignocellulose type and fibre morphology. *Waste and Biomass Valorization 16*, 281–297. https://doi.org/10.1007/s12649-024-02647-5

[362] Vandenbossche, V., Brault, J., Vilarem, G., Hernández-Meléndez, O., Vivaldo-Lima, E., Hernández-Luna, M., Barzana, E., Duque, A., Manzanares, P., & Ballesteros, M. (2014). A new lignocellulosic biomass deconstruction process combining thermo-mechano chemical action and bio-catalytic enzymatic hydrolysis in a twin-screw extruder. *Industrial Crops and Products, 55*, 258–266. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.02.022

[363] Varongchayakul, S., Tinrung, N., Lerdlattaporn, R., Songkasiri, W., & Chaiprasert, P. (2022). Evaluation of methane production from liquid hot water pretreated *Paspalum atratum* and *Brachiaria ruziziensis* as alternative energy substrates. *Industrial Crops and Products, 180*, 114784. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114784

[364] Vázquez-Fernández, A., Suárez-Ojeda, M. E., & Carrera, J. (2024). Differences on carboxylic acids bioproduction from soluble carbohydrates or proteins in a sequencing batch reactor: Deciphering the influence of the volumetric and specific organic loading rate. *Journal of Water Process Engineering, 66*, 106045. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106045

[365] Verdini, F., Crudo, D., Bosco, V., Kamler, A. V., Cravotto, G., & Calcio Gaudino, E. (2024). Advanced processes in water treatment: Synergistic effects of hydrodynamic cavitation and cold plasma on Rhodamine B dye degradation. *Processes, 12*(10), 2128. https://doi.org/10.3390/pr12102128

[366] Victorin, M., Davidsson, Å., & Wallberg, O. (2020). Characterization of mechanically pretreated wheat straw for biogas production. *BioEnergy Research, 13*, 833–844. https://doi.org/10.1007/s12155-020-10126-7

[367] Vijande, C., Bevilacqua, R., Balboa, S., & Carballa, M. (2024). Altering operational conditions during protein fermentation to volatile fatty acids modifies the associated bacterial community. *Microbial Biotechnology, 17*(6), e14505. https://doi.org/10.1111/1751-7915.14505

[368] Villamil, J. A., Mohedano, A. F., Rodriguez, J. J., & de la Rubia, M. A. (2018). Valorisation of the liquid fraction from hydrothermal carbonisation of sewage sludge by anaerobic digestion. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 93*(2), 450–456. https://doi.org/10.1002/jctb.5375

[369] Wang, B., Wang, T., & Su, H. (2021). Hydrodynamic cavitation (HC) degradation of tetracycline hydrochloride (TC). Separation and Purification Technology, 282, 120095. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120095

[370] Wang, D., Xin, Y., Shi, H., Ai, P., Yu, L., Li, X., Chen, S. (2019). Closing ammonia loop in efficient biogas production: Recycling ammonia pretreatment of wheat straw. *Biosystems Engineering, 180*, 182–190. https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2019.02.010

[371] Wang, F.-L., Li, S., Sun, Y.-X., Han, H.-Y., Zhang, B.-X., Hu, B.-Z., Gao, Y.-F., & Hu, X.-M. (2017). Ionic liquids as efficient pretreatment solvents for lignocellulosic biomass. *RSC Advances, 7*(76), 47990–47998. https://doi.org/10.1039/C7RA08110C

[372] Wang, H., Srinivasan, R., Yu, F., Steele, P., Li, Q., & Mitchell, B. (2011). Effect of acid, alkali, and steam explosion pretreatments on characteristics of bio-oil produced from pinewood. *Energy & Fuels, 25*(8). https://doi.org/10.1021/ef2004909

[373] Wang, L., Fan, J., Gan, L., Zeng, X., Lin, L., & Liu, J. (2024). Thermostatic microwave-assisted pretreatment of corn stover at atmospheric pressure to enhance saccharification. *Biomass and Bioenergy, 188*, 107343. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107343

[374] Wang, S., Sun, J., Chen, M., Hou, X., & Gao, Z. (2021). Effect of Fenton pretreatment on enzymatic hydrolysis of poplar. *BioResources, 16*(1), 1980–1987. https://doi.org/10.15376/biores.16.1.1980-1987

[375] Wang, Y.-Z., Zhang, L., Xu, T., & Ding, K. (2017). Improving lignocellulose enzymatic saccharification in a bioreactor with an applied electric field. *Industrial Crops and Products, 109*, 404–409. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.08.061

[376] Weiland, P. (2010). Biogas production: Current state and perspectives. Applied Microbiology and Biotechnology, 85(4), 849–860. https://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7

[377] Wen, P., Chu, J., Zhu, J., Xu, Y., & Zhang, J. (2022). Highly selective delignification of poplar by hydrogen peroxide–ethyl acetate pretreatment at room temperature. *Renewable Energy, 188*, 1022–1028. https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.02.094

[378] Wittner, N., Slezsák, J., Broos, W., Geerts, J., Gergely, S., Vlaeminck, S. E., & Cornet, I. (2023). Rapid lignin quantification for fungal wood pretreatment by ATR-FTIR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 285*, 121912. https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121912

[379] Woiciechowski, A. L., Dalmas Neto, C. J., Porto de Souza, L., Vandenberghe, L., de Carvalho Neto, D. P., Novak Sydney, A. C., Letti, L. A. J., Karp, S. G., Zevallos Torres, L. A., & Soccol, C. R. (2020). Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance – Conventional processing and recent advances. *Bioresource Technology*, 304, 122848. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122848

[380] Wu, D., Li, L., Peng, Y., Yang, P., Peng, X., Sun, Y., & Wang, X. (2021). State indicators of anaerobic digestion: A critical review on process monitoring and diagnosis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 148*, 111260. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111260

[381] Wu, D., Wei, Z., Zhao, Y., Zhao, X., Mohamed, T. A., Zhu, L., Wu, J., Meng, Q., Yao, C., & Zhao, R. (2019). Improved lignocellulose degradation efficiency based on Fenton pretreatment during rice straw composting. *Bioresource Technology, 294*, 122132. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122132

[382] Wu, Q., Zhang, Y., Zhao, L., Wei, Z., Song, C., Pang, C., & Pang, X. (2025). Strategies for efficient degradation of lignocellulose from straw: Synergistic effects of acid-base pretreatment and functional microbial agents in composting. *Chemical Engineering Journal, 508*, 161048. https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.161048

[383] Wyman, V., Henríquez, J., Palma, C., & Carvajal, A. (2018). Lignocellulosic waste valorisation strategy through enzyme and biogas production. *Bioresource Technology, 247*, 402–411. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.055

[384] Xia, Y., Zan, H., Deng, S., Zhou, Y., & Fan, M. (2024). Fungal and enzymatic pretreatments of bamboo lignocellulose towards high-strength biocomposites: Biological macromolecule/enzyme interaction and bonding enhancement. *International Journal of Biological Macromolecules, 282*(5), 137363. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.137363

[385] Xin, S., Huang, F., Liu, X., Mi, T., & Xu, Q. (2019). Torrefaction of herbal medicine wastes: Characterization of the physicochemical properties and combustion behaviors. *Bioresource Technology, 287*, 121408. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121408

[386] Xu, C. F., Su, X., Wang, J. H., Zhang, F. Z., Shen, G. N., Yuan, Y., Yan, L., Tang, H. Z., Song, F. Q., & Wang, W. D. (2021). Characteristics and functional bacteria in a microbial consortium for rice straw lignin-degrading. *Bioresource Technology, 331*, 125066. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125066

[387] Xu, H., Yun, S., Wang, C., Wang, Z., Han, F., Jia, B., Chen, J., & Li, B. (2020). Improving performance and phosphorus content of anaerobic co-digestion of dairy manure with aloe peel waste using vermiculite. *Bioresource Technology, 301*, 122753. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122753

[388] Yan, D., Ji, Q., Yu, X., Li, M., Fakayode, O. A., Yagoub, A. E. A., Chen, L., & Zhou, C. (2021). Multimode-ultrasound and microwave assisted natural ternary deep eutectic solvent sequential pretreatments for corn straw biomass deconstruction under mild conditions. *Ultrasonics Sonochemistry, 72*, 105414. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105414

[389] Yan, W., Acharjee, T. C., Coronella, C. J., & Vásquez, V. R. (2009). Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Environmental Progress & Sustainable Energy, 28*(3), 435–440. https://doi.org/10.1002/ep.10385

[390] Yao, F., Shen, F., Wan, X., & Hu, C. (2020). High yield and high concentration glucose production from corncob residues after tetrahydrofuran + H_2O co-solvent pretreatment and followed by enzymatic hydrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 132*, 110107. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110107

[391] Yao, Y., Bergeron, A. D., & Davaritouchaee, M. (2018). Methane recovery from anaerobic digestion of urea-pretreated wheat straw. *Renewable Energy, 115*, 139–148. https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.08.038

[392] Yasim, N. S. E. M., & Buyong, F. F. (2023). Comparative of experimental and theoretical biochemical methane potential generated by municipal solid waste. *Environmental Advances, 11*(5), 100345. https://doi.org/10.1016/j.envadv.2023.100345

[393] Yi, T., Zhao, H., Mo, Q., Pan, D., Liu, Y., Huang, L., Xu, H., Hu, B., & Song, H. (2020). From cellulose to cellulose nanofibrils – A comprehensive review of the preparation and modification of cellulose nanofibrils. *Materials, 13*(22). https://doi.org/10.3390/ma13225062

[394] Yin, Y., & Wang, J. (2022). Production of biohydrogen. W: F. I. Gómez Castro & C. Gutiérrez-Antonio (ed.), *Biofuels and Biorefining* (s. 283–337). Amsterdam: Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824116-5.00002-7

[395] Yoshikawa, T., Yagi, T., Shinohara, S., Fukunaga, T., Nakasaka, Y., Tago, T., & Masuda, T. (2013). Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking. *Fuel Processing Technology, 108*, 69–75. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.05.003

[396] Yu, H. T., Chen, B. Y., & Li, B. Y. (2018). Efficient pretreatment of lignocellulosic biomass with high recovery of solid lignin and fermentable sugars using Fenton reaction in a mixed solvent. *Biotechnology for Biofuels, 11*(287). https://doi.org/10.1186/s13068-018-1288-4

[397] Yu, X., Gouyo, T., Grimi, N., Bals, O., & Vorobiev, E. (2016). Pulsed electric field pretreatment of rapeseed green biomass (stems) to enhance pressing and extractives recovery. *Bioresource Technology, 199*, 194–201. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.073

[398] Yuan, S., Jin, Z., Ali, A., Wang, C., & Liu, J. (2022). Caproic acid-producing bacteria in Chinese Baijiu brewing. *Frontiers in Microbiology, 13*, 883142. https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.883142

[399] Zahan, Z., Othman, M. Z., & Muster, T. H. (2018). Anaerobic digestion/co-digestion kinetic potentials of different agro-industrial wastes: A comparative batch study for C/N optimisation. *Waste Management, 71*, 663–674. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.014

[400] Zakaria, M. R., Fujimoto, S., Hirata, S., & Hassan, M. (2014). Ball milling pretreatment of oil palm biomass for enhancing enzymatic hydrolysis. *Applied Biochemistry and Biotechnology, 173*, 964, 1778–1789. https://doi.org/10.1007/s12010-014-0964-5

[401] Zamri, M. F. M. A., Hasmady, S., Akhiar, A., Ideris, F., Shamsuddin, A. H., Mofijur, M., Fattah, I. M. R., & Mahlia, T. M. I. (2021). A comprehensive review on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 137*, Article 110637. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110637

[402] Zdeb, M., Pawłowska, M., & Skóra, A. (2021). Influence of temperature and reaction time on the efficiency of alkaline pretreatment of hay biomass. *Journal of Ecological Engineering, 22*(2), 120–127. https://doi.org/10.12911/22998993/130882

[403] Zeng, Y., Himmel, M. E., & Ding, S.-Y. (2017). Visualizing chemical functionality in plant cell walls. *Biotechnology for Biofuels, 10* (1), 263. https://doi.org/10.1186/s13068-017-0953-3

[404] Zhang, C., Su, H., Baeyens, J., & Tan, T. (2014). Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 38*, 383–392. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.038

[405] Zhang, H., Zhang, R., Song, Y., Miu, X., Zhang, Q., Qu, J., & Sun, Y. (2023). Enhanced enzymatic saccharification and ethanol production of corn stover via pretreatment with urea and steam explosion. *Bioresource Technology*, 376, 128856. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128856

[406] Zhang, J., Feng, L., Wang, D., Zhang, R., Liu, G., & Cheng, G. (2014). Thermogravimetric analysis of lignocellulosic biomass with ionic liquid pretreatment. *Bioresource Technology, 153*, 379–382. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.004

[407] Zhang, J., Zhang, W., Cai, Z., Zhang, J., Guan, D., Ji, D., & Gao, W. (2022). Effect of ammonia fiber expansion combined with NaOH pretreatment on the resource efficiency of herbaceous and woody lignocellulosic biomass. *ACS Omega, 7*(22), 18761–18769. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01302

[408] Zhang, L., Li, F., Kuroki, A., Loh, K.-C., Wang, C.-H., Dai, Y., & Tong, Y. W. (2020). Methane yield enhancement of mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of algal biomass and food waste using algal biochar: Semi-continuous operation and microbial community analysis. *Bioresource Technology, 302*, 122892. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122892

[409] Zhang, Y., Xiao, W., Ji, G., Gao, C., Chen, X., Cao, Y., & Han, L. (2017). Effects of multiscale-mechanical grinding process on physicochemical properties of black tea particles and their water extracts. *Food and Bioproducts Processing, 105*, 171–178. https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.05.002

[410] Zhao, C., Ding, W., Chen, F., Cheng, C., & Shao, Q. (2014). Effects of compositional changes of AFEX-treated and H-AFEX-treated corn stover on enzymatic digestibility. *Bioresource Technology, 155*, 34–40. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.091

[411] Zhao, C., Shao, Q., & Chundawat, S. P. S. (2020). Recent advances on ammonia-based pretreatments of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology, 298*, 122446. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122446

[412] Zhen, G., Lu, X., Li, Y.-Y., & Zhao, Y. (2014). Combined electrical-alkali pretreatment to increase the anaerobic hydrolysis rate of waste activated sludge during anaerobic digestion. *Applied Energy, 128*, 93–102. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.062

[413] Zheng, G. X., Yin, T., Lu, Z. X., Boboua, S. Y. B., Li, J. C., & Zhou, W. L. (2020). Degradation of rice straw at low temperature using a novel microbial consortium LTF-27 with efficient ability. *Bioresource Technology, 304*, 123064. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123064

[414] Zheng, M., Xu, J., Xu, X., Tang, Z., Hou, Y., Li, X., Li, Q., Li, M., Wei, D., & Cao, Z. (2025). Medium-chain fatty acid production via microbial electrosynthesis: Mechanisms, progress, and prospects. *International Journal of Electrochemical Science, 20*(9)101091. https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2025.101091

[415] Zhou, Z., Ouyang, D., Liu, D., & Zhao, X. (2023). Oxidative pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis: Progress and challenges. *Bioresource Technology, 367*, 128208. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128208

[416] Zhu, X., Luo, Z., & Zhu, X. (2021). Novel insights into the enrichment of phenols from walnut shell pyrolysis loop: Torrefaction coupled fractional condensation. *Waste Management, 131*, 462–470. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.07.007

[417] Zhu, Y., Wang, L., & Chen, H. (2024). The rolling-disc milling texture-sorting of raw straw facilitates the reduction of steam explosion intensity. *Biomass and Bioenergy, 189*, 107361. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107361

[418] Zhuang, X., Wang, W., Yu, Q., Qi, W., Wang, Q., Tan, X., Zhou, G., & Yuan, Z. (2016). Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products. *Bioresource Technology, 199*, 68–75. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.051

[419] Ziegler-Devin, I., Chrusciel, L., & Brosse, N. (2021). Steam explosion pretreatment of lignocellulosic biomass: A mini-review of theoretical and experimental approaches. *Frontiers in Chemistry, 9*, 705358. https://doi.org/10.3389/fchem.2021.705358

[420] Zielińska, M., Bułkowska, K., & Mikucka, W. (2021). Valorization of distillery stillage for bioenergy production: A review. *Energies, 14*(21), 7235. https://doi.org/10.3390/en14217235

[421] Zieliński, M., Dębowski, M., Kazimierowicz, J., Nowicka, A., & Dudek, M. (2024). Application of hydrodynamic cavitation in the disintegration of aerobic granular sludge – Evaluation of pretreatment time on biomass properties, anaerobic digestion efficiency and energy balance. *Energies, 17*(2), 335. https://doi.org/10.3390/en17020335

[422] Zieliński, M., Dębowski, M., Kisielewska, M., Nowicka, A., Rokicka, M., & Szwarc, K. (2019). Cavitation-based pretreatment strategies to enhance biogas production in a small-scale agricultural biogas plant. *Energy for Sustainable Development, 49*, 21–26. https://doi.org/10.1016/j.esd.2018.12.007

[423] Zieliński, M., Rusanowska, P., Krzywik, A., Dudek, M., Nowicka, A., & Dębowski, M. (2019). Application of hydrodynamic cavitation for improving methane fermentation of *Sida hermaphrodita* silage. *Energies, 12*(3), 526. https://doi.org/10.3390/en12030526

[424] Ziembowicz, S., & Kida, M. (2022). Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment: A critical review. *Chemosphere, 296*, 134041. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134041

[425] Zoghlami, A., & Paës, G. (2019). Lignocellulosic biomass: Understanding recalcitrance and predicting hydrolysis. *Frontiers in Chemistry, 7*, 874. https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00874

[426] Zou, S., Wang, X., Chen, Y., Wan, H., & Feng, Y.. (2016). Enhancement of biogas production in anaerobic co-digestion by ultrasonic retreatment. *Energy Conversion and Management, 112*, 226–235. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.12.087

[427] Zupanc, M., Brajer Humar, B., Dular, M., Gostiša, J., Hočevar, M., Kolbl Repinc, S., Krzyk, M., Novak, L., Ortar, J., Pandur, Ž., Stres, B., & Petkovšek, M. (2023). The use of hydrodynamic cavitation for waste-to-energy approach to enhance methane production from waste activated sludge. *Journal of Environmental Management, 347*, 119074. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119074